

УДК 678.743.22.046.01
PACS number(s): 61.41+e

ВПЛИВ АНГАРМОНІЧНИХ ЕФЕКТІВ НА РЕЛАКСАЦІЮ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МАКРОМОЛЕКУЛ НАПОВНЕНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Т. Шевчук, М. Бордюк

*Рівненський державний гуманітарний університет кафедра фізики,
бул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна
e-mail: vmb_ps@ukr.net*

Вивчено вплив ангармонічних ефектів на релаксацію структурних елементів макромолекул лінійних аморфних полімерів та досліджено їх внесок у теплоємність гетерогенних полімерних систем. Зіставлено теоретичні розрахунки величини теплоємності з результатами експериментальних досліджень.

Ключові слова: теплоємність, параметр Грюнайзена, структурний елемент, макромолекула.

Кінетичні властивості полімерів і їхні системи визначають поведінку макромолекул у полях різної природи [1–4]. При цьому коливання ізольованої макромолекули зумовлені головно рухом її атомних груп, а міжмолекулярна взаємодія є слабким збуренням [5]. Розрахунки молекулярних коливань методами класичної механіки у гармонічному наближенні дають значення частот і зміщень атомів із положення рівноваги, які належно зіставляються з результатами квантово-механічного аналізу [6], що дає змогу використовувати прості наближення класичної механіки для розв'язання багатьох задач [7–9].

З метою опису нормальних мод використовують різні моделі [10]. Зазвичай атоми (атомні групи) подають як точкові маси, а сили, що діють між ними, замінюють зв'язками, що описуються законом Гука [11]. У першому наближенні вважають, що рух кожного структурного елемента є гармонічним [12].

Щоб відшукати рівняння руху структурних елементів макромолекул лінійних аморфних полімерів з урахуванням їх структурних особливостей, зазвичай, розглядають складну ґратку [13], утворену лінійним ланцюгом [14].

Однак реальні полімерні ланцюги складаються з великої кількості структурних елементів [14], мають кінцеву довжину [15], і їх коливальний спектр значно ускладнений. Тому в такому ланцюгу потрібно враховувати наявність між- та внутрішньомолекулярних взаємодій [16], які зумовлюють, передусім, гнучкість ланцюга і з урахуванням деформації валентних кутів [15].

Наша мета – з'ясувати вплив ангармонізму на релаксацію структурних елементів (атомних груп) макромолекул полівінілхлориду (ПВХ) у наповнених системах.

Як основний об'єкт досліджень було обрано лінійний гнучколанцюговий полімер вінілового ряду – полівінілхлорид. Важливо зазначити, що ПВХ як один із представників аморфних полімерів є багатотоннажним, володіє досить широким спектром змін структурної організації на різних рівнях. Досліджували ПВХ суспензійної полімеризації марки С-65 [17], очищений переосадженням із розчину, що дало змогу позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціатора, емульгаторів і захисних колоїдів.

Молекулярна маса переосадженого полімеру, визначена віскозиметрично в циклогексаноні на віскозиметрі Освальда–Уббелоді при 295 К і розрахована за емпіричним рівнянням Марка–Куна–Хувинка [18], становила $1,4 \cdot 10^5$.

Як наповнювач для отримання полімерного композиційного матеріалу, у якому б оптимально поєднувалися бажані властивості компонентів, використовувався фосфогіпс [19]. Фосфогіпс є багатотоннажним обтяжливим відходом виробництва екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК), яку отримують сіркокислотним розкладом природних фосфатів, головню апатитового концентрату і фосфоритів. Питома поверхня фосфогіпсу була визначена методом повітропроникності [19] і становить $380 \text{ кг}^{-1} \cdot \text{м}^2$.

Як наповнювачі ПВХ були використані дисперсні ФГ_{Pb} , ФГ_{Hg} та ФГ_{Bi} , отримані на базі фосфогіпсу. Для модифікації були обрані розчинні солі важких металів Pb, Hg, Bi, які утворюють найстійкіші хлоридні комплекси, константа нестійкості яких для PbCl^+ $2,3 \cdot 10^{-2}$, для BiCl^{2+} $3,6 \cdot 10^{-3}$, для HgCl^+ $5,4 \cdot 10^{-6}$.

Зразки для експериментальних досліджень готували методом механічного змішування ПВХ із мінеральними наповнювачами та з подальшим висушуванням у сушильній шафі і під вакуумом до сталої маси. Кількість уведеного наповнювача контролювали ваговим методом. Композиції готували в Т-р режимі у вигляді пластин завтовшки 5 і діаметром 25 мм.

Зразки нагрівали до температури 403 К і під тиском 10 МПа охолоджували до 293 К. Швидкість охолодження зразків становила 3 К/хв.

Дослідження механічних динамічних характеристик композицій пов'язане з вимірюванням швидкостей поширення поздовжньої (ϑ_1) та поперечної (ϑ_2) ультразвукових хвиль та відповідних коефіцієнтів їх затухання (α_1 , α_2).

Робота експериментальної ультразвукової установки, яка функціонує на частоті 0,4 Гц, ґрунтується на імпульсному методі з прохідним сигналом у поєднанні з методом обертової пластини [20].

