

РІВНЕНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ**

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного
університету

Випуск 12

РІВНЕ – 2007

ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету

Випуск 12. – Рівне: РДГУ, 2007. – 107 с.

Збірник містить публікації, в яких розглядаються питання теоретичних і експериментальних досліджень, моделювання фізичних процесів, що характерні для конденсованого стану речовини. Опубліковані матеріали можуть бути використані науковцями, аспірантами, інженерними працівниками, які ведуть дослідження в цих наукових напрямках. Цілий ряд публікацій можна використати для навчально-виховного процесу в університетах та інститутах.

Головний редактор:

д.х.н., професор, академік МАПСН **Б.С. Колупаєв**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Заступник головного редактора:

к.ф.-м.н., професор **М.А. Бордюк**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Члени редколегії:

к.х.н., доцент **О.М. Волошин**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.ф.-м.н., професор **Б.П. Дем'янюк**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **Ю.Ф. Забашта**
(Київський національний університет ім. Тараса Шевченка)

д.ф.-м.н., провідний науковий співробітник, **В. В. Кленко**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

д.ф.-м.н., професор **Ю.А. Куницький**
(Технічний центр НАН України, м. Київ)

д.х.н., професор, академік НАН України **Є.В. Лєбєдєв**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Мащенко**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.х.н., доцент **Б.І. Муха**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.х.н., провідний науковий співробітник **Ю.М. Нізельський**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.І. Нікітчук**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **В.Я. Прохоренко**
(Національний університет "Львівська політехніка")

д.ф.-м.н., професор **О.П. Руденко**
(Полтавський державний педагогічний університет)

д.ф.-м.н. **В.І. Слісенко**
(Інститут ядерних досліджень НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Сідлецький**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.т.н., професор **А.О. Сяський**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор, член-кореспондент АПН України **М.І. Шут**
(Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, м. Київ)

Друкується за рішенням Вченої Ради Рівненського державного гуманітарного університету
(протокол №9 від 27 квітня 2007 року)

Адреса редакції:

33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31
Рівненський державний гуманітарний університет
каб. 115
e-mail: fkvs_ua@ukr.net
ISBN 966-7281-03-7

© Рівненський державний гуманітарний
університет, 2007

технічним інститутом ім. А.А. Галкіна НАН України (м. Донецьк) та іншими.

Б.С. Колупаєв неодноразово виступав із пленарними і запрошеними доповідями на вітчизняних і міжнародних конференціях; читав цикл лекцій у Вашингтонському науково-дослідному центрі; виступав на наукових семінарах в Інституті високомолекулярних сполук Російської Академії наук, Ломоносовських читаннях в МДУ імені М.В. Ломоносова, академічному науковому комплексі "Інститут тепло- і масообміну ім. А.В. Ликова АН Беларусі", інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України та інших.

Серед учнів Б.Колупаєва кандидати фізико-математичних і хімічних наук. Б.С. Колупаєв є організатором і керівником наукової школи фізики полімерів, роботи якої визнані не тільки в Україні, але й за кордоном.

Енергійно працює Борис Сергійович на науково-організаційній ниві: він - радник ректора Рівненського державного гуманітарного університету, завідувач кафедри фізики цього вузу, головний редактор наукового збірника "Фізика конденсованих полімерних систем", член редколегії "Ukrainian polymer journal", член спеціалізованої ради із захисту кандидатських і докторських дисертацій в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України, Національному педагогічному університеті ім. Драгоманова. Неодноразово виступав опонентом дисертаційних досліджень.

Значну частину часу і уваги приділяє Б.С. Колупаєв питанням методики викладання фізики та впровадженню інноваційних технологій у курс фізики загальноосвітньої школи. Роботи методичного змісту опубліковані в таких журналах, як "Фізика в школі", "Наша школа", "Біологія і хімія в школі", "Нова педагогічна думка" та інших. Він читає курс лекцій на курсах перепідготовки вчителів у інституті перепідготовки педагогічних кадрів міста Рівного.

