

Б.Б. Колупаєв¹, Б.С. Колупаєв², В.В. Левчук²

Взаємозв'язок фізико-механічних і теплофізичних властивостей гнучколанцюгових полімерів

¹Інститут кібернетики Рівненського Міжнародного економіко-гуманітарного університету ім. С. Дем'янука,
Рівне, Україна, BorisKolupaev@ukr.net

²Рівненський державний гуманітарний університет, Рівне, Україна, vasyl.levchuk@rshu.edu.ua

Наведено результати дослідження взаємозв'язку фізико-механічних і теплофізичних властивостей лінійних гнучколанцюгових полімерів, що зумовлений гармонійною та ангармонійною складовою сили міжатомної та міжмолекулярної взаємодії. На прикладі полівінілхлориду (ПВХ), полівінілбутиралу (ПВБ), полістиролу (ПС) показано, що в ділянці $300\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K}$, за рахунок рухливості елементів структури реалізується релаксаційний стан системи. Це дає змогу застосувати до властивостей матеріалу терміни термодинаміки і статистики малих систем, а полімерний стан трактувати як особливу форму конденсації речовини. Встановлений кількісний взаємозв'язок між властивостями систем представляє важливий інтерес для створення наукових засад прогнозування, отримання та експлуатації матеріалів в умовах дії зовнішніх полів різної фізичної природи.

Ключові слова: полімер, структурний елемент, локальна рівновага, осцилятор.

Подано до редакції 03.04.2023; прийнято до друку 21.09.2023.

Вступ

Незважаючи на те, що механічні властивості низькомолекулярних тіл визначаються гармонійною складовою сили міжатомної та міжмолекулярної взаємодії, а теплові - насамперед ангармонійною складовою, між деякими з них встановлено взаємозв'язок [1]. Перша спроба отримати подібні залежності для полімерних тіл була зроблена в роботі [2], де автор вказав на існування взаємозв'язку між коефіцієнтом термічного розширення і твердістю матеріалу. Однак, не кажучи вже про більш складні гетерогенні системи (ГС), подібний взаємозв'язок між цілою низкою інших фізико-механічних і теплофізичних властивостей полімерів поки ніхто не встановлював та експериментально не перевіряв. У той же час, наукові дослідження і практичне застосування полімерних матеріалів показали, що вони відіграють велику роль у розвитку науково-технічного прогресу, маючи практично необмежені можливості. Встановлено, що властивості полімерів

залежать від їхнього складу, будови та умов випробування [3]. При цьому енергетичний підхід до дослідження комплексу властивостей дає змогу з єдиних позицій пояснити теплоємність, пружні та оптичні властивості матеріалу. Показано, що за великих пружних напружень або за високих температур зміщення елементів структури від положення квазірівноваги є великими, а врахування ангармонійних складових динаміки та кінетики структур дає можливість пояснити теплове розширення, теплопровідність та інші властивості матеріалу. Відповідно, виникає можливість врахувати нелінійні ефекти рухливості структуроутворень у формуванні комплексу властивостей матеріалу, використовуючи для цього теорію енергообмінних процесів, зокрема: речовини, імпульсу, енергії [3]. Загалом, явище переносу є одним із провідних розділів науки, оскільки результати дослідження важливі для енергетичної, металургійної, хімічної та інших галузей промисловості. При цьому, важливо, з'ясовуючи фізику процесу, слід виходити з того, що різні види фізичних, хімічних та інших явищ, по суті

своїй, становлять ті чи інші різновиди обмеженої кількості узагальнюючих законів. Відповідно, мета роботи - встановити кількісний взаємозв'язок між фізико-механічними і теплофізичними властивостями гнучколанцюгових полімерів з урахуванням специфіки їхньої поведінки в зовнішніх силових і енергетичних полях.