Густина (ρ) ПКМ вимірювали ділатометричним методом, в основу якого покладено метод гідростатичного зважування (відносна похибка вимірювань густини $\epsilon_\rho=0,03\%$ при $\alpha=0,95$).

Для широкотемпературних вимірювань теплофізичних величин використали автоматичний комплекс на базі серійних установок типу "ИТ-С-400"(ГОСТ 8.001-71) та "ИТ-λ-400"(ГОСТ 8.001-80), в основу принципу роботи яких покладено метод монотонного нагрівання зразка, дав змогу дослідити температурні залежності питомої теплоємності (c_p) та теплопровідності (λ) композицій при контролі температури з точністю $\epsilon_T=0,1\%$. Похибка вимірювань c_p не перевищує 1%, λ – 3% при $\alpha=0,95$ у всьому робочому діапазоні температур.

Структурування систем досліджували з допомогою ІЧ-спектрів плівок за методом базової лінії на спектрометрі Spicord-85IR за зміною оптичної густини смуг 762; 785; 742 см^{-1} .

Дослідження залежності $C_p(T)$ ПКМ засвідчили, що для всіх композицій C_p зростає при збільшенні T у всьому діапазоні концентрацій наповнювачів ФГ, ФГ_{Hg}, ФГ_{Bi}, ФГ_{Pb} і графічно відображається ідентичними кривими. Для наповненого ПВХ значення C_p дещо нижчі, ніж для вихідного ПВХ при $T=const$. В області склоподібного стану простежене лінійне зростання C_p (рис. 1).

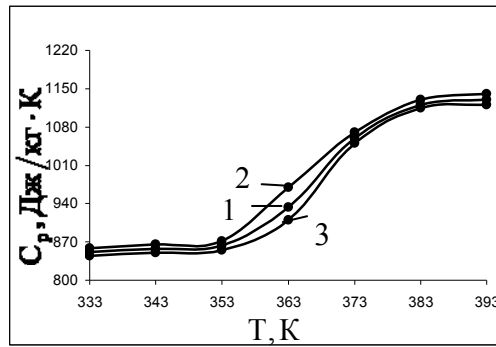


Рис. 1. Залежність C_p від T для систем: 1 – ПВХ+3,0 об.% ФГ_{Hg}; 2 – ПВХ+3,0 об.% ФГ_{Pb}; 3 – ПВХ+3,0 об.% ФГ_{Bi}

Для наповнених ПВХ-систем (табл. 1) простежено зменшення ΔC_p у разі α -переходу з підвищенням вмісту ФГ в системі, що свідчать про зменшення рухливості структурних елементів ПВХ за рахунок стеричних ефектів наповнення, а також інтенсивності зростання вільного об'єму композиту під час зростання вмісту та типу наповнювача.

Таблиця 1

Теплофізичні характеристики при α -переході системи ПВХ+ФГ

Φ , об.%	$\Phi_{гс}$, об.%	ΔC_p , Дж/(кг К)	$\Delta C_p / \Delta T$, Дж/(кг К ²)	T_{β} / T_{α}	$(A_3 - A_4)$, Дж/(кг К ²)	$(A_3 - A_4)$, Дж/(кг К ²)
0,1	18,7	344	11,5	0,88	1,51	1,27
0,3	19,6	340	9,5	0,88	1,51	1,39
1,0	27,2	308	8,8	0,89	1,50	1,35
3,0	32,4	286	7,5	0,92	1,51	1,43
5,0	43,5	239	9,6	0,93	1,51	1,34
20,0	51,1	207	20,7	0,93	1,50	0,94
ПВХ	–	389	22,1	0,85	1,70	1,53

Зокрема, у випадку композицій ПВХ+ФГ, ПВХ+ФГ_{Pb}, ПВХ+ФГ_{Hg}, ПВХ+ФГ_{Bi} існує домінуюча взаємодія структурних елементів на межі поділу фаз ПВХ-ФГ_{Bi}, оскільки у разі підвищення температури важко реалізується необхідна сукупність конформацій структурних елементів полімерної матриці, який дає вклад у зміну теплоємності. Характерно, що обмеження рухливості кінетичних елементів структури ПВХ настає в області понад 10 об.% ФГ_{Bi}, оскільки з'являються стеричні ускладнення для реалізації їх рухливості. Величина $\Delta C_p / \Delta T|_{\theta=const}$ у перехідній області ПВХ-композицій різко зростає, що дає змогу фіксувати температурний інтервал склування композицій. У високоеластичному стані

величина інкремента $\Delta C_p / \Delta T|_{p=\text{const}}$ менша, ніж у перехідній області. Зміну величини теплоємності під час переходу зі склоподібного стану у високоеластичний простежено не лише зі зростанням вмісту високодисперсних наповнювачів ФГ, ФГ_{Hg}, ФГ_{Bi}, ФГ_{Pb} в ПВХ-системах, але залежить і від фізико-хімічних властивостей їх поверхні.

