

05;12

## К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии

© А.И. Слущер,<sup>1</sup> Ю.И. Поликарпов,<sup>2</sup> К.В. Васильева<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Alexander.Slutsker@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 8 января 2002 г.)

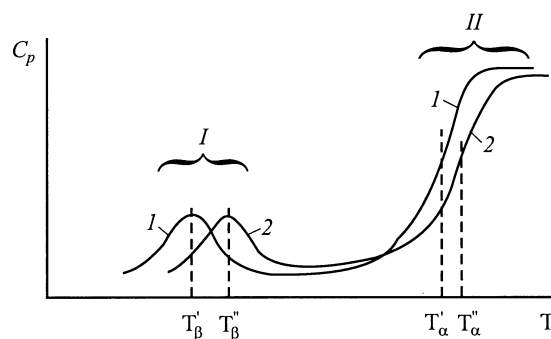
Обсуждаются вопросы определения энергии активации — величины барьера в элементарных актах релаксационных (флуктуационных) переходов в полимерах по температурно-скоростным зависимостям теплоемкости, измеряемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Подчеркивается необходимость учета возможного изменения барьера с температурой для корректного определения энергии активации. Указанием на температурное изменение барьера выступает отклонение предэкспоненты (в аррениуссовской форме температурно-скоростной зависимости) от теоретического значения. Приводятся экспериментальные данные и результаты их анализа, позволяющие получить реалистические значения энергии активации  $\alpha$ -релаксации в полимерах.

В полимерах, если идти от низких температур к высоким, происходит последовательное „размораживание“ различных форм молекулярной подвижности [1]. Среди ряда таких релаксационных переходов выделяют два основных и характерных для всех полимеров, называемых:  $\beta$ -переходы и  $\alpha$ -переходы [2,3].  $\beta$ -переходы — это движение отдельных сравнительно небольших участков цепных молекул. Эффективное развитие такой  $\beta$ -релаксации происходит при соответствующей температуре  $T_\beta$ .  $\alpha$ -переходы — это движение более крупных участков молекул-сегментов, кооперированное с движением сегментов соседних молекул. Наступление этих переходов характеризуется температурой  $T_\alpha$ , носящей название „температура стеклования (расстекловывания)“, поскольку именно в области  $T_\alpha$  происходит переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние [4]. Можно считать, что  $\beta$ -релаксация подготавливает  $\alpha$ -релаксацию [3]. И  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходы осуществляются локальными флуктуациями энергии, за счет которых преодолеваются барьеры в элементарных актах переходов:  $U_\beta$  и  $U_\alpha$ . Широко распространенная характеристика релаксационных процессов — энергия активации и есть величина этих барьеров. Знание энергии активации имеет важное физическое значение, поскольку позволяет строить модели элементарных актов процессов. Поэтому корректное определение энергии активации  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходов из экспериментальных данных является серьезной физической задачей.

Среди многих методов исследования релаксационных процессов (механическая, диэлектрическая, акустическая спектроскопия, дифрактометрия и др.) видное место занимает дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Весьма полное изложение результатов применения ДСК в исследованиях релаксационных процессов в полимерах содержится в монографии [3].

Получаемая методом ДСК информация о температурной зависимости теплоемкости объекта  $[C_p(T)]$  позволяет регистрировать релаксационные переходы и определять их характеристики. Так, включение с ростом температуры „замороженных“ до этого различных форм молекулярной подвижности в полимерах проявляется в виде немонотонностей зависимости  $C_p(T)$  (рис. 1).