I. Модель. Загальні характеристики, основні поняття.

Встановлено, що властивості, які проявляє полімер, як у розтопі, так і в твердому стані сконцентровані в макромолекулі [4]. При цьому особливості полімерного стану найбільш повною мірою проявляються в лінійних і помірно зшитих полімерах [3]. Тому ми розглянемо взаємозв'язок властивостей саме в таких системах, оскільки кожна структурна група в молекулярному ланцюзі володіє функцією, яка фігурує в комплексі властивостей речовини [5]. В основу цієї функції покладемо твердження про те, що існує низка величин та їхні похідні, які підпорядковуються принципу адитивності. Це зумовлено тим, що структура полімерів створена послідовністю функціональних груп. Макромолекули лінійних гнучколанцюгових полімерів можуть набувати різних конформацій і утворювати велику систему - макроскопічне тіло зі структурою, яка залежить від способу фізичної конденсації, взаємного розташування в просторі, їхньої внутрішньої будови та характеру взаємодії (зв'язку) між ними [6]. При цьому макромолекула має досить складну структуру, що характеризується ієрархією конфігураційних рівнів. Оскільки структура будь-якого фізичного тіла – це набір підсистем, що постійно ускладнюються і мають певну, зазвичай обмежену автономність, доцільно, виходячи зі статистичної фізики [7], увести поняття характеристичної частки - структурний елемент, - що утворює певний рівень структурної організації. Структурні елементи макромолекул - ланки ланцюгів, а макромолекули лінійних полімерів виокремлюють в особливу підсистему, оскільки для опису їхніх властивостей можна застосувати терміни термодинаміки та статистики малих систем [8].

Ступінь автономності структурних елементів макромолекули залежить винятково від їхньої рухливості, що є головним фізичним критерієм. У лінійних гнучколанцюгових полімерах можуть існувати тільки флуктуаційні структурні елементи з кінцевим часом життя - мікроблоки [9]. Як модель представимо їх точковими масами M_1 , M_2 у вигляді атомних груп (так, у випадку ПВХ $[-CH_2CHCl-]_n$ маса атомної групи CH_2 становить як $M_1=23,28 \cdot 10^{-27}$ кг, а групи $CHCl$ – $M_2=80,46 \cdot 10^{-27}$ кг).

Згідно з [8] ці атомні групи об'єднані зв'язками, які характеризуються силовими константами f_1 і f_2 . Розглядаючи сили взаємодії двох сусідніх атомних груп, можна отримати рівняння руху для двох структурних елементів за умови $f_1=f_2=f$ [8]. При розгляді макромолекули у вигляді лінійного ланцюга кожен структурний елемент (атомна група)

характеризуватиметься двома ангармонійними константами силової взаємодії відповідного порядку. У разі міжатомної взаємодії це будуть сили постійні третього, четвертого тощо порядків, які відповідно позначимо як g , h тощо. У роботі [4] показано, що коливання макромолекули зумовлені рухом її атомних груп, і динаміку структурної організації полімеру можна представити у вигляді функції Лагранжа або Гамільтона. Це дає змогу, згідно з [9], розкласти величину потенційної енергії за ступенем зсуву структурного елемента поблизу положення рівноваги a в ряд до членів четвертого порядку включно:

$$\varphi = \varphi(a) + \frac{1}{2}fu^2 + \frac{1}{3!}qu^3 + \frac{1}{4}hu^4. \quad (1)$$

Положення рівноваги a структурного елемента визначається умовою $\varphi'=0$. Відхилення відстані від a у двох сусідніх атомних груп, наприклад, n і $(n+1)$, обчислюється як

$$r_{n+1} - r_n - a = u_n, \quad (2)$$

У разі нового енергетичного впливу на систему виникає інший її стан (2), що відповідає значенню $a_d=(1+\varepsilon)a$, який описується, згідно з (1), функцією виду:

$$\varphi = \varphi(a_d) + au + \frac{1}{2}fu^2 + \frac{1}{3!}qu^3 + \frac{1}{4}hu^4, \quad (3)$$

де коефіцієнти ряду рівні:

$$\begin{aligned} e(\varepsilon) &= \varphi'(a_d) = fa\varepsilon + \frac{1}{2}q(a\varepsilon)^2 + \frac{1}{3!}h(a\varepsilon)^3 \\ f(\varepsilon) &= \varphi''(a_d) = f + qa\varepsilon + \frac{1}{2}h(a\varepsilon)^2 \\ q(\varepsilon) &= \varphi'''(a_d) = q + ha\varepsilon \\ h(\varepsilon) &= \varphi''''(a_d) = h. \end{aligned} \quad (4)$$

Отже, врахування впливу ангармонійності коливань структурних елементів у вигляді силових постійних f , q , h на величину теплоємності та теплопровідності систем зводиться до визначення потенціалу їхньої взаємодії.