Усе це підтверджує можливість широкого варіювання релаксаційного спектра гнучколанцюгових полімерів за допомогою наповнювачів високої дисперсності на основі мінерального наповнювача фосфогіпсу, модифікованого іонами солей важких металів Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} .

Подамо ПВХ $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n$ точковими масами у вигляді атомних груп CH_2 ($M_A=23,284969 \cdot 10^{-27}$ кг) і CHCl ($M_B=80,463721 \cdot 10^{-27}$ кг). Згідно з [21] ці атомні групи поєднані зв'язками, що характеризуються силовими константами f_1 і f_2 .



Рис. 2. Модель макромолекули ПВХ

Розглядаючи сили взаємодії між двома сусідніми атомними групами, отримаємо два рівняння руху для двох різних структурних елементів [14]:

$$F_{2n} = M_A \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} = -f_2 (x_{2n} - x_{2n-1}) + f_1 (x_{2n+1} - x_{2n}), \quad (1)$$

$$F_{2n+1} = M_B \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = -f_1 (x_{2n+1} - x_{2n}) + f_2 (x_{2n+2} - x_{2n+1}).$$

Розв'язок (1) шукаємо у вигляді [29]:

$$x_{2n} = A_1 e^{-2\pi i(\nu t - nkd)}, \quad (2)$$

$$x_{2n+1} = A_2 e^{-2\pi i(\nu t - (n+1/2)kd)}.$$

Оскільки при такому розгляді макромолекули атомні групи рівномірно розміщені у просторі, то $f_1 = f_2 = f$ і розв'язуючи секулярне рівняння для коливань атомних груп має дві частотні гілки дисперсійної кривої: оптичної та акустичної [14, 21].

Під час розгляду макромолекули у вигляді ланцюга кожний структурний елемент (атомну групу) характеризуватимемо двома ангармонічними константами силової взаємодії відповідного порядку. У випадку міжатомної взаємодії (за ланцюгом головних валентностей) це можуть бути сили константи третього, четвертого порядків, які, відповідно, позначатимемо q , h і тощо. Деформацію валентних кутів і міжмолекулярну взаємодію визначають ангармонічні сили константи q' , h' і тощо.

Розглянемо міжатомну взаємодію полімеру з активною поверхнею наповнювача.

Подамо взаємодію структурних елементів макромолекули у вигляді потенціалу Леннард-Джонса і проаналізуємо зміну x від 0 до $0,245 a$ [22].

На рис. 3 показано результати залежності величини циклічної частоти від зміщення структуроутворень кола головних валентностей макромолекул ПВХ.

Як бачимо з рисунка, під час реалізації С-С зв'язку за ланцюгом головних валентностей в усьому діапазоні зміни α частота коливань структурних елементів вища, ніж у випадку реалізації Н-Н зв'язку чи Н-Сl зв'язку. Особливо значні розбіжності простежено при значеннях $\alpha \rightarrow 0$ і $\alpha \rightarrow 0,245$.

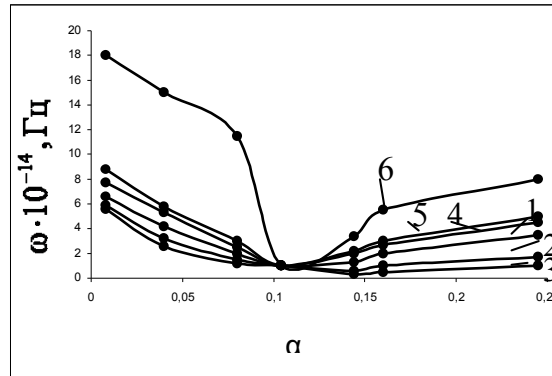


Рис. 3. Залежність ω від зміщення α структуроутворень кола головних валентностей ПВХ-систем:
 1 – С-С зв'язок; 2 – Н-Н зв'язок; 3 – Н-Сl зв'язок; 4 – Н-Vi в'язок; 5 – Сl-Vi зв'язок;
 6 – Н-F зв'язок

Таким чином, простежено вплив модифікованої поверхні наповнювача на частотний спектр структурних елементів кола головних валентностей макромолекул.

На рис. 3, 4 подано результати зміни величини частоти коливань структурних елементів макромолекул, які є на межі поділу фаз полімер-наповнювач у залежності від їх відхилення від положення рівноваги, при цьому енергія взаємодії становить

$$D_{H-Cl} \cong 87 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, D_{H-F} \cong 100 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, D_{H-Hg} \cong 56 \cdot 10^{-20} \text{ Дж},$$

$$D_{H-Vi} \cong 41,3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, D_{H-Pb} \cong 41,2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж},$$

а міжструктурні відстані у випадку реалізації зв'язків Me-Cl – 1,81 – 2,05 Å; H-Hg, H-Vi, H-Pb, відповідно, 1,74, 1,81, 1,84 Å, а для H-F зв'язку 1,34 Å [23, 24].