За активну науково-дослідну, науково-організаційну, педагогічну роботу Борису Сергійовичу присвоєно звання "Відмінник народної освіти", "Заслужений працівник народної освіти України", нагороджений знаком "За відмінні успіхи в роботі. Вища школа", Грамотою Президії Верховної Ради України, медаллю "За багаторічну сумлінну працю". В 1993 році Міжнародний фонд Дж. Сороса (Сполучені Штати Америки) присудив йому індивідуальний грант, а в 1996 році за видатні успіхи в науковій роботі нагороджений Почесною Грамотою Хімічного Наукового Товариства України. У 2006 р. Американський біографічний інститут нагородив за вклад у світову науку медаллю "The World Medal of Freedom".

Зустрічаючи своє 70-ти річчя, Борис Сергійович продовжує активну творчу роботу. Його численні колеги та учні, друзі зичать йому міцного здоров'я, довголіття, творчої наснаги, життєвого оптимізму, нових успіхів у науковій і педагогічній діяльності.

УДК 539.2.541.61

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ТИСКУ НА ТЕПЛОЄМНІСТЬ ЛІНІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

Б.С. Колупаєв

Рівненський державний гуманітарний університет, Україна, UA-33000, Рівне, вул. Остафова 31

Досліджено вплив технологічного тиску в Т-р-режимі на спектр пружних коливань кола головних валентностей лінійних гнучколанцюгових полімерів. Показано, що при зростанні зовнішнього тиску на систему має місце інтенсивна зміна величини коефіцієнту квазіпружної сили, як і частоти коливань структурних елементів полімеру. Знання теплової частини вільної енергії системи дозволило визначити величину C_V та її складових у залежності від фізичної модифікації полімеру.

It is explored the influence of process pressure in the T-p-mode on spectrum of circle flexible vibrations of principle valences of linear flexible chain polymers. It is shown that at the growth of external pressure on system an intensive size change of the coefficient of cvasyelasticity takes place, as well as frequencies of vibrations of polymer structural elements. Knowing thermal part of free energy of the system allows us to define the quantity C_V and its constituents depending on physical modification of polymer.

Для будь-яких полімерних матеріалів важливе значення (як наукове, так і практичне) має розв'язання двох проблем. Перша – це знання всіх особливостей даного полімера: його хімічний склад, молекулярна будова, надмолекулярна структура, релаксаційні процеси. Друга проблема криється в знанні поведінки полімера в певних умовах його отримання та експлуатації. Виходячи з цього, найбільш актуальним є дослідження закономірностей поведінки лінійних гнучколанцюгових полімерів у зовнішніх силових

полях, які формують їх структуру. При цьому слід зауважити, що в аморфних полімерах можуть існувати лише флуктуаційні структурні фази, які спостерігаються лише опосередкованими методами.

Представимо макромолекулу лінійного полімеру, згідно найбільш строгої теорії Кірквуда-Райзмана [1], у вигляді "перлинного намиста" (у випадку полівінілової ланки, скелетні атоми вуглецю зображають як "бісерини"), відстань між кінцями ланцюга, як і форма клубка, являються статистичними величинами.

Нехай до даної системи прикладено зовнішній тиск p , який викличе зменшення міжатомної відстані, величину якої представлено як:

$$a(p) = a_0 + a'\chi p + \frac{1}{2}a''\chi^2 p^2 + \dots \quad (1)$$

де $a(p)$ і a_0 – міжатомна відстань при тиску p і атмосферному відповідно; χ – лінійна стисливість.

