ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 2 (1997) с. 217–224

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 2 (1997) p. 217–224

СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АНАГАРМОНІЙНІ ЕФЕКТИ В ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ КОМПОЗИЦІЯХ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЕМ

М. Бордюк, С. Іваніщук, Б. Колупаєв
Рівненський державний педагогічний інститут, Україна, UA–266000, Рівне, вул. Остафова, 31

(Отримано 15 листопада 1995)

На підставі рівняння Ґрюнайзена отримані співвідношення для визначення гармонійної та ангармонійної констант пружності структурних елементів макромолекул ПВХ та його композицій. Їхні величини порівняно з відповідними значеннями, отриманими на основі розгляду моделі макромолекули як лінійного ланцюга. Розв'язок секулярного рівняння дав змогу обчислити квазіпружні константи і частоту коливань структурних елементів полімерних ситем. Порівняння значень квазіпружних констант, отриманих на підставі таких підходів свідчить, що вони є величнами одного порядку.

Комплексне дослідження об'ємних, теплофізичних і акустичних властивостей гетерогенних систем дало змогу визначити параметр Ґрюнайзена і відносне видовження, що відповідає границі вимушеної еластичності композицій. Використання потенціялу Леннард–Джонса дало змогу визначити енергію взаємодії структурних елементів і жортскість макромолекул та їхніх утворень.

З урахуванням того, що полімер–полімерну систему можна розглядати як трикомпонентну, де окремою компонентою є граничний шар, розраховано в'язкопружні та акустичні властивості цього шару. Крім того, визначена енергія взаємодії структурних елементів макромолекул полімерів, яка є в граничному шарі. Показано, що параметр Ґрюнайзена, структурні характеристики, жорсткість макромолекул граничного шару відрізняється від відповідних характеристик полімерної матриці.

Ключові слова: гармонійна та ангармонійна константи пружності, параметр Ґрюнайзена, жорсткість макромолекули, енергія взаємодії структурних елементів, граничний шар.

PACS number(s): 61.41.+e

ВСТУП

Визначення стуктурних характеристик аморфних полімерів і композицій на їхній основі, а також вивчення структурних утворень у них прямими експериментальними методами має певні труднощі [1]. Тому в більшості випадків для вивчення структури, дослідження питань про самовільні необоротні процеси розповсюдження енергії коливальними рухами їхньої структурної організації, а також визначення властивостей на основі аналізу зміни енергетичного спектра взаємодії структурних елементів композицій застосовують акустичні методи [2–4]. Особливо перспективними є дослідження в області ультразвукових частот з використанням хвиль малих амплітуд [5], які дають змогу визначити комплекс в'язкопружних властивостей композицій з урахуванням кінетики і динаміки руху елементів структури композицій.

Уведення в полімерну матрицю високодисперсних наповнювачів приводить до зміни цілого комплексу фізико–хемічних властивостей полімерних систем [6, 7]. Однак у гетерогенних системах для визначення структурних характеристик потрібно враховувати наявність граничного шару (ГШ) на межі поділу фаз полімер–наповнювач. Такий підхід потребує розгляду полімерної композиції як трьох чи навіть чотирьохелементної. Це, крім суто математичних труднощів, ускладнене ще й тим, що властивості ГШ неоднорідні, функціональний взаємозв'язок між ним і матрицею, а також хемічною природою, дисперсністю і концентрацією наповнювача ще до кінця не з'ясовані. Тому ми на основі модельного підходу і акустичних методів дослідили структурні характеристики гетерогенних полімерних систем і ГШ.

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Об'єктами дослідження ми вибрали композиції на основі полівінілхлориду (ПВХ) з молекулярною масою $1,4 \cdot 10^5$ і константою Фікінтчера 65, отриманого суспензійною полімеризацією і очищеного переосадженням з розчину. Наповнювачами ПВХ використовували полівінілбутираль (ПВБ) марки ПШ. Висококодисперсний наповнювач вводили в полімерну матрицю прямим змішуванням. У цьому випадку методом гарячого пресування в $T-p$ режимі отримували зразки для досліджень [7]. Якість зразків контролювали за допомогою металографічного мікроскопа й ультразвукового дефектоскопа. Концентраційну залежність густини ρ і питомої теплоємності C_p визначали згідно з [8].

Для дослідження акустичних властивостей ПВХ-композицій використовували ультразвукову установку, яка працює в імпульсному режимі на частоті

0.4 МГц за принципом диференціяльного випромінювання в поєднанні з методом обертаючої пластини під час повздовжньої і зсувних деформацій.