Релаксационная природа и  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов ярко проявляется в том, что их положение по температуре зависит от скорости изменения температуры  $V_T = dT/dt$  — скорости сканирования. При увеличении  $V_T$  температуры  $T_\beta$  и  $T_\alpha$  возрастают (рис. 1) [3]. Именно из зависимостей  $T_\beta(V_T)$  и  $T_\alpha(V_T)$  извлекаются значения энергии активации переходов [3]. Распространенным является построение зависимостей в форме  $\ln V_T(1/T_\beta)$  и  $\ln V_T(1/T_\alpha)$ . Из наклонов этих зависимостей определяется величина  $U_f = -k(\Delta \ln V_T / \Delta(1/T_i))$ , которой часто присваивают название „энергии активации“ ( $k = 8.6 \cdot 10^{-5}$  eV/K — постоянная Больцмана).



**Рис. 1.** Схема температурной зависимости теплоемкости полимеров. I — область  $\beta$ -релаксации, II — область  $\alpha$ -релаксации. 1 — скорость сканирования  $V_1'$ , 2 — скорость сканирования  $V_2' > V_1'$ .

Ввиду того что при измерениях диапазон изменения  $V_T$ , как правило, невелик (около одного десятичного порядка), то зависимости  $\ln V_T(1/T_i)$  оказываются близкими к линейным, что выдвигается аргументов в пользу применимости данного способа определения энергии активации.

В то же время получаемые таким способом значения „энергии активации“  $\alpha$ -релаксации оказываются нереалистично высокими (по сравнению с энергетическими характеристиками межмолекулярного взаимодействия), достигая значений 3–5 eV и даже выше [3]. Вопросы объяснения таких высоких значений  $U_f$  поставлены давно и были названы различные возможные причины [5,3]. Есть и представления о том, что получаемые из наклона  $\ln V_T(1/T_a)$  значения  $U_f$  не являются энергиями активации со смыслом барьера перехода в элементарном акте  $\alpha$ -релаксации, тогда  $U_f$  предлагается называть „кажущейся“ энергией активации. Естественно, выдвигается вопрос об определении действительной энергии активации процесса расстекловывания полимера из данных ДСК.

В настоящей работе рассматривается возможная причина нереалистично высоких значений  $U_f$  и обосновывается способ анализа зависимости  $\ln V_T(1/T_a)$ , ведущий к получению реалистических значений энергии активации — барьера перехода.

## Физическое обоснование

В теоретической работе [6] установлена связь температуры перехода  $T_i$  со скоростью (постоянной) подъема температуры  $V_T$

$$V_T \left( \frac{d\tau}{dT} \right)_{T_i} = -1, \quad (1)$$

где  $\tau$  — время релаксации — среднее время ожидания перехода в элементарном акте процесса.

Переходы осуществляются за счет локальных флуктуаций энергии при том условии, что энергия флуктуации  $E_{fl} \geq U$ , где  $U$  — барьер перехода. Среднее время ожидания локальной (на одном атоме или на сравнительно небольшой группе атомов) флуктуации энергии  $E_{fl}$  в зависимости от температуры описывается фундаментальным выражением [7]

$$\tau_{fl} \cong \tau_0 \exp \frac{E_{fl}}{kT},$$

где  $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$  s — период колебания атомов в конденсированных телах.

Эта зависимость для флуктуаций энергии нашла прямое подтверждение методом компьютерного моделирования динамики атомов в твердых телах [8]. Показана острая локализация флуктуаций во времени ( $\sim \tau_0$ ) и в пространстве (область атомных размеров) [9]. Тогда для  $\tau$  получаем

$$\tau \cong \tau_{fl} \cong \tau_0 \exp \frac{U}{kT}. \quad (2)$$

Выражение (2) в сочетании с (1) позволяет установить связь между значениями температуры перехо-

да ( $T_i$ ), барьера перехода ( $U_i$ ) и скорости изменения температуры ( $V_T$ ) в методе ДСК.