Потенційна енергія взаємодії двох ізольованих молекул може бути описана різними рівняннями [1]. Однак найкращу згоду з досвідом дає потенціал Леннарда-Джонса [4], за допомогою якого, у вигляді напівсуми парних взаємодій між даною молекулою та всіма іншими молекулами фази, визначається потенційна енергія однієї макромолекули:

$$\varphi = 4A \left[\left(\frac{a_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a_1}{r} \right)^6 \right]. \quad (5)$$

Згідно зі співвідношенням (5) визначимо максимальне значення величини сили взаємодії між структурними елементами $F = -\partial\varphi/\partial r$, а умова її екстремуму дасть змогу розрахувати відповідну відстань між ними. Оскільки

$$\frac{\partial F}{\partial r} = -\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} = 24A \left[-26 \frac{a_1^{12}}{r^{14}} + 7 \frac{a_1^6}{r^8} \right], \quad (6)$$

при $r = r_{max}$ (6) маємо

$$26 \frac{a_1^{12}}{r_{max}^{14}} = 7 \frac{a_1^6}{r_{max}^8}, \quad \alpha = \frac{qk}{af^2} = -\frac{21a_1^7 k}{a_1^7 A}, \quad (15)$$

що відповідає $r_{max} = a_1(26/7)^{1/6} \approx 1,24a_1$. При цьому рівноважна відстань r_p , яка відповідає гармонійним коливанням структурних елементів системи, визначена з умови [9]:

$$\frac{12A_n}{r_p^{12}} = \frac{6A_m}{r_p^6}, \quad (7)$$

де ($A_n = Aa_1^{12}$, $A_m = Aa_1^6$) становить величину $1,12a_1$.

Значенню r_p відповідає потенціальна енергія системи:

$$\varphi(r_p) = -\eta = -\frac{A_m}{2r_p^6}. \quad (8)$$

Таким чином:

$$\varphi = \frac{A_m}{12r_p^6} \left[12 \left(\frac{r_p}{r} \right)^6 - 6 \left(\frac{r_p}{r} \right)^{12} \right]. \quad (9)$$

Розклавши φ у степеневий ряд (1) від рівноважної відстані між структурними елементами і використовуючи співвідношення (4), (9), маємо:

$$\begin{aligned} f &= \varphi''(r_p) = \frac{36Aa_1^6}{r_p^8} > 0 \\ q &= \varphi'''(r_p) = -756 \frac{Aa_1^6}{r_p^9} < 0 \\ h &= \varphi''''(r_p) = 13356 \frac{Aa_1^6}{r_p^{10}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Розглядаючи атоми в ланцюзі головних валентностей як систему осциляторів і з огляду на те, що число атомів, які мають зміщення u , визначається множителем Больцмана $\exp(-\varphi(u)/kT)$, отримаємо

$$u = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} u e^{-\varphi(u)kT} du}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varphi(u)kT} du} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} u e^{\frac{fu^2}{2kT} - \frac{qu^3}{3kT}} du}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{fu^2}{2kT} - \frac{qu^3}{3kT}} du}, \quad (11)$$

де $e^{\frac{qu^3}{3kT}} = 1 + qu^3/3kT + \dots$

Оскільки енергія ангармонічної поправки порівняно з тепловою енергією мала, $1/3qu^3 \ll kT$, тоді

$$u = \frac{q \int_{-\infty}^{+\infty} u^4 e^{\frac{fu^2}{2kT}} du}{3kT \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{fu^2}{2kT}} du}, \quad (12)$$

виконуючи інтегрування, отримаємо:

$$u = \frac{qkT}{f^2}. \quad (13)$$

Відносна деформація ланцюга головної валентності макромолекули лінійного полімеру в розрахунку на одну міжатомну відстань дорівнює

$$\frac{u}{a} = \frac{qkT}{af^2} = \alpha T = -\frac{21ka_1^7}{36Aa_1^7}. \quad (14)$$

Отже, величину коефіцієнта лінійного термічного розширення α визначимо як:

і вона залежить від енергії активації (A) процесу, а також структурних характеристик a_1 речовини.