В область розглянутих технологічних тисків можна рахувати, що

$$a(f) = a_0(1 - |\chi_f|f) \quad (2)$$

де $f = pS$ – сила тиску на полімерний ланцюг, площа поперечного перерізу якого S :

$$\chi_f = -\frac{1}{a_0} \frac{\partial a(f)}{\partial f} \text{ – стисливість ланцюга.}$$

Для розрахунку енергії зв'язку між атомами кола головних валентностей полімера використаємо напівемпіричне рівняння Морзе [2], яке справедливе для будь-якого типу зв'язків (хімічних чи фізичних):

$$U(a) = D\{\exp[-2\gamma(a - a_0)] - 2\exp[-\gamma(a - a_0)]\} \quad (3)$$

де U – потенціальна енергія системи; D – енергія дисоціації зв'язку; a і a_0 – відстань між центрами взаємодіючих атомів у будь-який момент часу і в стані рівноваги; γ – стала, величина якої залежить від амплітуди коливань взаємодіючих структурних елементів.

У першому наближенні можна рахувати, що $da = a - a_0 = a_0|\chi_f|f$. Зменшення під дією зовнішнього тиску відстані між атомами a_0 на величину $a_0|\chi_f|f$

відповідає зміні квазіпружної сили $F\left(F = \frac{\partial^2 U(a)}{\partial a^2}\right)$ на

$$\text{величину: } dF = \frac{\partial^3 U(a)}{\partial a^3} da, \text{ тобто} \\ dF = -2g'a_0|\chi_f|f, \quad (4)$$

$$\text{де } 2g' = -\frac{\partial^3 U(a)}{\partial a^3}.$$

Таким чином, частота коливань будь-якого атома полімерного ланцюга за рахунок його деформації зовнішнім силовим полем буде змінюватись. Величину зміни частоти визначимо як:

$$\frac{d \ln v'}{da} = -\frac{1}{2F} \frac{dF}{da} = -\frac{a'}{F}, \quad (5)$$

де v' – частота коливань атома, яка становить:

$$v' = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2F}{m} \right)^{\frac{1}{2}}; \text{ } m \text{ – його приведена маса.}$$

Враховуючи, що коефіцієнт квазіпружної сили залежить від зовнішнього тиску, позначивши

$$F = \alpha(f), \text{ знайдемо } \alpha(f) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U(a)}{\partial a^2} \right)_{a \rightarrow a(f)}$$

Диференціюючи $U(a)$ двічі по a і поклавши $a - a_0 = da = a_0|\chi_f|f$, отримаємо:

$$\alpha(f) = 2D\gamma^2 [2 \exp(-2\gamma a_0|\chi_f|f) - \exp(-\gamma a_0|\chi_f|f)]. \quad (6)$$

Відповідно, відносна зміна частоти при деформації полімерної ланки, буде:

$$-\frac{1}{v'} \frac{\partial v'}{\partial a} = \frac{\gamma}{2} \frac{4 \exp(-2\gamma a_0|\chi_f|f) - \exp(-\gamma a_0|\chi_f|f)}{2 \exp(-2\gamma a_0|\chi_f|f) - \exp(-\gamma a_0|\chi_f|f)} \quad (7)$$

Представимо вираз (6) у вигляді:

$$\alpha(f) = 2D\gamma^2 \exp(-\gamma a_0|\chi_f|f) [2 \exp(-\gamma a_0|\chi_f|f) - 1] \quad (8)$$

Розкладемо $\exp(-\gamma a_0|\chi_f|f)$ в ряд, тобто

$$\exp(-\gamma a_0|\chi_f|f) \approx 1 - \gamma a_0|\chi_f|f + \frac{1}{2!} \gamma^2 a_0^2 |\chi_f|^2 f^2 \quad (9)$$

Якщо обмежитись першим членом ряду, то видно, що $\alpha(f) \approx 2D\gamma^2$, тобто лінійний ланцюг не деформується в полі зовнішніх сил. При обмеженні ряду двома членами маємо:

$$\alpha(f) = 2D\gamma^2 (1 - \gamma a_0|\chi_f|f) [2 - 2\gamma a_0|\chi_f|f - 1] = \\ = 2D\gamma^2 (1 - \gamma a_0|\chi_f|f) (1 - 2\gamma a_0|\chi_f|f) \quad (10)$$