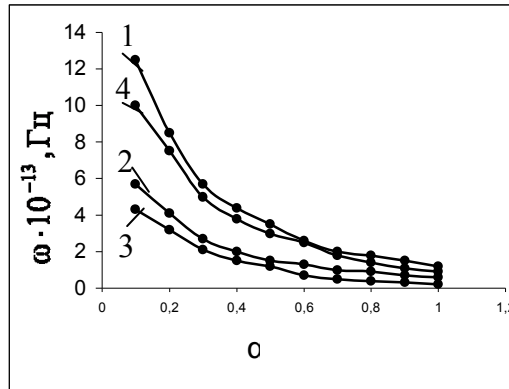


Рис. 4. Залежність ω від зміщення α структуроутворень бокових груп та під час реалізації С-С зв'язку кола головних валентностей ПВХ для потенціалу Морзе: 1 – С-С зв'язок; 2 – Н-Н зв'язок; 3 – Н-Сl зв'язок; 4 – Н-Br зв'язок

Ангармонізм теплових коливань квазіґратки, міжатомних (міжмолекулярних) зв'язків і нелінійність сил міжмолекулярної взаємодії оцінювали на основі параметра Грюнайзена. Термодинамічний параметр Грюнайзена γ_T відтворює ангармонічність, усереднену за всіма коливальними модами, а ґратковий γ_L відображає ангармонічність, усереднену за міжланцюговими коливальними модами [25].

Для визначення ґраткового параметра Грюнайзена використали два підходи. Згідно з першим підходом, запропонованим у роботах [26, 27], квазіґратковий параметр Грюнайзена визначили як:

$$\gamma_L = -\frac{d \ln \bar{v}}{d \ln V} + \frac{1}{2}, \quad (3)$$

де \bar{v} – середня швидкість фононів у системі; V – питомий об'єм.

Згідно з ідентичністю потенціалу міжатомної і міжмолекулярної взаємодії для гетерогенних полімерних систем коефіцієнт Пуассона пов'язаний із параметром Грюнайзена співвідношенням [25]:

$$\gamma_L = \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu}. \quad (4)$$

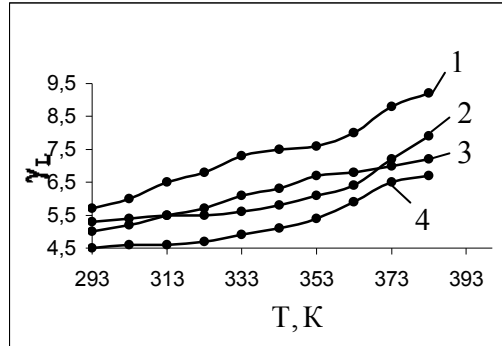


Рис. 5. Температурна залежність γ_L для систем: ПВХ (3, 4); ПВХ+3об.%ФГ (5, 6), (3, 5 – обчислені за співвідношенням (3))

Температурна залежність γ_L (рис. 5) для вихідного ПВХ, систем ПВХ+3 об.% ФГ характеризується незначним зростанням γ_L в області температур 293–343 К. Найсуттєвіші зміни ґраткового параметра Грюнайзена характерні для області температур 350–370 К. Саме в цій області температур для даних систем характерний перехід із склоподібного до високоеластичного стану. Зазначимо, що у розглянутому діапазоні зміни температури значення γ_L найменші для системи ПВХ+3 об.% ФГ. Зміна параметра γ_L в області температур склування зумовлена зростанням рухливості не лише бокових груп і послабленням міжмолекулярної ван-дер-ваальсівської взаємодії, а й втягненням у цей рух при $T=T_c$ сегментів макромолекул, тобто виявом сегментальної рухливості й посиленням ангармонічних ефектів.

Для визначення термодинамічного параметра Грюнайзена γ_T використаємо співвідношення [26]:

$$\gamma_T = \frac{\Delta\alpha \cdot K}{\rho \cdot c_v}, \quad (5)$$

де ρ – густина композиції, c_v – питома теплоємність, K – динамічний об'ємний модуль. Величину $\Delta\alpha$ у співвідношенні (5) трактують як температурний коефіцієнт об'ємного розширення. З іншого боку, для склоподібних систем $\Delta\alpha$ можна розглядати як коефіцієнт теплового розширення флуктуаційного вільного об'єму, який дорівнює різниці коефіцієнтів об'ємного температурного розширення вище і нижче температури склування ($\Delta\alpha = \alpha_c - \alpha$). При визначенні γ_T використовували температурну і концентраційну залежність величин, які входять у співвідношення (5).

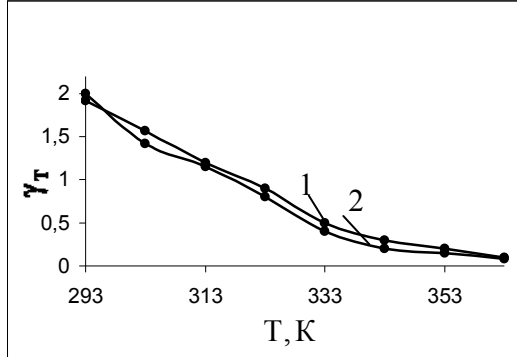


Рис. 6. Температурна залежність γ_T для систем: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+3 об. %ФГ