Якщо врахувати пружне деформування полімеру, тоді величину сили деформації визначимо, відповідно:

$$F = Ea_1 u = fu \quad (16)$$

при модулі пружності полімеру

$$E = \frac{f}{a_1} = \frac{36Aa_1^5}{a_1^8}. \quad (17)$$

Розглядаючи макромолекулу лінійного полімеру у вигляді лінійного кристала [4], встановимо кількісний взаємозв'язок між граничною міцністю, граничною деформацією полімерного матеріалу та його теплофізичними характеристиками. Оскільки межа міцності досягається за деформації $u_{max} = a_{max} - a_1$, величина якої визначається з умови $dF/du = 0$, гранична відносна деформація дорівнює $u_{max} = f/2q \approx 1,24a_1$ тобто $a_{max} \approx 2,24a_1$. При цьому гранична величина руйнівної сили:

$$F_{max} = fu_{max} - qu_{max}^2 = \frac{f^2}{4q}, \quad (18)$$

а повна руйнівна напруга дорівнює

$$\sigma_d = \frac{F_{max}}{a_1^2} = \frac{f^2}{4qa_1^2} = \frac{3a_1^2}{7\pi a_1^7} A. \quad (19)$$

Аналіз отриманих залежностей показує, що граничні характеристики фізико-механічних властивостей визначаються додатково, на відміну від пружних, параметром q , який характеризує ступінь відхилення сили взаємодії між атомами або групою атомів ланцюга головних валентностей від квазіпружної. Отже, q визначає не тільки фізико-механічні, а й теплофізичні властивості матеріалу.

З урахуванням специфіки структурних елементів, для розрахунку коефіцієнта теплопровідності (λ) речовини, будемо в дослідженнях використовувати метод адитивної взаємодії вкладів залежно від природи атомного оточення у відповідних молекулярних групах. Згідно з цим методом величина λ системи може бути розрахована як [5]

$$\lambda = \sum_{j=1}^n \sum_{g=1}^n \omega_{ig} \lambda_{ij} \quad (20)$$

де ω_{ig} - коефіцієнт перекриття, який враховує значення контактів між групами i та j ; λ_{ij} - внесок у величину, зумовлений перекриттям груп i та g ; n - кількість груп у системі. Слід зауважити, що не існує завершеної теорії, яку можна використовувати для визначення точної величини λ розчинів і твердих полімерів [10]. Більшість теоретичних та/або напівемпіричних співвідношень базуються на схемі Дебая [7] для розрахунку величини коефіцієнта

теплопровідності, в якій адитивними величинами є функція Рао, мольні теплоємність та об'єм. Однак, слід зауважити, що на чисельні значення конкретних характеристик полімерів впливає дія зовнішніх факторів [4]. При цьому молекулярні процеси мають релаксаційну природу і відбуваються в системах, які перебувають у нерівноважному стані [11]. Відповідно, під час дослідження процесу теплопереносу використовуємо елементи феноменологічної теорії термодинаміки необоротних процесів у рамках статистичної механіки [7], коли передбачуваний стан

$$H(X) = \sum_{1 < i < N} \left[\frac{\bar{p}_i^2}{2m} + U_0(\bar{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{1 < i < N} \Phi(|\bar{r}_i| - |\bar{r}_j|) \equiv \sum_{1 < i < N} \frac{\bar{p}_i^2}{2m} + U(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) \quad (21)$$