Таким чином, по мірі збільшення величини зовнішнього тиску в Т-р-режимі в системі спостерігається інтенсивна зміна величини коефіцієнту квазіпружної сили, а відповідно і частоти коливань структурних елементів, яка становить:

$$v = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\alpha(f)}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Визначимо вільну енергію ψ ланцюга у вигляді:

$$\psi = -NkT \ln \frac{kT}{hv} \quad (12)$$

Враховуючи, що тепловій частині вільної енергії відповідає теплова енергія

$$W = \psi - T \frac{\partial \psi}{\partial T}, \quad (13)$$

знайдемо аналітичний вираз для питомої теплоємності при сталому об'ємі (C_v) в залежності від зовнішнього тиску на систему. Оскільки $C_v = \partial W / \partial T$, маємо:

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[-NkT \ln \frac{kT}{\frac{h}{2\pi} \left(\frac{\alpha(f)}{m} \right)^{\frac{1}{2}}} + T \frac{\partial}{\partial T} NkT \ln \frac{kT}{\frac{h}{2\pi} \left(\frac{\alpha(f)}{m} \right)^{\frac{1}{2}}} \right] = \\ = -T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T^2}$$

Знайдемо аналітичний вираз C_v в залежності від температури і тиску. Враховуючи, що D , γ , $\chi_f = f(T)$ після відповідних перетворень, враховуючи, що $2 \exp(-\gamma a_0|\chi_f|f) \ll 1$, маємо:

$$C_v = 2NkT \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \frac{kT}{hv} \right] + NkT^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\ln \frac{kT}{hv} \right] = \\ = Nk \left[1 + 2T(A + Bp) + T^2 \frac{\partial}{\partial T} (A + Bp) \right] \quad (15)$$

де

$$A = -\frac{1}{2D} \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial T}; \quad (16)$$

$$B = \frac{1}{2} |\chi_f| \frac{1}{S} \frac{\partial \gamma}{\partial T} + \frac{1}{2} \gamma a \frac{1}{S} \frac{\partial |\chi_f|}{\partial T} + \frac{1}{2} \gamma |\chi_f| \frac{1}{S} \frac{\partial a}{\partial T}$$

Таким чином, характер залежності C_v в ід температури і тиску визначається знаком коефіцієнтів A та B і їх сумою.

Враховуючи, що D , a , χ_f залежать від величини зовнішнього тиску [3], визначимо в ізотермічних умовах градієнт теплоємності як функцію силового поля. На основі рівняння (15) маємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_v}{\partial p} \Big|_T &= 2NkT \frac{\partial A}{\partial p} + 2NkT p \frac{\partial B}{\partial p} + \\ &+ 2NkTB + NkT^2 \frac{\partial^2}{\partial p \partial T} (A + Bp) = \\ &= NkT \left(2 \frac{\partial A}{\partial p} + 2p \frac{\partial B}{\partial p} + 2B + T \frac{\partial^2 A}{\partial p \partial T} + T p \frac{\partial^2 B}{\partial p \partial T} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

Таким чином, при $T = \text{const}$ характер залежності $C_v = f(p)$ визначається функціональними змінами A , B від тиску. В найбільш загальному випадку залежність $C_v = f(p)$ при $T = \text{const}$ нелінійна. Знайдемо на основі рівняння (17) екстремальне значення залежності

$C_v = f(p)$. З умови, що $\frac{\partial C_v}{\partial p} \Big|_T = 0$, отримаємо:

$$p_0 = - \frac{2 \frac{\partial A}{\partial p} + T \frac{\partial^2 A}{\partial p \partial T} + 2B}{2 \frac{\partial B}{\partial p} + T \frac{\partial^2 B}{\partial p \partial T}}, \quad (18)$$