1) Рассмотрим вначале случай, когда барьер перехода не меняется с температурой, т.е.  $U = \text{const}$ . Тогда

$$\left( \frac{d\tau}{dT} \right)_{T_i} = -\frac{\tau_0 U_i}{kT_i^2} \exp \left( \frac{U_i}{kT_i} \right). \quad (3)$$

Подставляя (3) в (1) и логарифмируя, получаем

$$\ln V_T = \ln \left( \frac{kT_i^2}{\tau_0 U_i} \right) - \frac{U_i}{k} \frac{1}{T_i}. \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части (4) в силу его логарифмичности слабо зависит от изменения входящих в него величин. Тем более что реальные изменения  $T_i$  при применяемом варьировании скорости сканирования  $V_T$  составляют всего несколько градусов (при характерных значениях  $T_i \cong 300 - 400$  K) [3]. Реальные значения барьеров  $U_i$  лежат в области 1 eV [1,3]. Тогда, принимая  $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$  s,  $U_i \cong 0.5 - 1.0$  eV,  $T_i \cong 300 - 400$  K и обозначив  $kT_i^2/\tau_0 U_i = V_0$ , получаем

$$V_0 \cong 10^{13} - 10^{14} \frac{\text{K}}{\text{s}}, \quad (5)$$

т.е. из (1) и (3)

$$V_T \cong V_0 \exp \left( -\frac{U_i}{kT_i} \right). \quad (6)$$

Таким образом, в соответствии с (4) и (5) график зависимости  $\ln V_T(1/T_i)$  должен представлять прямую линию, экстраполирующуюся при  $1/T_i = 0$  к значению  $\ln V_0 \cong 30 - 32$  или  $\lg V_0 \cong 13 - 14$  ( $V_0$  — в K/s) (рис. 2, линия I). Наклон этой зависимости

$$\frac{\Delta \ln V_T}{\Delta \left( \frac{1}{T_i} \right)} = -\frac{U_i}{k}$$

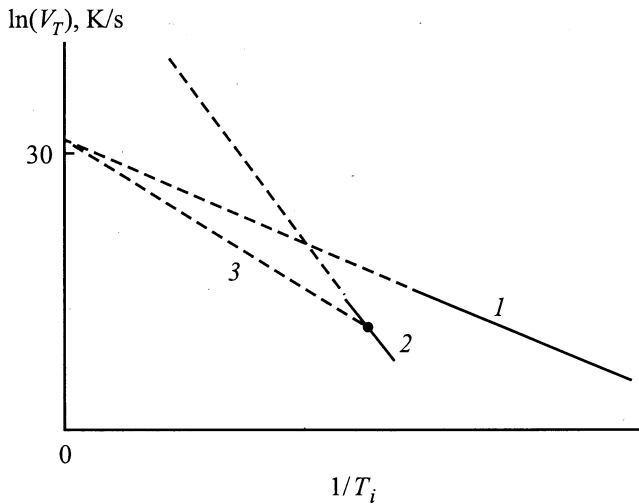
ведет к определению величины энергии активации — барьера перехода  $U_i$ .

Подчеркнем, что для обоснованного приписывания наклону  $\ln V_T(1/T)$  смысла энергии активации недостаточно только выполнения линейности зависимости  $\ln V_T(1/T_i)$  (линейность или квазилинейность, как правило, имеет место ввиду отмеченного малого интервала  $\Delta \ln V_T$  и  $\Delta(1/T_i)$ ), но требуется и вполне определенное (с логарифмической точностью, разумеется) экстраполяционное (к  $1/T_i = 0$ ) значение  $V_0 \cong 10^{13} - 10^{14}$  K/s. Выполнение этого условия может служить критерием правильности определения энергии активации, а отступление от теоретически обоснованного значения  $V_0$  (и при линейности участка измеренной зависимости  $V_T(1/T_i)$ ) указывает на усложнение задачи определения энергии активации.

2) Обратимся к случаю зависимости барьера от температуры, т.е.  $U = U(T) \neq \text{const}$ . В этом случае

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U(T)}{kT}.$$

Обоснованность такой записи  $\tau(T)$  при  $U(T) \neq \text{const}$  с сохранением значения  $\tau_0$  отмечается в [5,10].