де $X = (x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv (\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)$ – сукупності значень координат та імпульсів усіх елементів середовища; P_i - значення імпульсу частинок системи: $\Phi(|\bar{r}_i| - |\bar{r}_j|) \equiv \Phi(|\bar{r}|) \equiv \Phi_{ij}$ – взаємодія частинок визначається подвійною сумою потенційних енергій відповідних пар. За умови, що $N \rightarrow \infty$, згідно з (21), величину кінетичної енергії системи визначимо як

$$H(X) - U(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \frac{3}{2} NkT, \quad (22)$$

де $\frac{3}{2} kT = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{1 < i < N} \frac{\bar{p}_i^2}{2m}$ – середня кінетична енергія на один структурний елемент; $H(X)$ - функція Гамільтона, яка визначається енергією взаємодії, що є малою порівняно з функцією Гамільтона системи та навколишніх тіл [7].

Встановлено, що в разі незначних квантових ефектів це рівняння справедливе як для газів, рідин, так і твердих тіл [13]. З умови, що розмір обраної полімерної системи (L) набагато більший за довжину пробігу (l) носія енергії (тепла), впливають малі значення величин r_0, r_m, l (де $l \sim \sqrt{nr_0^2}, r_m \sim (l/n)^{1/3}, n = N/V$ – середня густина числа елементів структури тіла). Це дає змогу, використовуючи наближене рівняння Больцмана [3], виразити співвідношення для коефіцієнта теплопровідності через параметри ρ, ν, T як [8]

$$j = \frac{dQ}{dFdt} = \lambda \frac{dT}{dl}, \quad (23)$$

де dQ - кількість тепла, що проходить через елемент ізотермічної поверхні dF за час dt ; dT/dl - градієнт температури. Виконання умови $r_0 \ll r_m \ll l$ дає можливість отримати співвідношення для визначення величини внутрішнього тиску P системи у вигляді [7]

$$P = \frac{\rho}{m} kT. \quad (24)$$

Слід зазначити, що рівняння (23) є одним із рівнянь гідродинаміки [11], як результат термодинаміки нерівноважних процесів [7], і слугує основою для визначення величини λ як

$$\lambda = \frac{dQ}{dFdt} \frac{dl}{dT}. \quad (25)$$

Використовуючи систему рівнянь (22), (23), (24),

системи мало відрізняється від квазірівноважного. При цьому мінімальні лінійні розміри підсистем мають порядок довжини пробігу носіїв субстанції. Припустимо, що гнучколанцюговий полімер як макроскопічне тіло складається з N структурних елементів, рух яких описується законами класичної механіки. Тоді функцію Гамільтона ($H(X)$) системи представимо у вигляді суми трьох складових: кінетичної енергії елементів масою m , їхньої потенційної енергії в зовнішньому полі та потенційної енергії взаємодії між собою [7], тобто

після відповідних математичних перетворень, знаходимо, що

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{k}{a_l^2} \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}, \quad (26)$$

де k - постійна Больцмана; a_l^2 - ефективні розміри поперечного перерізу Кірквуда-Райзмана, як джерела розсіювання енергії [12]; m - маса мономерної ланки полімеру. Використовуючи рівняння (17) і (26), впливає, що

$$\lambda = BE^{2/3}, \quad (27)$$

де $B = \frac{5ka_l^8}{2(36A)^{2/3}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}$. З огляду на силові постійні вищого порядку (4), згідно з [14], визначимо вплив ангармонізму на величину молярної теплоємності системи:

$$C_p = 3N_0 k \left[1 + kT \left(-\frac{h}{4f^2} + \frac{5q^5}{12f^3} \right) \right]. \quad (28)$$

Після підстановки значень f, g, h маємо:

$$C_p = 3N_0 k \left(1 + kT \frac{2,5a_l^6}{Aa_1} \right), \quad (29)$$

що, використовуючи співвідношення (15, 17, 19), дає змогу додатково одержати аналітичні співвідношення, які відображають взаємозв'язок між фізико-механічними та теплофізичними властивостями полімерів.