оскільки

$$2 \frac{\partial A}{\partial p} + 2p \frac{\partial B}{\partial p} + 2B + T \frac{\partial^2 A}{\partial p \partial T} + T p \frac{\partial^2 B}{\partial p \partial T} = 0 \quad (19)$$

Якщо врахувати, що $[-\gamma a_0 |\chi_f| f]$ не задовільняє розглянутій раніше умові ($2 \exp[-\gamma a_0 |\chi_f| f] \ll 1$), тоді після відповідних розрахунків маємо:

$$y = \frac{1}{T} - \frac{1}{2D} \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial T} + \frac{1}{2} a |\chi_f| f \frac{\partial \gamma}{\partial T} + \frac{1}{2} \gamma |\chi_f| f \frac{\partial a}{\partial T} + \frac{1}{2} \gamma f \frac{\partial \gamma}{\partial T} + \frac{a |\chi_f| f \frac{\partial \gamma}{\partial T} \exp(-\gamma a |\chi_f| f) + \gamma |\chi_f| f \frac{\partial a}{\partial T} \exp(-\gamma a |\chi_f| f) + \gamma a f \frac{\partial |\chi_f|}{\partial T} \exp(-\gamma a |\chi_f| f)}{2 \exp(-\gamma a |\chi_f| f) - 1} \quad (20)$$

$$y' = -\gamma a |\chi_f| f \ln a |\chi_f| f \frac{\partial \gamma}{\partial T} - \gamma a |\chi_f| f \ln \gamma |\chi_f| f \frac{\partial a}{\partial T} - \gamma a |\chi_f| f \ln \gamma a f \frac{\partial \gamma}{\partial T} + \gamma a |\chi_f| f \ln 2$$

$$y'' = -\gamma a |\chi_f| f \frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} - \gamma a |\chi_f| f \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} - \gamma a |\chi_f| f \frac{\partial^2 |\chi_f|}{\partial T^2};$$

$$y''' = -\gamma a |\chi_f| f \frac{\partial^3 \gamma}{\partial T^3} - \gamma a |\chi_f| f \frac{\partial^3 a}{\partial T^3} - \gamma a |\chi_f| f \frac{\partial^3 |\chi_f|}{\partial T^3}$$

Таким чином, знаходимо, що:

$$C_v = Nk \left[1 + T(A_1 + B_1 p) + \frac{1}{2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} (A_1 + B_1 p) \right] \quad (21)$$

де $A_1 = -\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} + 2 \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial T} = 2A$;

$$B_1 = 2B - 2\gamma a |\chi_f| \frac{1}{S} \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 |\chi_f|}{\partial T} \right).$$

Розглянемо, як і раніше, при $T = \text{const}$ залежність величини C_v від тиску. На основі рівняння (21), враховуючи, що $A_1, B_1 = f(p, T)$, маємо:

$$\frac{\partial C_v}{\partial p} \Big|_T = NkT \left[\frac{\partial}{\partial p} (A_1 + B_1 p) + \frac{1}{2} T \frac{\partial^2}{\partial p \partial T} (A_1 + B_1 p) \right] \quad (22)$$

Відповідно, величина тиску, при якому залежність $C_v = f(p) \Big|_T$ має сингулярну точку, знайдемо як:

$$P_{\text{exst}} = \frac{(A_2 + A_3 + B_3 + B_2)T + 2(A_2 + B_1)}{B_3 T - 2B_2}, \quad (23)$$

де $A_1 = \frac{\partial A}{\partial p}$; $B_1 = \frac{\partial B}{\partial p}$; $A_2 = \frac{\partial A'}{\partial T}$; $B_2 = \frac{\partial B'}{\partial T}$;

