

Т.М. Шевчук¹, М.А. Бордюк², В.А. Мащенко³, В.В. Кривцов¹, Л.В. Мащенко⁴

Температури Дебая та наноструктурованість поліуретанових ауксетиків

¹Рівненський державний гуманітарний університет, м.Рівне, Україна

²Рівненська медична академія, м.Рівне, Україна

³Національний університет водного господарства та природокористування (м. Рівне), Науково-виробнича фірма „Продокологія” м. Рівне, Україна, v.a.mashchenko@nuwm.edu.ua

⁴Львівський державний університет фізичної культури імені Івана Боберського, Львів, Україна

За експериментальними значеннями швидкостей поширення поздовжніх, поперечних та поверхневих ультразвукових хвиль розраховані енергії фононів та визначені обмежуючі частоти і температури Дебая у зразках металонаповнених поліуретанових ауксетиків. Моделювання структуроутворень таких систем та отримані значення решіткового, акустичного параметру Грюнайзена дозволило знайти середньоквадратичне зміщення атомних груп молекулярної сітки, а також межі вимушеної еластичності, деформації зсуву та деформації міжструктурного зв'язку. Встановлено взаємозв'язок між частотами (температурами) Дебая та коефіцієнтом Пуассона, параметром Грюнайзена. Квантово-механічний підхід до переміщення електронів, атомних груп молекулярної сітки, теплових та звукових фононів дозволив оцінити розміри наноутворень у композиціях. Аналізуються теоретичні значення коефіцієнта Пуассона, отримані на основі моделей полімерних ауксетиків та процесів поширення різного типу ультразвукових хвиль в таких системах.

Ключові слова: полімерний ауксетик, поздовжня, поперечна та поверхнева хвилі, швидкість поширення, коефіцієнт Пуассона, температури та частоти Дебая, середньоквадратичне відхилення, наноструктурованість.

Подано до редакції 15.10.2023; прийнято до друку 7.05.2024.

Вступ

Створення нових конструкційних матеріалів зумовлює пошук нетрадиційних експериментальних та теоретичних підходів. Це зумовлено тим, що такі матеріали повинні мати інтелектуальні властивості, які програмуються в процесі їх створення і здатні змінюватися в залежності від зовнішніх умов. У роботі [1] узагальнено закономірності реалізації фізичних явищ і фазово-структурних перетворень, що розвиваються при експлуатації інтелектуальних матеріалів різної фізичної природи, складу та функціонального застосування, які забезпечують формування їхніх фізико-механічних і експлуатаційних властивостей. Запропоновано класифікаційну схему фізико-хімічних явищ, що

охоплює фазові та структурні перетворення, на яких засноване формування властивостей інтелектуальних матеріалів (металевих і неметалевих, твердих і рідких) у процесі їх експлуатації. До класу таких матеріалів відносяться різномірні поліуретани та їх композиції. Поліуретани синтезуються в основному з нафтової сировини, проте запропонована і зелена хімія поліуретанів, що зумовлює покращення екологічної ситуації в світі [2]. Методи отримання поліуретанових композицій, шляхом зміни вмісту компонентів та структури, дають можливість регулювати фізико-механічні властивості [3]. Важливим аспектом при створенні інтелектуальних полімерних систем є їх здатність виявляти ауксетичні властивості, що зумовлює перспективність їх використання від біомедицини до аерокосмічної галузі [4]. Ауксетичні

властивості поліуретанових матеріалів виявляються під впливом зовнішніх динамічних механічних полів (випробування на стиснення з високою швидкістю деформації з постійною швидкістю) [5]. Важливим питанням при дослідженні таких матеріалів є моделювання їх структури та властивостей [6].

Параметром, який використовується в моделях структурної організації матеріалів, для прогнозування теплофізичних та механічних властивостей є температура Дебая [7–9]. У роботі [10] температура та частота Дебая використані для оцінки параметру Грюнаїзена ауксетичного фуллерита. Для полімерних матеріалів цей параметр використовувався для розрахунків частотного спектру структурних елементів макромолекул [11, 12], вкладу макрогратки наповнювача в механічні та теплофізичні властивості [13] та моделювання процесів перенесення теплової енергії [14].

Метою цієї роботи є визначення температур та частот Дебая ауксетичних поліуретанових композицій і їх використання для оцінки структурних параметрів.