У цьому випадку швидкість поширення повздовжньої хвилі в композиціях розраховували за співвідношенням

$$v_1 = \frac{v_p d}{d \pm \Delta\tau v_p}, \tag{1.1}$$

а швидкість розповсюдження поперечної хвилі —

$$v_t = \frac{v_p d^2}{(d + (\Delta\tau v_p)^2 - 2d\Delta\tau v_p \cos\alpha)^{1/2}}, \tag{1.2}$$

де d — товщина зразка; v_p — швидкість ультразвуку в досліджуваній рідині при температурі дослідження; $\Delta\tau$ — час, за який ультразвуковий сигнал проходить через досліджуваний зразок; α — кут повороту зразка. Похибки вимірювання в'язкопружних властивостей становлять $\varepsilon_{v_1} = 0.5\%$; $\varepsilon_{v_t} = 1.5\%$.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження в'язкопружних властивостей композиції ПВХ–ПВБ засвідчило, що внаслідок введення наповнювача 6% і 23% суттєво змінюється швидкість повздовжньої v_1 і поперечної v_t хвиль. В області концентрацій наповнювача 12% значення v_1 перевищує відповідні значення швидкості повздовжньої хвилі для вихідного ПВХ, а значення v_t близькі до значень швидкості зсуву вихідного полімера і наповнювача (ПВБ) (табл. 1). Такий характер зміни v_1 і v_t від об'ємного вмісту наповнювача (ϕ) свідчить про наявність структурних змін і міжмолекулярних взаємодій у композиціях.

Для визначення структурних параметрів композицій будемо моделювати полімерний ланцюг у вигляді елемента моделі Кірквуда–Райзмана [9], вважаючи, що структурні елементи (атомні групи) — макромолекули — зв'язані один з одним квазіпружною силою з силовою гармонійною константою f. З підвищенням температури чи під дією силових полів, крім гармонійних ефектів, слід врахувати й анагармонійну складову потенціяльної енергії взаємодії між ними. Будемо вважати, що анагармонізм структурного елемента описується однією силовою константою q третього порядку. Для визначення f і q скористаємося рівнянням Ґрюнайзена [10]:

$$\gamma_L = \frac{\alpha K}{\rho C_\nu}, \tag{2.1}$$

де α — коефіцієнт об'ємного теплового розширення; ρ — густина; C_ν — питома теплоємність; K — динамічний модуль об'ємного стиску.

Оскільки під час поширення повздовжньої хвилі в тілах, поперечні розміри яких більші, ніж довжина повздовжньої хвилі, пружні властивості середовища визначаються ефективним модулем повздовжньої деформації:

$$K = E + \frac{4}{3}\mu, \tag{2.2}$$

де μ — динамічний модуль зсуву. Зі співвідношення (2.2) випливає, що

$$E = K - \frac{4}{3}\mu. \tag{2.3}$$

Враховуючи, що $E = \rho\nu_l^2$, а $\mu = \rho v_t^2$, отримаємо

$$K = \frac{4}{3}\rho(0.75 v_1^2 - v_t^2). \tag{2.4}$$

ϕ, %	v_1, м/с	v_t, м/с	f, Н/м	f^*, Н/м	γ_L	ε_B	$q\cdot10^{-11}$, Н/м^2	$U_n\cdot10^{22}$, Дж	σ
0	2400	1120	7.55	4.84	5.5	0.09	2.70	6.40	1.292
6	2285	990	7.36	4.27	6.5	0.08	3.12	-3.52	1.348
12	2460	1030	8.50	4.64	5.9	0.08	3.26	2.80	1.344
23	2090	990	5.49	3.06	6.1	0.08	2.17	0.52	1.306
32	2320	950	7.21	3.50	6.0	0.08	2.81	1.48	1.313
100	2360	1060	5.07	4.80	5.2	0.10	1.71	6.36	1.278

Таблиця 1. Структурні й енергетичні характеристики елементів композиції ПВХ–ПВБ.

Коефіцієнт об'ємного теплового розширення визначимо на підставі того, що функція $\xi(x)$ (імовірність відхилення структурного елемента від положення рівноваги) змінюється згідно з розподілом Больцмана [11]:

$$\xi(x) = A \exp\left(-\frac{U_n}{kT}\right) \tag{2.5}$$

$$\simeq A \exp(-fx^2/2kT)\left(1 + \frac{qx^3}{3kT}\right).$$

Тоді середнє відхилення його від положення рівноваги

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x\xi(x)dx. \tag{2.6}$$

Сталу A в розподілі Больцмана визначимо з умови нормування функції $\xi(x)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x\xi(x)dx = 1, \text{ звідки } A = \sqrt{\frac{f}{2\pi kT}}.$$

Значення функції розподілу буде таким:

$$\xi(x)dx \simeq \sqrt{\frac{f}{2\pi kT}} \exp(-fx^2/2kT)\left(I + \frac{qx^3}{3kT}\right). \tag{2.7}$$

Звідси отримаємо, що

$$\bar{x} = \frac{qkT}{f^2}, \tag{2.8}$$

де k — стала Больцмана.