$A_3 = \frac{\partial A_2}{\partial T}$; $B_3 = \frac{\partial B_2}{\partial T}$; $A' = \frac{\partial A_1}{\partial T}$; $B' = \frac{\partial B_1}{\partial T}$

З умови $B_2 < \frac{B_3 T}{2}$ бачимо, що величина тиску,

який визначає екстремальне значення залежності C_v в ізотермічних умовах від величини зовнішнього тиску, обумовлена структурою полімеру. Проаналізуємо можливі залежності характеристики полімерних систем від T і p . В міру підвищення температури $\frac{\partial D}{\partial T} < 0$; $\frac{\partial \gamma}{\partial T} < 0$; $\frac{\partial a}{\partial T} > 0$; $\frac{\partial \chi_f}{\partial T} < 0$, в той же час при

підвищенні зовнішнього тиску в T - p -режимі $\frac{\partial D}{\partial T} > 0$;

$\frac{\partial \gamma}{\partial T} > 0$; $\frac{\partial a}{\partial T} < 0$; $\frac{\partial \chi_f}{\partial T} > 0$. Кількісне співвідношення

між розглянутими величинами, які визначають числове значення A , B , а отже і їх похідні A_i , B_i обумовлює істинне значення P_{exst} .

Таким чином, сингулярна точка екстремальної залежності $C_v = f(p)$ в ізотермічних умовах визначається величиною тиску p_0 , значення якого знаходимо, виходячи із співвідношення (23).

На основі даного рівняння можна стверджувати, що величина p_0 залежить від типу полімеру і його структурних особливостей. Оскільки $p_0 > 0$, то виходячи із співвідношення (18), маємо:

$$2 \frac{\partial A}{\partial p} + T \frac{\partial^2 A}{\partial p \partial T} + 2B < 0; \text{ а } 2 \frac{\partial B}{\partial p} + T \frac{\partial^2 B}{\partial p \partial T} > 0 \text{ або}$$

навпаки. У відповідності до цього співвідношення і визначається характер функціональної залежності $C_v = f(p)$, яка описана аналітично за допомогою рівняння (15).

Лінійні гнучколанцюгові полімери характеризуються наявністю ланцюгів макромолекул, які складаються із значної кількості з'єднаних атомів. Для них властива як внутрішньо- так і міжланцюгова взаємодія. Оскільки енергія дисоціації U_i у перших на порядок більша за другу, нехтуємо міжмолекулярною взаємодією і вважаємо, що з $3N$ ступенів вільності системи реалізується $3N-6$ у формі нормальних коливань різної частоти ν_i ($i=1, 2, \dots, 3N-6$). Енергія коливань з частотою ν_n може приймати лише квантові значення $\left(r_n + \frac{1}{2} \right) h \nu_n$, (де $r=0, 1, 2, \dots$). При таких умовах вільна енергія відповідного релаксатора буде:

$$\psi = -kT \ln \sum_{r_n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{h\nu_n}{kt} \left(r_n + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (24)$$

З умови, що $h\nu_n \ll kT$ і нехтуючи постійним членом ряду, маємо:

$$\psi = -3NkT \ln \frac{kT}{h\nu}, \quad (25)$$

де $\ln \bar{\nu}_n$ – середнє значення.

Відповідно ентропія системи має вид:

$$S = -\frac{\partial \psi}{\partial T} = -3NkT \left(1 + \ln \frac{kT}{h\nu} \right), \quad (26)$$

а теплова енергія становить:

$$W = \psi - \frac{\partial \psi}{\partial T} \quad (27)$$

Якщо врахувати, що $\exp(-\gamma a |\chi_f| f) \ll 1$, тоді величину C_v визначимо як:

$$C_v = 3Nk \left[1 + 2T(A + Bp) + T^2 \frac{\partial}{\partial T} (A + Bp) \right] \quad (28)$$

Для випадку $\exp(-2\gamma a |\chi_f| f) \geq 1$, маємо:

$$C_v = 3Nk \left[1 + T(A + Bp) + \frac{1}{2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} (A + Bp) \right] \quad (29)$$