I. Матеріали та методи досліджень.

Об'єктом дослідження використовувався термопластичний поліуретан (ТПУ) синтезований на основі 4,4-дифенілметандіізоціаната, 1,4-бутандіола і поліокситетраметиленгліколя з ММ = 1500. Як наповнювачі вибрані високодисперсні порошки заліза (Fe), молібдену (Mo), вольфраму (W), розміри частинок склали 0,3–1,0 мкм. Композиції отримували прямим змішуванням у Т-р режимі. Об'ємна концентрація наповнювача для ТПУ-систем відповідала критичній в системі та відповідно для Мо, Fe, W рівна 48, 43 і 52 об. % .

Густина ρ полімерних композиційних матеріалів визначали методом гідростатичного зважування, похибка методу не перевищує 0,3 %. Визначення швидкості поширення поздовжньої v_l і поперечної хвилі v_t УЗ-хвиль при частоті $\omega = 1,884$ МГц реалізовували за допомогою методу, що базується на порівнянні результатів прямих вимірювань часу поширення зондувального імпульсу через імерсійну рідину при відсутності зразка (τ) та при наявності зразка (τ_l , τ_t) між випромінювачем і приймачем сигналу [15].

Значення v_l визначали за співвідношенням:

$$v_l = \frac{v_{i.liq} \cdot d_0}{d_0 - \Delta\tau_l v_{i.liq}}, \quad (1)$$

де $v_{i.liq}$ – швидкість поширення УЗ-хвилі в імерсійній рідині; d_0 – товщина зразка матеріалу із паралельними поверхнями, $\Delta\tau_l$ – різниця між часом проходження

зондувального імпульсу при відсутності зразка та при наявності зразка ($\Delta\tau_l = \tau - \tau_l$).

Величину v_t розраховують за співвідношенням:

$$v_t = \frac{v_{i.liq}}{\sqrt{\sin^2(\theta_{cr.}) + \left(\cos(\theta_{cr.}) - \frac{v_{i.liq} \Delta\tau_t}{d_0}\right)^2}}, \quad (2)$$

де $\Delta\tau_t$ – різниця між часом проходження зондувального імпульсу при відсутності зразка та при наявності зразка, розміщеного під кутом $\theta_{cr.}$ до напрямку падіння хвилі.

При відомих значеннях v_l та v_t коефіцієнт Пуассона полімерного ауксетика обчислюється за співвідношенням:

$$\nu = \frac{2 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2}{2 \left(1 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2\right)}, \quad (3)$$

а середньозважене значення швидкості ультразвуку в ТПУ-системах:

$$\bar{v} = \left(\frac{3v_l^3 v_t^3}{v_l^3 + 2v_t^3}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Крім об'ємних ультразвукових хвиль в матеріалах можуть розповсюджуватися і поверхневі хвилі Релея (R), які спричиняють особливості взаємодії з атомами та структурними елементами молекулярної сітки, що перебувають в поверхневому шарі [16–18]. Важливим параметром в процесах поширення, поглинання та розсіювання поверхневих акустичних хвиль (ПАХ) виступає коефіцієнт Пуассона, який характеризує в'язкопружні властивості середовища.

Рівняння, яке пов'язує швидкості поширення трьох типів хвиль, є рівнянням Релея [19]:

$$\left(2 - \left(\frac{v}{v_t}\right)^2\right)^2 = 4 \left(2 - \left(\frac{v}{v_l}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \left(\frac{v}{v_t}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

де $v = v_R$ – швидкість ПАХ Релея.

Рівняння (5) можна представити у поліноміальному вигляді [20]:

$$\eta^6 - 8\eta^4 + 8(3 - 2\xi^2)\eta^2 - 16(1 - \xi^2) = 0, \quad (6)$$

де: $\eta = \frac{v_R}{v_t}$; $\xi = \frac{v_l}{v_t}$.

В діапазоні від'ємних значень ν дискримінант приведенного кубічного рівняння (6) відносно η^2 від'ємний, а тому рівняння має три дійсні корені. Для величини η в межах $0 < \eta < 1$ отримаємо наступний аналітичний розв'язок [21]:

$$\frac{v_R}{v_t} = \frac{4}{3} \left(\sqrt{2(6\xi^2 - 1)^3} \cos \left(\frac{1}{3} \left(\arccos \left(\frac{45\xi^2 - 17}{2\sqrt{2(6\xi^2 - 1)^3}} \right) + 2\pi \right) \right) + 2 \right), \quad (7)$$

Таблиця 1.