Значення $\bar{x}$ дає змогу визначити коефіцієнт лінійного теплового розширення α_t композиції:

$$\alpha_t = \frac{\bar{x}}{aT} = \frac{qk}{af^2}, \tag{2.9}$$

де a — рівноважна відстань між структурними елементами макромолекули.

Дослідимо стан ізотропності композиції ПВХ–ПВБ. Для цього скористаємося моделлю, запропонованою автором [12, 13], згідно з якою центри включень полімерної матриці, розміщені у вузлах кубічної ґратки, мають однакові розміри, а грані та ребра паралельні до її осей. Такі композиції у випадку ізотропних фаз описуються кубічними тензорами модулів пружності, які визначаються трьома незалежними параметрами — модулем Юнга E, коефіцієнтом Пуассона ν і модулем зсуву μ, значення яких обчислимо за Фойгтом [14]:

$$E^V = E\left(1 - \left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)\left[\frac{2E\left(1 - \left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right) + 3\mu\left(4 - 3\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}{E\left(6 - 5\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)\left(1 - \left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right) - \mu\left(4 - 3\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}\right], \tag{2.10}$$

$$\nu^V = \frac{5\left(4 - 7\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2 + 3\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^4\right)E}{E\left(6 - 11\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2 + 5\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^4\right) - \mu\left(4 - 3\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)} - 1, \tag{2.11}$$

$$\mu^V = \frac{1}{5\left(4 - 3\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}\left[2\left(1 - \left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)E + 3\mu\left(4 - 3\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)\right] \tag{2.12}$$

і за Рейссом:

$$E^R = \frac{5E\mu\left(1 - \left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}{\mu\left(1 - 2\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right) + E\left(1 - \left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}, \tag{2.13}$$

$$\nu^R = \frac{2\left(3-\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)\mu + E\left(1-\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}{2\left[\left(1-\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)\mu + E\left(1-\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)\right]}, \tag{2.14}$$

$$\mu^R = \frac{5E\mu\left(1-\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}{2\left(4-3\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)\mu + 3E\left(1-\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^2\right)}. \tag{2.15}$$

У цьому випадку характерно, що система буде ізотропною, якщо параметри E, μ і ν, які визначають її пружні властивості, пов'язані між собою співвідношення

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}. \tag{2.16}$$

Аналіз функціональних залежностей $\mu(\phi)$, $\frac{E}{2(1+\nu)}(\phi)$, $\mu^V(\phi)$ та $\mu^R(\phi)$ композицій ПВХ–ПБВ в області концентрацій 0–32% свідчить, що вони є ізотропними.

З урахуванням цього визначимо коефіцієнт об'ємного теплового розширення:

$$a \simeq 3a_t = \frac{3qk}{af^2}. \tag{2.17}$$

Для визначення C_V розіб'ємо функцію густини спектрального розподілу структурних елементів макромолекули композицій на дві складові [15]:

$$\rho(\omega) = \rho_1(\omega) + 2\rho_t(\omega), \tag{2.18}$$

де $\rho_1(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_1^3}\omega^2$ і $\rho_t(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_t^3}\omega^2$. Тоді

$$C_V = NkD\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right) + 2NkD\left(\frac{\Theta_D^t}{T}\right), \tag{2.19}$$

де $D\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right)$, $D\left(\frac{\Theta_D^t}{T}\right)$ — функції Дебая; $\Theta_D^1 = \hbar(6\pi^2 N)^{1/3} v_1/(kV^{1/3})$, $\Theta_D^t = \hbar(6\pi^2 N)^{1/3} v_t/(kV^{1/3})$, які визначали з аналізу концентраційної залежності швидкості поширення повздовжньої і поперечної хвиль у середовищі.