В експериментальних дослідженнях, як правило, визначають не C_v , C_p , величину якої, виходячи із значень потенціальної і теплової енергії, визначимо як:

$$C_p = C_v - 3NkT \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{\partial}{\partial V} \ln \bar{\nu}. \quad (30)$$

Таким чином, характер залежності $C_p=f(p)$ визначається не лише зміною величин A , B у залежності від тиску, але і залежністю коефіцієнта термічного розширення $\phi(T)$ при певних тисках. Слід зауважити, що теорія залежності величини коефіцієнту термічного розширення від T та p аморфних полімерів до кінця не розроблена, однак, згідно загальних уявлень, ця величина зростає або залишається сталою при зростанні температури [1]. Відповідно до існуючих уявлень про теплоємність полімерів, в першому наближенні, можна рахувати, що:

$$C_v = C_{v_1} + C_{v_2} + C_{v_3}, \quad (31)$$

де C_{v_1} – відповідає високочастотному внутрішньо молекулярному коливному та обертальному русі окремих груп ланцюга; C_{v_2} – складова низькочастотних акустичних коливань; C_{v_3} – обумовлено вкладом дефектів структури в енергетичний стан системи.

Вище було проведено кількісний аналіз залежності C_{v_2} від тиску і показано, що її величина повинна зменшуватись при зростанні тиску на систему в T -режимі. Інтенсивність зміни $\left(\frac{\partial C_{v_2}}{\partial p} \right)_T$ залежить від

типу полімеру (A_i, B_i). Якісний аналіз залежності інших складових (C_{v_2}, C_{v_3}) від тиску показує, що C_{v_3} повинна зменшуватись при зростанні тиску, а $\left(\frac{\partial C_{v_1}}{\partial p} \right)_T = 0$. При цьому зростає лише вклад в

теплоємність від обертального руху окремих груп в ланцюзі. Дійсно, характеристичні температури загальмованих ротаторів незначні і дія зовнішнього тиску повинна привести до зростання потенціалу гальмування, а це викликає зростання величини складової C_{v_1} .

Однак, із зростанням потенціалу гальмування досягається певне максимальне значення величини теплоємності, що відповідає обертальному руху окремих груп у ланцюгу. Послідує зростання потенціалу гальмування приводить до зменшення величини C_{v_1} .

Таким чином, характер величини $C_v=f(p)$ при $T=\text{const}$ лінійних гнучколанцюгових полімерів визначається функціональною залежністю енергії дисоціації зв'язку між структурними підсистемами, відстанню між центрами взаємодіючих атомів в будь-який проміжок часу і в стані рівноваги, потенціальною енергією системи від величини зовнішнього силового збурення. В найбільш загальному випадку дана залежність нелінійна. Проведено розрахунок екстремального значення $C_v=f(p)$ при ізотермічних умовах, а також аналіз функціональної залежності високочастотних внутрішньо молекулярних коливань і обертання окремих груп у ланцюзі, вклад низькочастотних акустичних коливань та дефектів в енергію системи відповідно до зовнішнього тиску.

Література

1. Френкель С.Я. Макромолекула// Энциклопедия полимеров. М.: СЭВ 2 т. Т.2.1974.
2. Колупаев Б.Б. Исследование вязкоупругих свойств металлонаполненных ПВХ на основе потенциала меж- и внутримолекулярного взаимодействия//ИФЖ, 2007. – т80. №1. – С.178-185.
3. Бриджмен П.В. Новейшие работы в области высоких давлений. ИЛ. 1948.

ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету
Випуск 12.

Відповідальний за випуск **Бордюк М.А.**
Випуск підготував **Маркевич І.М.**
Підписано до друку 30.09.2007 р. Тираж 100 прим.

Рівненський державний гуманітарний університет
33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31.