II. Об'єкт дослідження. Результати та їх обговорення.

Як об'єкт використовували полівінілхлорид (ПВХ) ПВХ-С70 (3-10-У), ПВХ КSR-676 (KARVINIL SR-67), полістирол (ПС) ПС-Т (ДСТУ 9440-60, УПП-1, концентрація УПП-1 у стиролі 40 %, тиск 0,1 МН/м², полівінілбутираль ПВБ (ПШ-ДС-9439). Властивості обраних полімерів добре вивчені, що полегшує інтерпретацію енергообмінних процесів у них і дає змогу слугувати основою для розроблення модельних уявлень при дослідженні інших систем.

Теплоємність досліджували на модифікованій установці ИТ-С-400 (ГОСТ 8.001-71), теплопровідність - ИТ--400 (ГОСТ 8.001-80),

в'язкопружні властивості - за частоти 0,4 МГц імпульсним методом разом із методом обертової пластини [12]. Температурний діапазон досліджень (300 ÷ 400) К. Міцнісні властивості полімерів, що перебувають у склоподібному стані, визначали за допомогою універсальної випробувальної машини SZF-1 за швидкості деформації 25 мм/хв і температури (300 ÷ 315) К. Деформація зразків на стиск супроводжувалася крихким їх руйнуванням. Як випливає з даних, наведених на рис. 1, для всіх систем у перехідній області між склоподібним і високоеластичним станом спостерігається інтенсивне зростання величини α і зменшення α_d . Ця залежність задовільно описується співвідношенням, що випливає з рівнянь (15) і (19)

$$\alpha = C\sigma_d, \quad (30)$$

де $C = (1/V)(k/a^3)$.

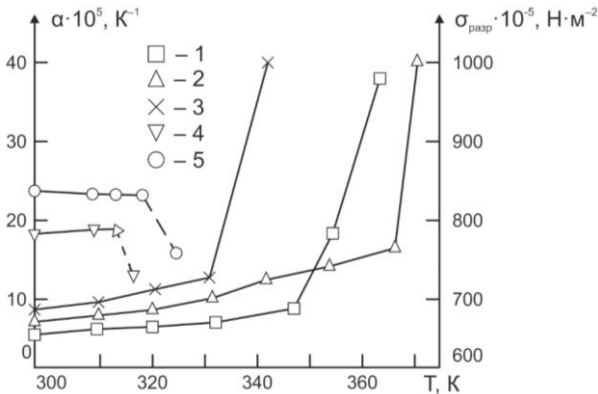


Рис. 1. Температурна залежність α ПВХ (1); ПС (2); ПVB (3) і граничної міцності (σ_d) на стиск ПVB (4); ПВХ (5).

На рис. 2 представлено результати температурної залежності λ та E систем, виходячи з даних експерименту та розрахунків, виконаних згідно зі співвідношеннями (17) та (26). У діапазоні 300 К $\leq T \leq$ 400 К спостерігається типова залежність $\lambda=f(T)$, $E=\varphi(T)$, яка характерна для аморфних полімерів [14]. При цьому в усьому діапазоні температур спостерігається задовільне узгодження експериментальних і розрахункових значень $\lambda(E)=\psi(T)$, підтверджуючи можливість використання співвідношення (27) для прогнозування поведінки полімерів у температурних і механічних полях. Свідченням встановленого взаємозв'язку між фізико-механічними та теплофізичними властивостями гнучколанцюгових полімерів слугує наявність мінімуму термічної стійкості матеріалу в перехідній ділянці між склоподібним і високоеластичним станом [15]. Слід зазначити, що з цих позицій досліджено порівняно мало полімерів. Тому представляло інтерес дослідити термічні та механічні коефіцієнти стійкості ПВХ, ПVB, ПС у вигляді ентропоемності (C_p/T), адіабатичної $\chi_a=1/\rho v^2$ та ізотермічної ($\chi_T=\chi_a+T\beta^2/\rho C_p$) стисливості. Знання цих величин дало змогу визначити зворотну величину детермінанта термічної стійкості системи:

$$D_c = D^{-1} = \begin{vmatrix} \rho C_p/T & \beta \\ \beta & \chi_T \end{vmatrix}, \quad (31)$$

Розрахунок D^{-1} проводили за експериментальними даними густини, ентропоемності, коефіцієнта об'ємного розширення та ізотермічної стисливості [12].