Значення параметра Грюнайзена дає змогу оцінити зміщення структурного елемента макромолекули, що відповідає максимуму сили притягання між структурними елементами. З виразу для відносного об'єму “дірки” [25]

$$\frac{V_h}{V} = \frac{\ln(1/f_c)}{3} \frac{1}{\gamma_L}, \quad (6)$$

де $f_c = 0,025$ – частка вільного флуктуаційного об'єму, а $V_h \sim x_{\max}^3$, $V \sim a^3$, одержимо

$$\left(\frac{x_{\max}}{a}\right)^3 = 1,23/\gamma_L. \quad (7)$$

Звідки

$$x_{\max} = \left(\frac{1,23}{\gamma_L}\right)^{1/3} \cdot a. \quad (8)$$

Знаючи значення γ_L і a , оцінимо максимальне зміщення структурних елементів ПВХ-систем. Якщо для вихідного ПВХ взяти $\gamma_L = 5,6$, а рівноважна відстань між структурними елементами за ланцюгом головних валентностей становить $1,54 \text{ \AA}$, то $x_{\max} = 0,924 \text{ \AA}$, а для систем ПВХ+3 об. % ФГ $x_{\max} = 0,955 \text{ \AA}$.

Розраховані значення x_{\max} , та зіставлення їх середньоквадратичним зміщенням, розрахованим на основі фононної теорії [25] свідчить, що потрібно враховувати структурний ангармонізм третього і четвертого порядків. Використовуючи параметри Грюнайзена, потенціали Леннард-Джонса і Морзе визначали квазіупружні й ангармонічні силові константи взаємодії структурних елементів [28].

$$f_{\text{заз.}} = \frac{4k(0,75v_i^2 - v_i^2)}{a^2 \cdot C_V} \cdot \frac{\gamma_L}{\gamma_T}, \quad (9)$$

$$\chi = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \cdot \frac{M}{16} v_i^2, \quad (10)$$

$$q = \frac{(m_1 + m_2 + 1) \cdot f}{6a}, \quad (11)$$

$$q' = \frac{(m_1 + m_2 - 2) \cdot \chi}{6a_1}, \quad (12)$$

$$h = \frac{(m_1 + m_2 + 1)^2 - 36(m_1 m_2 - 2)}{36a^2} \cdot f, \quad (13)$$

$$h^l = \frac{\gamma_L \cdot \chi}{3\alpha_1 \cdot a_1^2 \left[\gamma \cdot a_1 + \frac{(4e^{-2\gamma a_1} - e^{-\gamma a_1})}{(8e^{-2\gamma a_1} - e^{-\gamma a_1})} \right]}, \quad (14)$$

де m_1, m_2 – показники степеня в потенціалі Леннард–Джонса, $m_1=12, m_2=6$; a – рівноважна відстань під час внутрішньомолекулярної взаємодії; a_1 – рівноважна відстань під час реалізації міжмолекулярної взаємодії; γ – параметр потенціалу Морзе.

На основі значень γ_T, γ_L оцінимо величину теплоємності, яка зумовлена міжланцюговими взаємодіями [29]:

$$C_{inter} = \frac{\gamma_T}{\gamma_L} C_v. \quad (15)$$

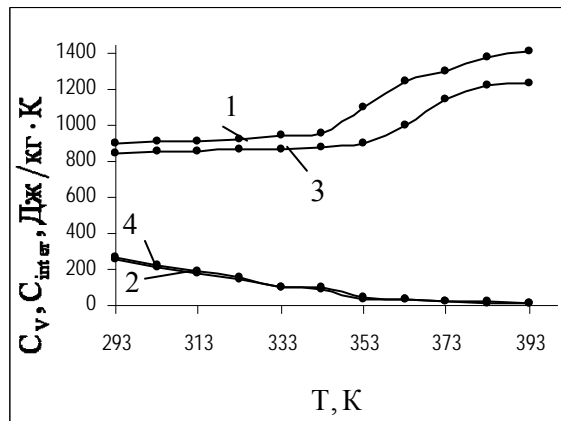


Рис. 7. Температурна залежність C_v (1, 3) і C_{inter} (2, 4) для систем ПВХ (1, 2) ПВХ+3,0 об.% ФГ (3, 4)

На підставі даних, поданих на рис. 7, в області температур 293–300 К теплоємність, зумовлена міжланцюговими коливаннями, становить 25–30% від загальної теплоємності C_v . Зі зростанням температури C_v зростає, а C_{inter} зменшується. Наприклад, в області температур 333–343 К вклад C_{inter} сягає 11% від C_v , а при $T=353$ К – 3–4%. Зменшення C_{inter} і збільшення C_v при рості T означає збільшення вкладу міжланцюгових мод за рахунок внутрішньоланцюгових і зниження вкладу низькочастотних мод.

Оскільки під час зростання температури простежено інтенсивний ангармонізм у коливальному русі структурних елементів, які зазнають неадитивної дії

наповнювача, оцінимо вплив цієї складової в C_V системи. Для цього на основі дослідження концентраційної і температурної залежності ν_1 , ν_2 визначимо обмежуючі частоти ω_D^1 , ω_D^2 і температури Дебая Θ_D^1 , Θ_D^2 [30].