З урахуванням співвідношень (2.4), (2.17) і (2.19) бачимо, що (2.1) має вигляд

$$\gamma_L = \frac{4qk(0.75v_1^2 - v_t^2)}{af^2\left(NkD\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right) + 2NkD\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right)\right)}. \tag{2.20}$$

Оскільки, з іншого боку, параметр Ґрюнайзена можна визначити як $\gamma_L = qa/f$, то зі співвідношення (2.20) отримаємо, що силова гармонійна константа

$$f = \frac{4k(0.75v_1^2 - v_t^2)}{a^2\left(NkD\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right) + 2NkD\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right)\right)}. \tag{2.21}$$

Аналіз останнього співвідношення свідчить, що структурний параметр f визначається значеннями v_1 і v_t і рівноважною відстанню між структурними елементами за ланцюгом головних валентностей макромолекули. З урахуванням того, що значення a для скелетних атомів C–C дорівнює 1.54 Å, визначали f. Аналіз концентраційної залежності $f(\phi)$ свідчить, що максимальне значення силової гармонійної константи характерне для композицій, що містять 12% ПВБ. Слід зазначити, що для таких концентрацій наповнювача f перевищує відповідні значення вихідного ПВХ. В усій розглянутій області концетрацій наповнювача f системи ПВХ–ПВБ перевищує відповідні значення для наповнювача ПВБ.

З метою порівняння отриманих значень f згідно з (2.21), розглянемо, з урахуванням структурних особливостей ПВХ, складну ґратку, що утворюється лінійним ланцюгом типу $ABAB$..., в якому почергово розміщені два елементи з різними масами M_A і M_B. У цьому випадку будемо вважати, що проста лінійна ґратка типу A утворюється з груп CH_2 ($M_A = 28.285\ldots 10^{-27}$ кг). Вважаючи, що ґратки типу A і B пов'язані одна з одною квазіпружною силою з константою пружності f^*, а довжина елементарної комірки $d = a$, то розв'язок секулярного рівняння типу

$$\left|\frac{M}{(M_A M_B)^{1/2}}\Phi_{A,B} - M\omega^2\delta_{A,B}\right| = 0, \tag{2.22}$$

де $\Phi_{A,B}$ — потенціял взаємодії між A- і B-ґратками, має розв'язок для повздовжніх коливань:

$$\omega(k) = \left[\frac{f^*}{M_A M_B}\left[M_A + M_B \right.\right. \quad (2.23)$$

$$\left.\left. \pm \left(M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos(dk)\right)^{1/2}\right]\right]^{1/2}.$$

Будемо вважати, що $\omega_{max}(k) = \omega_D^1$, ω_D^1 — характеристична частота коливань. Її значення обчислимо, знаючи v_1. Згідно з [16]

$$\omega_D^l = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} v_l. \quad (2.24)$$

Тоді квазіпружна силова константа

$$f^* = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \frac{M_A M_B}{2(M_A + M_B)} v_l^2. \quad (2.25)$$

Аналіз отриманих результатів розрахунків f^* і порівняння їх з відповідними значеннями f, отриманими згідно з (2.20), свідчать, що вони близькі між собою, а концентраційні залежності $f^*(\phi)$ і $f(\phi)$ ідентичні. Отже, в полімерних композиціях на основі ПВХ, наповненого ПВБ, для визначення структурних параметрів можна використовувати як рівняння Ґрюнайзена, так і моделювання макромолекули у вигляді лінійного ланцюга з почерговим розміщенням ґраток типу A і B.

Визначення силової константи третього порядку q потребує розрахунків значень параметрів Ґрюнайзена. З цією метою використовували температурну залежність v_1, v_t і ρ для заданих композицій. Згідно з [17,18] параметр Ґрюнайзена

$$\gamma_L = -\frac{d\ln\bar{v}}{d\ln(1/\rho)} + 0.5, \quad (2.26)$$

де середня швидкість фононів $\bar{v}$ згідно з кінетичною теорією [19]:

$$\bar{v} = 3\sqrt{\frac{3v_1^3 v_t^3}{v_t^3 + 2v_1^3}}. \quad (2.27)$$

Для концентраційної залежності $\gamma_L(\phi)$ характерна наявність максимуму при $\phi = 6\%$. Це свідчить, що при заданій концентрації наповнювача в композиціях ПВХ–ПВБ помітними стають і ангармонійні ефекти. Слід зазначити, що в області концентрацій наповнювача 12–32% параметр Ґрюнайзена майже не змінюється за значенням (див. табл. 1). Значення параметра Ґрюнайзена дають змогу визначити відносну деформацію ε_B, що відповідає межі вимушеної еластичності [20] системи:

$$\varepsilon_B = \frac{1}{2\gamma_L}. \quad (2.28)$$

Як випливає з даних, наведених у табл. 1, найбільше значення межі вимушеної еластичності відповідає наповнювачу ПВБ. В усій області концентрацій наповнювача значення ε_B композицій практично не змінюється. Зауважимо, що значення ε_B для ПВХ і ПВБ, отримані на основі співвідношення (2.28), узгоджуються з відповідними експериментальними даними [21, 22].