**Рис. 2.** Схема зависимостей  $\ln V_T(1/T_i)$ . 1 — барьер  $U = \text{const}$ , 2 — барьер  $U(T) \neq \text{const}$ .

Учитывая названную выше слабую зависимость предэкспоненты  $V_0$  в (6) от входящих в нее величин, выражение для  $V_T$  при  $U(T) \neq \text{const}$  представим в виде

$$V_T \cong V_0 \exp\left(-\frac{U_i(T)}{kT_i}\right), \quad (7)$$

т.е. сохраним  $V_0$  постоянным и имеющим прежнее значение  $\sim 10^{13} - 10^{14}$  К/с. Тогда наклон зависимости  $\ln V_T(1/T_i)$  будет иметь вид

$$\frac{d \ln V_T}{d\left(\frac{1}{T_i}\right)} = -\frac{U_i(T_i)}{k} + \frac{T_i}{k} \left(\frac{dU_i(T)}{dT}\right)_{T_i}, \quad (8)$$

т.е. в этом случае наклон  $\ln V_T(1/T_i)$  определяется не только величиной барьера  $U_i$ , но и производной величины барьера по температуре. На это важное обстоятельство обращалось внимание в [5].

Если производная

$$U'_i(T_i) = \left(\frac{dU_i(T)}{dT}\right)_{T_i}$$

имеет отрицательный знак (т.е. уменьшение величины барьера с температурой), что характерно для полимеров [11], то наклон  $\ln V_T(1/T_i)$  будет превышать величину  $(U_i/k)$ . Естественно, значение „энергии активации“, вычисляемое из этого наклона, не будет отвечать величине барьера, а будет превышать его. Схема квазилинейного участка  $\ln V_T(1/T_i)$ , в этом случае показана на рис. 2 (линия 2).

Линейная экстраполяция зависимости  $\ln V_T(1/T_i)$  к  $1/T_i = 0$  приведет к значению

$$\ln V_{0f} = \ln V_0 + \frac{U'_i(T_i)}{k}, \quad (9)$$

т.е. к большему, чем  $V_0$ , значению.

Таким образом, если из экспериментальных данных следует, что экстраполяционное значение  $\ln V_{0f}$  суще-

ственно выше, чем  $\ln V_0 \cong 30-32$  ( $V_0$  — в К/с), то можно заключить о влиянии изменения величины энергии активации с температурой. Из разности  $\ln V_{0f} - \ln V_0$  можно оценить величину температурной производной высоты барьера  $U'_i$  при температуре  $T_i$ .

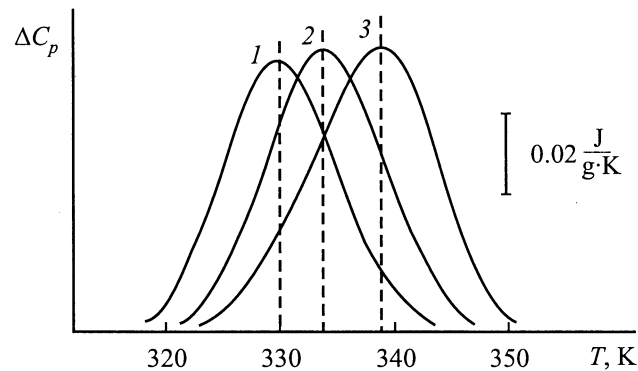
Саму величину энергии активации (величину барьера) следует, очевидно, определять в соответствии с (7)