У міру зміни концентрації мінерального наповнювача змінюються і значення ω_D^1 (Θ_D^1) і ω_D^2 (Θ_D^2). Так для системи ПВХ+ФГ в області концентрації наповнювача 0,1–10,0 об.% ФГ максимальне значення ω_D^1 спостерігається при $\varphi_n = 1,0$ об.% ФГ (табл. 2).

Таблиця 2

Концентраційна залежність характеристичного частотного спектра для ПВХ–систем наповнених мінеральних наповнювачів при $T = 293$ К

φ , об. %	Θ_D^1 , К	Θ_D^2 , К	Θ_{eff}^1 , К	$(\Theta_{eff}^1 - \Theta_D^1)$, К	φ , об. %	Θ_D^1 , К	Θ_D^2 , К	Θ_{eff}^1 , К	$(\Theta_{eff}^1 - \Theta_D^1)$, К
ПВХ + ФГ					ПВХ + ФГ _{Нг}				
0,1	165	75	163	-2	0,1	236	101	231	-5
0,5	168	72	166	-2	0,5	228	103	222	-6
1,0	168	76	166	-2	1,0	232	103	226	-6
2,0	167	76	166	-1	2,0	240	106	136	-4
3,0	162	78	161	-1	3,0	235	105	231	-4
5,0	163	78	162	-1	5,0	235	108	231	-4
10,0	165	84	163	-2	10,0	245	113	240	-5
20,0	182	107	181	-1	20,0	249	124	246	-3
ПВХ + ФГ _{рб}					ПВХ + ФГ _{Ві}				
0,1	245	104	240	-5	0,1	237	102	232	-5
0,5	229	100	223	-6	0,5	231	103	225	-6
1,0	231	100	225	-6	1,0	245	104	239	-6
2,0	241	102	237	-4	2,0	241	105	237	-4
3,0	235	104	231	-4	3,0	232	107	228	-4
5,0	243	106	239	-4	5,0	242	109	238	-4
10,0	243	113	239	-4	10,0	254	113	249	-5
20,0	271	127	268	-3	20,0	236	116	232	-4

Частота ω_D^2 збільшується в діапазоні концентрацій 2,0–20,0 об.% ФГ. Для систем, наповнених модифікованими формами фосфогіпсу, максимальне значення обмежувальної поздовжньої частоти характерне для області концентрацій 10–20 об.%, а залежність ω_D^1 від φ аналогічна до залежності системи ПВХ+ФГ. Співставлення характеристичних частот наповнених полімерних систем із відповідними частотами для вихідних полімерів ПВХ свідчить, що ω_D^1 , ω_D^2 вищі у гетерогенних полімерних системах (ПВХ+ФГ, ПВХ+ФГ_{рб}, ПВХ+ФГ_{Ві}, ПВХ+ФГ_{Нг}). Варто також зазначити, що модифікація поверхні ФГ солями важких металів приводить до зростання характеристичних частот і температур порівняно з системою ПВХ+ФГ.

Проведені розрахунки для вихідного ПВХ і ПВХ–систем (табл. 2, 3) свідчать, що у міру зростання температури ω_D^1 , ω_D^2 мають тенденцію до зменшення. При цьому характерно, що в усьому діапазоні температур $\omega_D^2 < \omega_D^1 < \omega_D^1$. Це означає, що ступенем вільності структурних елементів макромолекул лінійних полімерів

відповідає більший інтервал частот, ніж у теорії Дебая. Зменшення ω'_D у разі підвищення температури свідчить про зростання вияву ангармонічних ефектів і послаблення міжмолекулярної взаємодії між структурними елементами не лише макромолекул, але й на межі поділу фаз полімер-наповнювач.

Вплив ангармонічних ефектів можна оцінити, визначивши ефективну температуру Дебая Θ_{eff}^1 , використавши модель лінійного ланцюга. За відомими значеннями f, q, h відшукає [31]:

$$\Theta_{\text{eff}}^1 = \Theta_D^1 \left[1 - \frac{k\Theta_D^1}{8f^2} \left(\frac{q^2}{f} - h \right) \right]. \quad (16)$$

Розходження між Θ_{eff}^1 і Θ_D^1 для систем ПВХ+ФГ становить (1–3) К, для систем, наповнених модифікованими формами ФГ – (3–6) К. Зменшення значень Θ_{eff}^1 порівняно Θ_D^1 свідчить про те, що в області температур 273–303 К ангармонічні ефекти впливають на теплоємність гетерогенних систем.