Знаючи значення γ_L і f, обчислимо ангармонійну силову константу третього порядку

$$q = \frac{\gamma_L f}{a} \quad (2.29)$$

і відповідні значення потенціяльної енергії взаємодії у випадку С–С зв'язку за ланцюгом головних валентностей

$$U_n = \frac{fx^2}{2} - \frac{qx^3}{3}. \quad (2.30)$$

Аналіз співвідношення (2.30) свідчить, що U_n є функцією відхилення структурних елементів від положення рівноваги. Для оцінки U_n будемо вважати, що $x = x_{max}$. Визначаючи максимальне відхилення структурних елементів від положення рівноваги, будемо вважати, що потенціял взаємодії $\phi(r)$ між ними дорівнює потенціялу Леннард–Джонса [23]:

$$\phi(r) = D\left[\left(\frac{a}{r}\right)^{m_1} - \left(\frac{a}{r}\right)^{m_2}\right], \quad (2.31)$$

де D, a, m_1, m_2 — сталі, причому $m_1 > m_2$ і $r = a$ при $\phi(r) = 0$. Тоді сила, з якою структурний елемент макромолекули діє на віддалений від нього на відстань r інший елемент,

$$F(r) = -\frac{\partial\phi(r)}{\partial r} \quad (2.32)$$

$$= \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{N}{2}\sum_{r_1=0}^{r_1=\infty} 4D\left[\left(\frac{a}{r}\right)^{m_1} - \left(\frac{a}{r}\right)^{m_2}\right]\right),$$

де приймемо $m_1 = 12$; $m_2 = 6$, N — кількість структурних елементів, розміщених на відстані r від даного. Для розрахунків x_{max} обчислимо максимальне значення сили, використовуючи умови екстремуму:

$$\frac{\partial F(r)}{\partial r} = 12ND\left(-26\frac{a^{12}}{r^{14}} + 7\frac{a^6}{r^8}\right) = 0. \quad (2.33)$$

Якщо позначити відстань між структурними елементами при $F(r) = F_{max}$ через $r_{max'}$, то тоді $r_{max} = 1.245\ a$ і відповідно $x_{max} = 0.245\ a$.

Аналіз обчислених значень потенціяльної енергії взаємодії при $x = x_{max}$ свідчить, що вона є функцією концетрації наповнювача. Причому найбільші значення U_n характерні для вихідного ПВХ і ПВБ. В області концентрацій наповнювача 6% ПВБ значення U_n від'ємні, звідси випливає, що основний внесок в енергію взаємодії структурних елементів робить ангармонійна складова. Максимальне значення U_n відповідає 12% ПВБ. Такий характер залежності величини U_n від ϕ свідчить про те, що в процесі формування композицій відбуваються структуроутворення у вигляді ГШ, властивості яких впливають на властивості системи в цілому. Крім того, введення наповнювача приводить і до зміни жорсткості макромолекул. Будемо характеризувати жорсткість макромолекули коефіцієнтом σ. У співвідношенні (2.31) сталу величину D записано у вигляді $D = 4\phi_\sigma$, де ϕ_0 — мінімальне значення енергії взаємодії структурних елементів. Тоді

$$\phi(r) = 4\phi_0\sigma\left[\frac{a^{12}}{r^{12}} - 7\frac{a^6}{r^6}\right]. \qquad (2.34)$$

Якщо потенціяльну енергію взаємодії записати у вигляді ряду

$$\phi(r) = -\phi_0 + \frac{1}{2}fx^2 - \frac{1}{3}qx^3 + ... \qquad (2.35)$$

і обмежитися першими трьома членами, то отримаємо, що

$$\sigma = \frac{-\phi_0 + \frac{1}{2}fx^2 - \frac{1}{3}qx^3}{4\phi_0\left[\frac{a^{12}}{r^{12}} - 7\frac{a^6}{r^6}\right]} = \frac{-\frac{1}{4} + \frac{fx^2}{8\phi_0} - \frac{qx^3}{12\phi_0}}{\frac{a^{12}}{r^{12}} - 7\frac{a^6}{r^6}}. \qquad (2.36)$$

При $r = r_{max}$ співвідношення (2.36) має вигляд

$$\sigma \simeq 1.276 - 0.638\frac{fx^2}{\phi_0} + 0.425\frac{qx^3}{\phi_0}. \qquad (2.37)$$