$$U_i(T_i) = kT_i \ln \frac{V_0}{V_T(T_i)}. \quad (10)$$

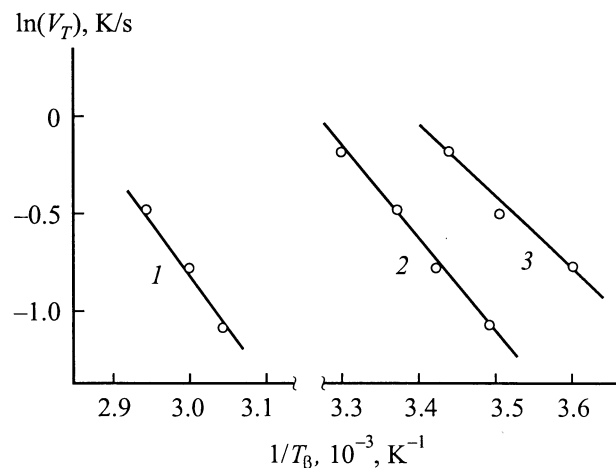
Это отвечает наклону прямой, проведенной из точки  $\ln V_T(1/T_i)$  к значению  $\ln V_0$  при  $1/T = 0$  (рис. 2, линия 3).

## Экспериментальная часть

Здесь используются экспериментальные данные по ДСК исследованиям полимеров, приведенные в [3]. Пример экспериментальных зависимостей  $C_p(T)$  при разных  $V_T$  для  $\beta$ -перехода показан на рис. 3. Максимумы  $C_p(T)$  отвечают температурам  $\beta$ -перехода  $T_\beta$ .



**Рис. 3.** Полистирол.  $\beta$ -релаксация при разных скоростях сканирования [3].  $V_T$ , К/с: 1 — 0.083, 2 — 0.166, 3 — 0.333.



**Рис. 4.** Связь температуры  $\beta$ -переходов со скоростью сканирования. 1 — полистирол (по данным рис. 3), 2 — изопробилбензол [3], 3 — полидиметилсилоксан [3].

Полимер	$U_\beta$ , eV	$U_\alpha(T_\alpha)$ , eV	$U_f(T_\alpha)$ , eV	$U'_\alpha(T_\alpha)$ , eV/K
Полистирол	1.1			
Изопропил-бензол	0.95			
Полидиметил-силоксан	0.7			
Полиметилметакрилат	0.9	1.2	5.8	$-1.3 \cdot 10^{-2}$
Поливинилхлорид	0.7	1.1	6.0	$-1.4 \cdot 10^{-2}$
Поливинилацетат	0.6	1.0	4.0	$-0.9 \cdot 10^{-2}$

Из данных рис. 3 находится зависимость  $\lg V_T(1/T_\beta)$ , показанная на рис. 4 (зависимость 1). На этом же рисунке приведены данные по зависимости  $\lg V_T(1/T_\beta)$  для  $\beta$ -переходов у других полимеров.

Важно подчеркнуть, что приведенные близкие к линейным участки  $\lg V_T(1/T_\beta)$  экстраполируются при  $1/T_\beta = 0$  к значениям в районе  $\sim 13 - 16$ , т.е. удовлетворительно согласуются с теоретическим значением  $\lg V_0 \cong 13 - 14$  ( $V_0 \cong 10^{13} - 10^{14}$  K/s).

Таким образом, зависимость температуры  $\beta$ -перехода  $T_\beta$  от скорости сканирования  $V_T$  отвечает выражениям (4) и (6). Наклоны  $\lg V_T(1/T_\beta)$  в этих случаях дают значения энергии активации  $\beta$ -переходов — значения барьеров в элементарных актах  $U_\beta$ . Эти значения приведены в таблице. Как видно из таблицы, а также из работы [3], значения  $U_\beta$  лежат в районе 0.5–1 eV, что разумно соответствует движениям небольших участков цепных молекул.

Важно подчеркнуть, что уже в элементарном акте  $\beta$ -перехода участвует порядка 10 или более атомов. Поэтому выполнение для  $\beta$ -перехода теоретической зависимости (6), отвечающей выражению (2), означает, что элементарный акт при  $\beta$ -переходе осуществляется за счет одной флуктуации энергии, вызвавшей изменение в группе атомов — участников  $\beta$ -перехода. Энтропийный фактор здесь заметной роли не играет, поскольку значение предэкспоненты в (6) близко к фундаментальной характеристике  $\tau_0 = 10^{-13}$  s.