Таблиця 3

Температурна залежність характеристичного частотного спектра для ПВХ – систем

T, К	Θ_D^1 , К	Θ_D^i , К	Θ_{eff}^1 , К	$(\Theta_{\text{eff}}^1 - \Theta_D^1)$, К	T, К	Θ_D^1 , К	Θ_D^i , К	Θ_{eff}^1 , К	$(\Theta_{\text{eff}}^1 - \Theta_D^1)$, К
ПВХ					ПВХ + 3,0 об.% ФГ				
293	162	73	160	-2	293	162	78	160	-2
303	155	72	153	-2	303	153	75	151	-2
313	147	71	144	-3	313	144	72	142	-2
323	141	67	139	-2	323	133	70	131	-2
333	134	64	131	-3	333	126	68	124	-2
343	131	63	129	-2	343	117	64	115	-2
353	122	59	119	-3	353	109	60	105	-4

Температурна залежність Θ_{eff}^1 засвідчує, що ріст T спричинює до зменшення ефективної температури Дебая. В усьому температурному діапазоні (273–343) К різниця $(\Theta_{\text{eff}}^1 - \Theta_D^1)$ становить як для вихідного ПВХ, так і системи ПВХ+3об.%ФГ 2 К, проте в області α -переходу ця різниця зростає до 4–5 К, що свідчить про посилення ангармонічних ефектів і зростання їх вкладу в теплоємність розглянутих систем.

Розрахунки C_V , проведені відповідно до співвідношення

$$C_V = \frac{3R}{\mu} + (A_3 - A_4) \cdot T, \quad (17)$$

свідчать, що в області температур 293–343 К залежність C_V від T можна екстраполювати як лінійну. Керуючись цим, на основі експериментальної залежності $C_V = f(T)/\mu$ знаходили значення $(A_3 - A_4)$. За результатами розрахунків у всьому діапазоні концентрацій наповнювача $(A_3 - A_4) > 0$, тобто $A_3 > A_4$. Наслідком такого співвідношення є те, що теплоємність полімерних систем вища за класичні значення Дюлонга і Пті. Аналіз отриманих значень

свідчить, що різниця $(A_3 - A_4)$ залежить від концентрації наповнювача в системі. Так, для вихідного ПВХ значення $(A_3 - A_4)$ максимальні, а в області концентрації наповнювача 0,1–0,5 об.% вони практично не змінюються і становить $1,51 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \times \text{K}^2}$. Мінімум такої різниці становить при концентрації наповнювача 1,0–2,0 об.% ФГ. Зміна концентрації від 5 до 20 об.% та вище призводить до незначного зменшення $(A_3 - A_4)$.

Такий характер залежності $(A_3 - A_4)$ від ϕ корелює з концентраційною залежністю температурного коефіцієнта об'ємного розширення $\Delta\beta$, для системи ПВХ+ФГ [32]. Це свідчить про те, що у разі теплового розширення полімерів відчувається вплив не лише енергетичного члена ряду Φ_3 , але й Φ_4 . Оскільки $(A_3 - A_4) > 0$, то основний вклад у теплоємність у цю область температур вносить член Φ_3 , а вплив члена Φ_4 здійснюється лише у випадку прикладання до тіла зовнішніх сил.

Використання моделі макромолекули у вигляді лінійного ланцюга і врахування того, що A_3 є функцією $\frac{qx^3}{3}$, а $A_4 = \frac{hx^4}{4}$, дає можливість визначити різницю цих величин як:

$$A_3 - A_4 = \frac{3R \cdot k}{4f^2\mu} \cdot \left(\frac{2q^2}{3f} - h \right), \quad (18)$$

де μ – молярна маса мономеру.

Зіставлення теоретично отриманих значень із відповідними величинами на основі екстраполяції експериментальних даних C_V свідчить (табл. 1), що вони дещо нижчі. Проте за величиною вони близькі, окрім систем, що містять більше 15 об.% наповнювача. Такі розходження можуть бути пояснені особливостями процесів структуроутворення в гетерогенних полімерних системах, де при таких значних концентраціях можливе утворення структури з самих часток наповнювача у вигляді макрогранул.

Аналіз температурної залежності $(A_3 - A_4)$, визначеної на основі (18) для ПВХ і ПВХ-систем, свідчить, що в області $273 \text{ K} \leq T \leq 333 \text{ K}$ вони не змінюються і лише при $T \geq 333 \text{ K}$ простежено ріст. В області температурного інтервалу α -переходу залежність C_V від T не можна екстраполювати як лінійну.

На підставі виконаних досліджень визначено, що у випадку аналізу температурних залежностей теплофізичних властивостей полімерних систем необхідно враховувати ангармонічну складову коливань структурних елементів макромолекул. Це зумовлено змінами фонного спектра структурних елементів макромолекул, спричинених силовими та енергетичними характеристиками матеріалу, які залежать також від типу та вмісту інгредієнтів.

З'ясована роль ангармонічних ефектів третього і четвертого порядків у формуванні величини теплоємності в області α і β -переходів для ПВХ-систем. На основі значень міжланцюгового і термодинамічного параметрів Грюнайзена

оцінено теплоємність системи, що зумовлена міжланцюговими взаємодіями. Дослідження концентраційної та температурної залежності цієї величини засвідчило, що вона становить від 3 до 35% від C_p гетерогенних полімерних систем.

1. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
2. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
3. Maslyuk A. F., Kranovsky V. O., Petrova V. V., Sopina I. M. et al. Synthesis of photosensitive copolyamides based on benzoin succinate // Ukrainian polymer journal. 1993. Vol.2. N 1. P. 68–74.
4. Shilov V. V., Bliznyuk V. N., Ponomarev I. I., Rusanov A. L. et al. Nonlinear optical properties of polyheteroarilenes // Ukrainian polymer journal. 1994. Vol. 3. N 1–4. P.11–19.
5. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1985. 380 с.
6. Федорченко А. М. Теоретична фізика. Т.2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. К.: Вища школа, 1993. 415 с.
7. Бордюк М. А., Колупаєв Б. С., Іваніщук С. М. та ін. Прояви гармонійних та ангармонійних ефектів в пластифікованих полімер-полімерних системах // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. 1998. Вип. 5. С. 12–17.
8. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 270 с.
9. Frenkel S. Ya., Vilesov A. D. Multiple phase transition in block copolymers // Macromol. Chem. 1984. N 86. P. 93–106.
10. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
11. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритм вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
12. Зерби Дж. Динамика молекул и колебательные спектры полимеров. – В кн. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Тенденции развития. М.: Мир, 1981. С. 419–447.
13. Бириштейн Т. М. Гибкость полимерных цепей, содержащих плоские циклические группировки // Высокомолекулярные соединения. 1977. Т. 19(А) № 1. С. 54–62.
14. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986. 580 с.
15. Чу Б., Ву Ч. Переход клубок-глобула: самоорганизация одиночной полимерной цепи // Высокомолекулярные соединения. 1996. Т.38(А). №4. С. 574–581.
16. Stockmayer W. H., Hecht C. E. Heat capacity of chain polymeric crystals // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. N 11. P. 1954–1958.
17. Бордюк Н. А., Колупаєв Б. С., Волошин О. М. Влияние давления прессования на вязкоупругие и структурно-механические свойства наполненного поливинилхлорида // Физ. и техн. высоких давлений. 1995. № 3. С. 49–58.

18. *Цянь Жень-Юань*. Определение молекулярных весов полимеров. М.: Издательство, 1962. 172 с.
19. *Бордюк Н. А., Волошин О. М., Колупаев Б. С.* и др. Модифицированный неорганический синтетический фосфогипс как наполнитель поливинилхлорида // III Минский международный форум. Теплообмен-ММФ-96. Т. VI. Теплообмен в реологических системах. Минск, 1996. С. 229–233.
20. *Колупаев Б. С.* Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Л.: Вища школа, 1980. 204 с.
21. *Неелов И. М., Clarke J. H. R., Даринский А. А.* и др. Математическое моделирование конформационных свойств и динамики ориентированных полимерных цепей // Высокомолекулярные соединения. 1997. Т. 39 (А). № 3. С. 483–492.
22. *Колупаев Б. С., Бордюк М. А., Гусаковский С. М.* Математичне моделювання процесів перенесення теплової енергії в гетерогенних системах на основі лінійних аморфних полімерів. // Волин. матем. вісн. 1995. Вип. 2. С. 99–103.
23. *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И.* Об упаковке макромолекул в полимерах // Высокомолекулярные соединения (А). 1970. Т. 12. № 3. С. 494–512.
24. Химическая энциклопедия. Т.2. М.: Химия, 1990. 50 с.
25. *Козлов Г. В., Сандитов Д. С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: ВО “Наука”, 1994. 261 с.
26. *Wada Y., Itani A., Nishi T., Nagai S.* Gruneisen constant and thermal properties of crystalline and glassy polymers // J. Polym. Sci (A-2). 1969. Vol. 7. N 1. P. 201–209.
27. *Broadhurst M. G., Mopsik F. I.* Bulk modulus and Gruneisen parameters for linear polymers // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 52. N 7. P. 3634–3641.
28. *Бордюк Н. А., Колупаев Б. С., Левчук В. В., Липатов Ю. С.* Определение структурных параметров полимерных композиций по результатам ультразвуковых исследований // Физ. тверд. тела. 1996. Т. 38. № 3. С. 2270–2276.
29. *Новиченок Л. Н., Шульман З. П.* Теплофизические свойства полимеров. – Минск: Наука и техника, 1971. 116 с.
30. *Kolupaev B. S., Bordjuk N. A., Voloshin O. M., Lipatov Yu. S.* The frequency spectrum of the structure elements of filled Poly (vinylchloride) // J. Polym. Mater. 1995. N 2. P. 143–149.
31. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 232 с.
32. *Бордюк Н. А.* Влияние добавок неорганической природы на динамику структуры и тепловые процессы гетерогенных систем на основе гибкоцепных полимеров. Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. Ровно, 1992. 168 с.

**INFLUENCE OF INHARMONIC EFFECTS ON RELAXATION OF
STRUCTURAL ELEMENTS OF MACROMOLECULES OF FILLED PVC**

T. Shevchyk, M. Bordyk

*Rivne State Humanitarian University, Physic Department
Ostafov Str., 31, UA-33000 Rivne, Ukraine
e-mail: vmb_ps@ukr.net*

Influence of inharmonic effects is studied on relaxation of structural elements of macromolecules of linear amorphous polymers and their contribution is explored to the heat capacity of the heterogennykh polymeric systems. The theoretical calculations of size of heat capacity are compared with the results of experimental researches.

Key words: heat capacity, Gruneisen constant, structural elements, macromolecules.

Стаття надійшла до редколегії 18.06.2007
Прийнята до друку 08.07.2008