Враховуючи, що когезія визначає існування речовини в конденсованому стані і зумовлена міжатомною і міжмолекулярною взаємодією різних видів, визначимо величину ϕ_0 так [24]:

$$\phi_0 = \frac{E_{\text{ког}}}{N_A}. \qquad (2.38)$$

Аналіз отриманих значень для композицій ПВХ–ПВБ свідчить, що максимальне значення коефіцієнта жорсткості макромолекул характерне для 6–12% наповнювача, в області концентрацій 23–32% значення σ зменшується. Мінімальні значення σ характерні для наповнювача ПВБ.

З метою оцінки внеску ГШ у властивості композицій визначимо його структурні характеристики. Враховуючи, що ГШ компонентів системи неоднорідний за складом і не має чітких меж, будемо визначати його ефективні параметри. В праці [25] показано, що в полімерних композиціях типу полімер–полімер внаслідок міжфазових явищ деяка частина макромолекул вилучається з кооперативного процесу склування. Частки таких молекул $\phi_{\text{гр.ш}}$, а відповідно, і концентрацію структурних елементів у граничному шарі можна визначити зі співвідношення [26]:

$$\phi_{\text{гр.ш}} = 1 - \frac{\Delta C_{\text{рн}}}{\Delta C_{\text{р}}}. \qquad (2.39)$$

Значення густини структурних елементів ПВХ і ПВБ, що є в ГШ, обчислені в [27]. Використавши модельні уявлення , запропоновані в працях [28–30], визначимо ефективні модулі повздовжньої $E_{\text{г.ш}}$ і поперечної $\mu_{\text{г.ш}}$ деформацій ГШ. Модуль системи полімер–граничний шар–полімер

$$E = \frac{E_{\text{г.ш}}E_{\text{н}}E_{\text{п}}}{E_{\text{г.ш}}E_{\text{н}}\phi_{\text{п}} + E_{\text{г.ш}}E_{\text{п}}\phi_{\text{н}} + E_{\text{п}}E_{\text{н}}\phi_{\text{г.ш}}}, \qquad (2.40)$$

де $E(\mu)$, $E_{\text{н}}(\mu_{\text{н}})$, $E_{\text{п}}(\mu_{\text{п}})$, $E_{\text{г.ш}}(\mu_{\text{г.ш}})$ — ефективні модулі пружності композиції, наповнювача, матриці і ГШ відповідно; $\phi_{\text{н}}$, $\phi_{\text{п}}$, $\phi_{\text{г.ш}}$ — об'ємні концентрації наповнювача, полімерного в'яжучого і ГШ.

Значення ефективних модулів пружності ГШ дають змогу обчислити швидкість поширення повздовжніх і поперечних хвиль у ПВХ і ПВБ, які є в ньому, згідно зі співвідношенням

$$v_{1_{\text{г.ш}}} = \sqrt{\frac{E_{\text{г.ш}}}{\rho_{\text{г.ш}}}}; \quad v_{t_{\text{г.ш}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{г.ш}}}{\rho_{\text{г.ш}}}}. \qquad (2.41)$$

Відповідно значення $v_{1_{\text{г.ш}}}$ і $v_{t_{\text{г.ш}}}$ дають змогу визначити його характеристичні температури. На підставі значень Θ_D^1 і Θ_D^t для ГШ і враховуючи, що він є окремою компонентою системи полімер–полімер, обчислимо ефективне значення його питомої теплоємності. Для граничного шару

$$\mathrm{C}_{v_{\text{г.ш}}} = N_1kD_1\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right) + 2N_1kD_1\left(\frac{\Theta_D^t}{T}\right)$$
$$+N_2kD_2\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right) + 2N_2kD_2\left(\frac{\Theta_D^t}{T}\right), \qquad (2.42)$$

де N_1 і N_2 — відповідно кількість структурних елементів ПВХ і ПВБ в ГШ; $D_1\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right)$; $D_2\left(\frac{\Theta_D^1}{T}\right)$; $D_1\left(\frac{\Theta_D^t}{T}\right)$; $D_2\left(\frac{\Theta_D^t}{T}\right)$ — функції Дебая для ПВХ і ПВБ, що є в ГШ.