Обратимся к данным по  $\alpha$ -переходам. Пример зависимости  $C_p(T)$  при разных скоростях сканирования в области  $\alpha$ -перехода (расстекловывания) для типичного аморфного полимера — полиметилметакрилата (ПММА) приведен на рис. 5. За температуру  $\alpha$ -переходов  $T_\alpha$  принимаем положение середины высоты ступени  $C_p(T)$  [3]. Из рис. 5 находим зависимость  $\lg V_T(1/T_\alpha)$ , которая показана на рис. 6 (зависимость 1). На этом же рисунке приведены данные по зависимости  $\lg V_T(1/T_\alpha)$  для  $\alpha$ -переходов у других полимеров.

Зависимости  $\lg V_T(1/T_\alpha)$  на рис. 6 имеют схожие черты с зависимостями на рис. 4 для  $\beta$ -переходов:

квазилинейность большей части каждой зависимости. В то же время можно отметить ощутимое отклонение от линейности (зависимость 1 и 2 на рис. 6), что является характерным для  $\alpha$ -релаксации и резко проявляется при расширении диапазона температуры (см. ниже).

Наклоны зависимостей  $\lg V_T(1/T_\alpha)$  значительно (в несколько раз) больше, чем для  $\beta$ -переходов. Но главное заключается в том, что линейная экстраполяция зависимостей  $\lg V_T(1/T_\alpha)$  к  $1/T = 0$  приводит к значениям  $\sim 60 - 70$ , т.е. существенно большим, чем  $\lg V_0 \cong 13 - 14$ . Такое сильное отклонение экстраполяционных значений  $\lg V_T(1/T_\alpha)$  от теоретического значения  $V_0$  позволяет заключить, что в этом случае величина

$$U_f = -k \frac{\Delta \ln V_T}{\Delta(1/T_\alpha)}$$

не отвечает понятию энергии активации  $\alpha$ -перехода, а, очевидно, существенно превышает действительное значение энергии активации этого перехода  $U_\alpha$ .

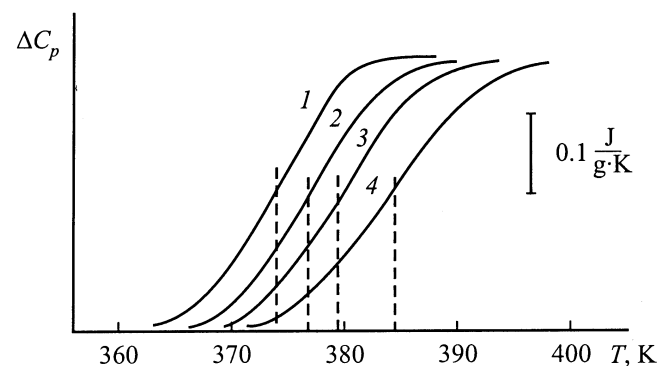


Рис. 5. Полиметилметакрилат.  $\alpha$ -релаксация при разных скоростях сканирования [3].  $V_T$ , K/s: 1 — 0.042, 2 — 0.166, 3 — 0.333, 4 — 0.666.

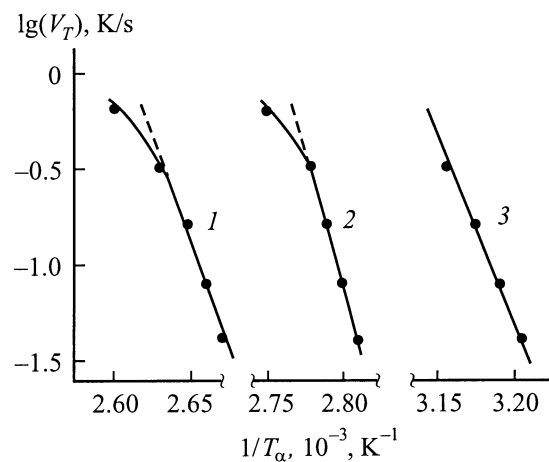


Рис. 6. Связь температуры  $\alpha$ -переходов со скоростью сканирования. 1 — полиметилметакрилат (по данным рис. 5). 2 — поливинилхлорид [3]. 3 — поливинилацетат [3].