Густина, швидкості поширення акустичних хвиль та коефіцієнт Пуассона ТПУ-систем

Матеріал	ρ , кг/м ³	v_l , м/с	v_t , м/с	v_R , м/с	\bar{v} , м/с	ν
ТПУ	1107	1635	1415	991	1475	-0,99
ТПУ+W	9888	1775	1370	1084	1464	-0,24
ТПУ+Fe	3642	1750	1395	1039	1481	-0,37
ТПУ+Mo	4603	1755	1405	995	1490	-0,39

Таблиця 2.

Частоти та температури Дебая ТПУ-систем

Матеріал	$\omega_D^l \cdot 10^{-13}$, Гц	$\omega_D^t \cdot 10^{-13}$, Гц	$\omega_D^R \cdot 10^{-13}$, Гц	$\omega_D^{max} \cdot 10^{-13}$, Гц	θ_D^l , К	θ_D^t , К	θ_D^R , К	θ_D^{max} , К
ТПУ	1,198	1,037	0,726	1,560	91,8	79,5	55,6	119,5
ТПУ+W	1,301	1,004	0,795	1,548	99,6	76,9	60,9	118,6
ТПУ+Fe	1,283	1,023	0,762	1,566	98,3	78,3	58,4	120,0
ТПУ+Mo	1,286	1,030	0,729	1,576	98,6	78,9	55,9	120,7

де. $\xi^2 = \frac{2\nu-1}{2\nu-2}$.

Результати визначення густини, швидкостей поширення УЗ-хвиль, коефіцієнта Пуассона ТПУ-систем подані в табл. 1.

II. Результати та їх обговорення.

Враховуючи локальні коливання структурних елементів молекулярної сітки, спектральну густину стану ($\rho(\omega)$) подамо сумою трьох незалежних складових: поздовжньої, двох поперечних та поверхневої хвиль. Такі хвилі мають різні максимальні частоти коливань, що визначаються з умови нормування $3N$ (полімер складається із N структурних елементів):

$$\rho(\omega) = \rho_l(\omega) + 2\rho_t(\omega) + \rho_R(\omega), \quad (8)$$

де $\rho_l(\omega) = \frac{V-V^*}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2$; $\rho_t(\omega) = \frac{V-V^*}{2\pi^2 v_t^3} \omega^2$;

$$\rho_R(\omega) = \frac{V^*}{2\pi^2 v_R^3} \omega^2,$$

V – об'єм тіла, V^* – об'єм, в якому поширюються поверхневі хвилі Релея.

За такого підходу частоти Дебая для коливання структурних елементів молекулярної сітки ТПУ-систем, зумовлених внутрішньо- та міжмолекулярними взаємодіями, знаходили як [16]:

$$\begin{aligned} \omega_D^l &= \left(\frac{6\pi^2 N}{V_M}\right)^{\frac{1}{3}} v_l; & \omega_D^t &= \left(\frac{6\pi^2 N}{V_M}\right)^{\frac{1}{3}} v_t, \\ \omega_D^R &= \left(\frac{6\pi^2 N}{V_M}\right)^{\frac{1}{3}} v_R, & \omega_D^{max} &= \left(\frac{18\pi^2 N}{V_M}\right)^{\frac{1}{3}} \bar{v}, \end{aligned} \quad (9)$$

де N – кількість структурних елементів молекулярної сітки в одному молі, V_M – мольний об'єм.

Значення ω_D^l , ω_D^t , ω_D^R і ω_D^{max} дають можливість визначити характеристичні температури:

$$\theta_D^l = \frac{\hbar\omega_D^l}{k}; \quad \theta_D^t = \frac{\hbar\omega_D^t}{k}; \quad \theta_D^R = \frac{\hbar\omega_D^R}{k}; \quad \theta_D^{max} = \frac{\hbar\omega_D^{max}}{k}, \quad (10)$$

де $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

З аналізу даних в табл. 2 даних для ТПУ-систем випливає, що значення частот коливання структурних елементів молекулярної сітки зумовлених поширеннями поздовжніх та поперечних збурень близькі і перевищують відповідні частоти в поверхневих шарах. Це вказує на те, що об'ємні міжструктурні взаємодії більш «жорсткі» ніж поверхневі. Значення максимальної обмежуючої частоти Дебая перевищує ω_D^l , ω_D^t , ω_D^R .

Дебаєвський спектр коливань структурних елементів молекулярної сітки відповідає інфрачервоному діапазону. Відповідні температури Дебая для досліджуваних ТПУ-систем мають межі від 55 К до 121 К. Вид наповнювача в ТПУ-системах суттєво не впливає на значення температур Дебая. Співставлення значень θ_D^l (ω_D^l) для ТПУ-систем і наповнених лінійних полімерів [11–14] вказує на те, що для структурних елементів макромолекул полівінілхлориду та полівінілбутиралу спектр поздовжніх коливань є жорсткішим. Для поперечних коливань значення θ_D^t (ω_D^t) близькі.