Відповідні значення $v_{1_{\text{г.ш}}}$, $v_{t_{\text{г.ш}}}$ та $\mathrm{C}_{v_{\text{г.ш}}}$ дають змогу визначити структурні й енергетичні характеристики структурних елементів ПВХ і ПВБ, які містяться у ГШ. Аналіз отриманих результатів (табл. 2, 3) свідчить, що силова гармонійна константа f для структурних елементів ПВХ, що є в ГШ, дещо нижча, ніж відповідні значення f систем ПВХ–ПВБ. Для структурних елементів ПВБ, що є в ГШ, f має значення вищі не тільки від відповідних значень f для структурних елементів ПВХ у ГШ, але й для системи. Отже, для структурних елементів ПВБ, що є в ГШ, більшою мірою виявляються гармонійні ефекти, ніж для структурних елементів ПВХ. Це знаходить підтвердження під час аналізу концентраційної залежності γ_L ГШ. Слід зазначити, що для макромолекул ПВХ, що перебувають у граничному шарі, значення γ_L практично не змінюється, за винятком 6% ПВБ. Для макромолекул ПВБ, що є в ГШ, в усьому діапазоні концентрацій наповнювача параметр Ґрюнайзена близький до вихідного ПВХ і ПВБ. В усій області концентрацій наповнювача відносне видовження, що відповідає межі вимушеної еластичності ГШ, практично не залежить від концентрації наповнювача і близьке до відповідних значень ε_B композиції ПВХ–ПВБ.

Більш складний характер має концентраційна залежність U_n для ГШ. Наприклад, для структурних елементів ПВХ в ГШ в усій області концентрацій наповнювача основний внесок робить ангармонійна складова. Особливо помітний він в області $\phi = 6\%$ ПВБ. Для структурних елементів ПВБ, що містяться в ГШ, основний внесок робить гармонійна складова і в області концентрацій наповнювача 12% U_n досягає максимального значення. Це зумовлено тим, що в процесі формування ГШ більш інтенсивно в його область переходять макромолекули ПВХ, аніж макромолекули наповнювача (див. табл. 2, 3). Крім того, та частина ГШ, в якій є макромолекули ПВХ, більш розрихлена порівняно з матрицею ПВХ. У цьому випадку та частина ГШ, в якій є макромолекули ПВБ, більш ущільнюється. Це приводить до того, що під час прикладання до системи силового поля (напружень зсуву) найбільш інтенсивно будуть кінетично виявляти себе ті області ГШ, де містяться макромолекули ПВХ.

Отже, комплексне дослідження акустичних, структурних і енергетичних характеристик композицій ПВХ–ПВБ дає змогу стверджувати, що у формуванні комплексу властивостей полімер–полімерних систем суттєву роль відіграє граничний шар, який виникає на межі поділу фаз.

ϕ, %	$\phi_{\text{г.ш}}$, %	v_1, м/с	v_t, м/с	f, Н/м	f^*, Н/м	γ_L	ε_B	$q\cdot 10^{-11}$, Н/м^2	$U_n\cdot 10^{22}$, Дж	σ
6	20	2120	840	6.58	3.38	7.6	0.07	3.25	-12.36	1.371
12	27	2610	950	10.10	5.08	6.8	0.07	4.46	-8.40	1.374
23	52	1950	940	4.52	2.77	6.8	0.07	2.00	-3.84	1.320
32	68	2280	910	6.83	3.76	6.6	0.08	2.93	-3.96	1.335

Таблиця 2. Структурні й енергетичні характеристики елементів ПВХ у ГШ систем ПВХ–ПВБ.

ϕ, %	$\phi_{\text{г.ш}}$, %	v_1, м/с	v_t, м/с	f, Н/м	f^*, Н/м	γ_L	ε_B	$q\cdot 10^{-11}$, Н/м^2	$U_n\cdot 10^{22}$, Дж	σ
6	6	2390	950	8.39	2.46	5.4	0.09	2.94	8.32	1.289
12	9	2860	1040	12.10	3.63	5.2	0.10	4.09	15.00	1.281
23	12	2080	1000	5.13	1.94	5.4	0.09	1.80	5.04	1.284
32	18	2400	960	7.55	2.61	5.7	0.09	2.79	4.60	1.301

Таблиця 3. Структурні й енергетичні характеристики елементів ПВБ у ГШ систем ПВХ–ПВБ.