В соответствии с (7) и (10) значение  $U_\alpha$  находим по выражению

$$U_\alpha(T_\alpha) = kT_\alpha [\ln V_0 - \ln V_T(T_\alpha)]. \quad (11)$$

Возможность применения (11) к анализу  $\alpha$ -переходов обосновывается следующими соображениями. В элементарном акте  $\alpha$ -перехода, естественно, участвует большее число атомов, чем в  $\beta$ -переходе. Но уже и в  $\beta$ -переходе, как отмечалось выше, участвует значительное (порядка 10 и более) число атомов. Тем не менее, как следует из выполнения (6) для  $\beta$ -перехода, этот переход можно считать связанным с действием одной локальной флуктуации энергии  $E_{\text{fl}} \cong U_\beta$ . При увеличении же (реально — до нескольких раз) числа участников (атомов) в кооперативном  $\alpha$ -переходе представляется, что нет оснований для отказа от такого же „однофлуктуационного“ понимания элементарного акта  $\alpha$ -перехода. Поэтому и определение энергии активации — барьера  $\alpha$ -перехода есть основание выполнять, пользуясь выражением (11), а не по наклону  $\ln V_T(1/T_\alpha)$ , как это часто делают, не обращая внимания на значение предэкспоненты.

Для применения (11) к анализу экспериментальных данных ДСК следует взять одно из значений  $\lg V_T$  в измеренном интервале  $\lg V_T$  и соответствующее ему значение  $T_\alpha$  (например, в середине интервала  $\lg V_T$ ). Отметим, что выбор какой-либо другой точки в измеренном интервале  $\lg V_T$  заметного влияния на определение значения  $U_\alpha$  не окажет ввиду небольшой ширины интервала  $\lg V_T$  и  $1/T_\alpha$  (рис. 6).

Найденные таким образом значения  $U_\alpha$  приведены в таблице. Там же для сравнения приведены значения „барьеров  $U_f$ “, найденные по наклону  $\lg V_T(1/T_\alpha)$ .

Из таблицы видно, что значения  $U_\alpha$  заметно превышают  $U_f$ . Это представляется естественным, поскольку  $\alpha$ -переходы являются более крупномасштабными, чем  $\beta$ -переходы. В то же время  $U_\alpha$  меньше, и значительно, чем „ $U_f$ “.

Причиной превышения величины „ $U_f$ “ над значением действительной энергии активации  $U_\alpha$  может являться, как рассматривалось выше, изменение значения барьера  $\alpha$ -перехода с температурой, характеризующее температурной производной

$$U'_\alpha(T_\alpha) = \left( \frac{dU_\alpha}{dT} \right)_{T_\alpha}.$$

Тогда из (8) следует

$$„U_f“ (T_\alpha) = U_\alpha(T_\alpha) - T_\alpha \cdot U'_\alpha(T_\alpha). \quad (12)$$

Значения  $U'_\alpha(T_\alpha)$ , найденные из данных таблицы по выражению (12), также представлены в таблице. Приведенные значения  $U'_\alpha$  близки к данным по изменению барьеров с температурой в области расстекловывания, т.е.  $\alpha$ -релаксации, полученным методами диэлектрической и механической спектроскопии и методом измерения

вязкости [5,12]. Для этих методов в отличие от ДСК характерно достижение несравненно более широкого диапазона изменения скоростей ( $V$ ) и частот ( $\nu$ ): до 10–12 десятичных порядков. И тогда проявляется явная и достаточно сильная криволинейность зависимостей типа  $\lg V(1/T)$  или  $\lg \nu(1/T)$ , что является непосредственным свидетельством непостоянства барьеров  $\alpha$ -переходов по температуре. Подчеркнем, что для  $\beta$ -переходов и при столь же широких диапазонах  $V$  и  $\nu$  сохраняется линейность зависимостей  $\lg V(1/T)$  и  $\lg \nu(1/T)$  с экстраполяцией их при  $1/T = 0$  к теоретическим значениям [12].