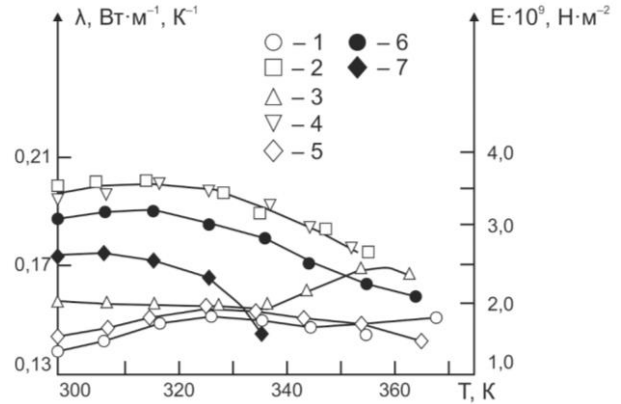


Рис. 2. Температурна залежність λ і E систем: 1,5 – ПВХ-С70; 2,4 – ПVB; 3 – ПС-Т; 6 – Е – ПВХ-С70; 7 – Е – ПVB.

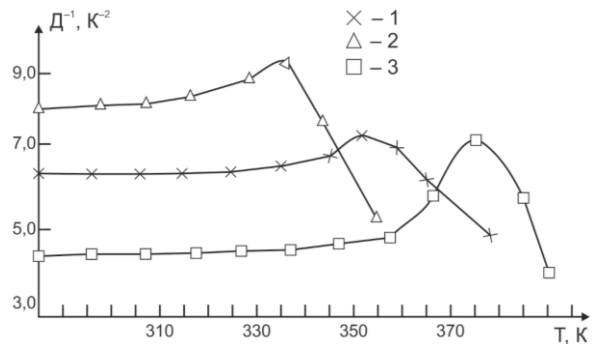


Рис. 3. Температурна залежність D^{-1} систем: 1 – ПВХ – КSR-676; 2 – ПVB (ПШ-ДС-9439); 3 – ПС-Т.

З рис. 3 видно, що в області зниженої стійкості величина D^{-1} досягає екстремального значення. Усі отримані криві мають подібний вигляд, але величина максимуму, його ширина та положення на температурній шкалі залежать від типу полімеру (a , a_c , A). Це вказує на різний характер надмолекулярного впорядкування та швидкість його руйнування. Отже, властивості макромолекул (закодована в них структурна інформація) передається через усі наступні рівні надмолекулярної організації полімерів. Характерно, що в мезофазній ділянці відбувається не зникнення або поява нових фізико-механічних чи теплофізичних властивостей, а зміна характеру їх температурної залежності. Це пов'язано з руйнуванням різноманітних видів зв'язку та появою нових змін у системі. Так, досліджуваний ПVB має $MM=5 \cdot 10^4$ і містить 20 % гідроксильних, 35 % ацетатних і 45 % бутиральних груп. Відносний розподіл диполів у макромолекулі такий: С-Н (79,60 %), О-Н (10,40 %), С-О (10,0 %); що дозволяє розрахувати силу взаємодії різних диполів у певній структурі [13]. Розширення міжфазної області (рис. 3), вказує на більш повільне руйнування зв'язків температурним полем і зміщення області флуктуацій

непорядкованих зародків високотемпературної фази в область більш високих температур (340 – 370) К.

результати можна використовувати як алгоритм технології прогнозування, виготовлення та використання матеріалів у теплових і механічних полях.

Висновки

Таким чином, на підставі дослідження комплексу властивостей гнучколанцюгових полімерів (ПВХ, ПВБ, ПС) шляхом виокремлення структури системи, ієрархії її підсистем встановлено аналітичний взаємозв'язок між фізико-механічними та теплофізичними властивостями матеріалу. Отримані

Колупаєв Б.Б. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри інформаційних систем і обчислювальних методів;

Колупаєв Б.С. – доктор хімічних наук, професор кафедри фізики, астрономії та методики викладання;

Левчук В.В. – доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання.