[1] Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель, *Физика полимеров* (Химия, Ленинград, 1990).
[2] B. S. Kolupaev, N.A.Bordyuk, O. M.Voloshin, Yu. S. Lipatov, J. Polym. Mater. **12**, 143 (1995).
[3] И. И. Перепечко, *Акустические методы исследования полимеров* (Химия, Москва, 1973).
[4] А. Б. Лебедев, ФТТ **35**, 2305 (1993).
[5] Б. С. Колупаев, *Физико–химия полимеров* (Вища школа, Львов, 1978).
[6] Ю. С. Липатов, *Физико–химические основы наполне-*

ния полимеров (Химия, Москва, 1991).
[7] Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Б. И. Муха, Н. А. Бордюк, Композицион. полимерн. материалы **23**, 20 (1984).
[8] Б. С. Колупаев, *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем* (Вища школа, Львов, 1980).
[9] Н. А. Бордюк, В. И. Никитчук, О. М. Волошин, Ю. С. Липатов, Б. С. Колупаев, ИФЖ **68**, 44(1995).
[10] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости* (Наука, Москва, 1987).
[11] М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (Наука, Москва, 1983).
[12] Z. Hashin, S. Shtrikman, J. Mech. Phys. **10**, 335 (1962).
[13] Y. Termonia, J. Mater. Sci. **22**, 1291 (1987).
[14] Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов, *Принципы создания композиционных полимерных материалов* (Химия, Москва, 1990).
[15] B. Wunderlich, H. Baur, *Heat capacities of linear high polymers* (Springer–Verlag, Berlin, 1970).
[16] Н. А. Бордюк, О. М. Волошин, Б. П. Демьянюк, Ю. С. Липатов, Б. С. Колупаев, Высокомолекулярные соединения А **32**, 1232 (1990).
[17] Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, S. Nagai, J. Polym. Sci. **7**, 201 (1969).
[18] M. G. Broadhurst, F. I. Mopsik, J. Appl. Phys. **52**, 3634 (1970).
[19] В. Л. Гуревич, *Кинетика фононных систем* (Наука, Москва, 1980).
[20] Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов, Высокомолекулярные соединения, В **32**, 869 (1990).
[21] А. А. Аскадский, *Деформация полимеров* (Химия, Москва, 1973).
[22] С. Б. Ратнер, В. П. Ярцев, *Физическая механика пластмасс* (Химия, Москва, 1992).
[23] Б. С. Колупаев, Ю. С. Ліпатов, В. І. Нікітчук, М. А. Бордюк, О. М. Волошин, Доп. АН України **12**, 130 (1993).
[24] Д. В. Ван Кревелен *Свойства и химическое строение полимеров* (Химия, Москва, 1976).
[25] Ю. С. Липатов, *Межфазные явления в полимерах* (Наукова думка, Киев, 1980).
[26] В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. В. Мозжухина, Высокомолекулярные соединения А **13**, 103 (1971).
[27] Ю. С. Липатов, Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Б. И. Муха, Высокомолекулярные соединения А **28**, 2038 (1986).
[28] Ю. С. Липатов, Высокомолекулярные соединения А **20**, 3 (1978).
[29] Г. В. Сагалаев, И. Д. Симонов–Емельянов, Л. И. Балбанов, Пластические массы **2**, 51 (1974).
[30] Б. С. Колупаев, Н. А. Бордюк, Высокомолекулярные соединения А **23**, 1499 (1981).

STUCTURAL CHARACTERISTICS AND ANHARMONIC EFFECTS IN POLYVINYLCHLORIDE COMPOSITIONS, MODIFIED WITH POLYVINYLBUTIRAL

N. Bordjuk, S. Ivanishchuk, B. Kolupaev
Rivne Pedagogical Institute, 31 Ostafova Str., Rivne, UA–266000, Ukraine

A correlation determining the harmonic and anharmonic constants of elasticity of PVC macromolecules and its compositions structural elements have been obtained on the basis of the Grunasene equation.

The comparison of their values with those received through considering the macromolecule model as a linear chain has been fulfilled. The solution of secular equation has made it possible to calculate the quasielastic constants and the oscillation frequency of polymeric systems structural elements. The comparison of the quasielastic constants values, received on the basis of such approaches shows them to be of the same order of magnitude. A comprehensive study of the volume, thermo–physical and acoustic properties of heterogeneous systems has allowed to determine the Grunasene parameter and relative extension, which corresponds to the limit of the composition forced elasticity. The use of Lennard–Johns potential has enabled us to determine the structural elements interaction energy and rigidity of macromolecules and their formations.

Taking into account that polymer–polymeric system can be considered as a three-component one, where the boundary layer is a separate component, the calculation of its viscoelastic and acoustic properties has been carried out. The interaction energy of macromolecules structural elements, which are in the boundary layer, has been defined. It was shown that the Grunasene parameter, structural characteristics, rigidity of macromolecules of the boundary layer are different from the corresponding characteristics of the polymer matrix.