Изменение же барьеров с температурой в области расстекловывания полимеров ( $\alpha$ -переходов) обосновывается интенсивной перестройкой и изменениями условий динамики (подвижности) молекул в этой области [4,11].

При использовании одного и того же выражения (10) для определения барьеров и  $\beta$ - и  $\alpha$ -перехода ( $U_\beta$  и  $U_\alpha$ ) получаем при одинаковой скорости сканирования  $V_T$  соотношения между  $U_\alpha$  и  $U_\beta$  в виде

$$U_\alpha(T_\alpha) = \left( \frac{T_\alpha}{T_\beta} \right)_{V_T} U_\beta. \quad (13)$$

Разумеется, отношение  $T_\alpha/T_\beta$  не остается постоянным при широком варьировании  $V_T$ . При обычных для ДСК экспериментов значениях  $V_T \approx (5 \cdot 10^{-2} - 1)$  К/с это отношение для многих полимеров лежит в районе 1.5 [3]. При росте  $V_T$   $T_\alpha/T_\beta \rightarrow 1$ , а при снижении  $V_T$   $T_\alpha/T_\beta \rightarrow \infty$ . Подобные заключения о соотношении температур  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов и соответственно о соотношении барьеров этих переходов следуют из данных других методов, охватывающих широкий диапазон скоростей и частот [3].

Таким образом, для обычной в ДСК экспериментах скорости сканирования  $V_T$  разница в энергиях активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов ( $\sim 1.5$ ) не столь велика, как при сравнении  $U_\beta$  с величиной „ $U_f$ “, определяемой прямо из наклона  $\lg V_T(1/T_\alpha)$ . Для многих полимеров отношение „ $U_f$ “/ $U_\beta \cong 4 - 5$  [3]. Представляется, что выводы, которые делаются при трактовке „ $U_f$ “ как действительной энергии активации — барьера перехода, не являются строгими, поскольку действительной энергией активации  $\alpha$ -перехода есть основания считать другую, меньшую величину.

В то же время предположения о температурной зависимости барьера  $\alpha$ -релаксации и возможности метода ДСК выяснять эту зависимость (определяя температурную производную барьера) ведут к интересной детализации молекулярной динамики полимеров в области их расстекловывания.

Итогом же данного обсуждения является подчеркивание необходимости учитывать значение предэкспоненциального фактора при анализе температурно-скоростных зависимостей в методе ДСК для корректного определения энергии активации релаксационных переходов в полимерах.

## Список литературы

- [1] *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
- [2] *Переходы и релаксационные явления в полимерах* / Под ред. Р. Бойера. М.: Мир, 1968. 384 с.
- [3] *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
- [4] *Бартенев Г.М., Никольский В.Г.* Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 489–498.
- [5] *Кобеко П.П.* Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
- [6] *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б.* // ЖТФ. 1956. Т. 26. Вып. 10. С. 2204–2222.
- [7] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
- [8] *Слуцкер А.И., Михайлин А.И., Слуцкер И.А.* // УФН. 1994. Т. 164. № 4. С. 357–366.
- [9] *Слуцкер А.И., Михайлин А.И., Слуцкер И.А.* // Сб. ст. Вопросы теоретической физики. СПб.: ПИЯФ, 1994. С. 42–69.
- [10] *Лазуркин Ю.С.* Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 62–70.
- [11] *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963. 288 с.
- [12] *Веселовский П.Ф., Слуцкер А.И.* // ЖТФ. 1955. Т. 25. Вып. 7. С. 1204–1208.