- [1] S.P. Parida, P.Ch. Jena, *Advances of the shear deformation theory for analyzing the dynamics of laminated composite plates. An overview*, Mechanics of composite materials, 56(4), 675 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11029-020-09896-0>
- [2] К.Е. Perepelkin, *Relationship between the molecular structure and certain mechanical properties of oriented polymers*, Polymer Mechanics, 5, 640–641 (1969). <https://doi.org/10.1007/BF00857250-C>.
- [3] A. R. Khokhlov, *On some promising directions in modern polymer science*, Vysokomol. A., 32(9), 1795 (1991).
- [4] С.Я. S.Y. Frenkel, I.M. Tsygelny, B.S. Kolupaev, *Molecular Cybernetics* (Svit, Lviv, 1990).
- [5] D.W. Van Krevelen, and K. Nijenhuis., *Properties of Polymers*, (Elsevier, Amsterdam, 2009).
- [6] A.L. Volynskii, N.F. Bakeev, *Structural aspects of deformation of amorphous polymers*, Russ Chem Bull 54, 1(2005); <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0212-9>.
- [7] [7] M. Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge: Cambridge university press: 2007); <https://doi.org/10.1017/CBO9780511815898>.
- [8] S. Frenkel *Structure and properties of highly oriented polymer fibers*, J Polym Sci., Polym Symp, 58, 117 (1977); <https://doi.org/10.1002/polc.5070580115>.
- [9] S. Beurthey, A. Zaoui, *Structural morphology and relaxation spectra of viscoelastic heterogeneous materials*, European Journal of Mechanics, A/Solids, 19, 1 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0997-7538\(00\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0997-7538(00)00157-1).
- [10] Grimvall, G. *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier Science. Retrieved fro (1999); <https://www.perlego.com/book/1837101/thermophysical-properties-of-materials-pdf> (Original work publ. 1999).
- [11] D. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge: Cambridge University Press (2002); <https://doi.org/10.1017/CBO9780511801280>.
- [12] Kolupaev B.S. *Relaxation and thermal properties of filled polymer systems* (Vyshcha Shkola, Lvov, 1980).
- [13] Nikitenko N.I., *Investigation of the mechanisms of heat conduction in dielectrics and metals on the basis of the molecular-radiation theory of transfer*, J Eng Phys Thermophy, 83, 303 (2010); <https://doi.org/10.1007/s10891-010-0345-z>.
- [14] Kolupaev, B. B., Kolupaev, B. S., Levchuk, V. V., Maksimtsev, Yu. R., Sidletskii, V. A., Vlasyuk, A. P., *Physicomathematical Modeling of the Deformation of Flexible Polymers in an Ultrasonic Wave*, J. Eng. Phys. Thermophys., 95(3), 797 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10891-022-02538-3>.
- [15] Wenbing Hu, Liyun Zha Hu, *Thermodynamics and Kinetics of Polymer Crystallization*. In *Polymer Morphology*, (Q. Guo (Ed.), 2016); <https://doi.org/10.1002/9781118892756.ch13>.

B.B. Kolupaev¹, B.S. Kolupaev², V.V. Levchuk²

Relationship between physical, mechanical and thermal properties of flexible chain polymers

¹*Institute of Cybernetics, Rivne S. Demianchuk International University of Economics and* ²*Humanities, Rivne, Ukraine, Boris.Kolupaev@ukr.net*

²*Rivne State University of the Humanities, Rivne, Ukraine, vasyl.levchuk@rshu.edu.ua*

The results of the study on the relationship between the physical, mechanical and thermal properties of linear flexible polymers due to the harmonic and anharmonic components of the interatomic and intermolecular interaction force are presented. Using the example of polyvinyl chloride (PVC), polyvinyl butyral (PVB), polystyrene (PS), it is shown that in the region of $300\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K}$, the relaxation state of the system is realized due to the mobility of the structural elements, which makes it possible to apply the terms of thermodynamics and statistics of small systems to the properties of the material, and to treat the polymeric state as a special form of condensation of matter. The quantitative relationship between the properties of systems has been established, which is of interest for creating scientific foundations for predicting, obtaining and operating materials under the action of external fields of various nature.

Keywords: polymer, structural element, local equilibrium, oscillator.