Температури (частоти) Дебая дають змогу оцінити міжструктурний ангармонізм при поширенні збуджень вздовж хімічних зв'язків молекулярної сітки ТПУ. Для того, щоб оцінити міжструктурний ангармонізм при реалізації внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних взаємодій, визначали відношення середньоквадратичного зміщення структурного елемента до квадрату середньої міжструктурної відстані.

В області температур $T > \theta_D$, при переході до інтегрування за частотою, для внутрішньомолекулярних взаємодій отримали :

$$\frac{\bar{x}^2}{r_1^2} = \frac{3kT\omega_D^l}{2\pi^2 \rho v_l^3 r_1^2}, \quad (11)$$

а для міжмолекулярних взаємодій:

$$\frac{\bar{y}^2}{r_2^2} = \frac{3kT\omega_D^t}{2\pi^2 \rho v_t^3 r_2^2}, \quad (12)$$

Таблиця 3.

Зміщення структурних елементів молекулярно сітки ТПУ-систем

Матеріал	$\bar{x}, \text{Å}$	$\bar{y}, \text{Å}$	$\bar{x}_R, \text{Å}$	$\bar{x}_{max}, \text{Å}$	$\frac{\bar{x}^2}{r_1^2}$	$\frac{\bar{y}^2}{r_2^2}$	$\frac{\bar{x}_R^2}{r_1^2}$	$\frac{\bar{x}_{max}^2}{r_1^2}$	$\Delta r, \text{Å}$	$\frac{\Delta r^2}{r^2}$
TPU	0,39	0,79	1,09	0,52	0,064	0,206	0,501	0,114	85,04	55,2
TPU+W	0,21	0,29	0,20	0,17	0,019	0,027	0,017	0,012	0,61	0,160
TPU+Fe	0,35	0,45	0,34	0,29	0,053	0,065	0,049	0,035	0,84	0,303
TPU+Mo	0,32	0,39	0,31	0,25	0,042	0,050	0,041	0,026	0,89	0,333

де r_1 і r_2 – відповідно рівноважні відстані між структурними елементами молекулярної сітки.

Для максимальної дебаєвської частоти та при виявленні поверхневих ефектів такі значення визначали за співвідношеннями:

$$\frac{\bar{x}_R^2}{r_1^2} = \frac{3kT\omega_D^R}{2\pi^2\rho v_R^3 r_1^2}, \quad \frac{\bar{x}_{max}^2}{r_1^2} = \frac{3kT\omega_D^{max}}{2\pi^2\rho v^3 r_1^2} \quad (13)$$

Із співвідношень (10)–(12) знаходили значення \bar{x} , \bar{y} , \bar{x}_R , \bar{x}_{max} :

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{3kT\omega_D^l}{2\pi^2\rho v_l^3}}, \quad \bar{y} = \sqrt{\frac{3kT\omega_D^t}{2\pi^2\rho v_t^3}}; \quad (14)$$

$$\bar{x}_R = \sqrt{\frac{3kT\omega_D^R}{2\pi^2\rho v_R^3}}, \quad \bar{x}_{max} = \sqrt{\frac{3kT\omega_D^{max}}{2\pi^2\rho v^3}}. \quad (15)$$

Відносну деформацію міжструктурних зв'язків у макромолекулі можна оцінити за коефіцієнтом Пуассона [22]:

$$\frac{\Delta r^2}{r^2} = \left(\frac{2-3\nu}{9(1+\nu)}\right)^2; \quad \Delta r = r \left(\frac{2-3\nu}{9(1+\nu)}\right) \quad (16)$$

За частотами Дебая визначали квазіпружні силові константи внутрішньо-та міжмолекулярної взаємодії:

$$f = \frac{(\omega_D^l)^2 M}{4}; \quad \chi = \frac{(\omega_D^t)^2 M}{4};$$

$$f_{max} = \frac{(\omega_D^{max})^2 M}{4}; \quad f_R = \frac{(\omega_D^R)^2 M}{4}. \quad (17)$$

де M – маса атомної групи молекулярної сітки.

Аналіз отриманих значень цих структурних параметрів (табл. 3.) свідчить про те, що як для внутрішньо- так і міжмолекулярної взаємодії при врахуванні ангармонійних ефектів суттєву роль відіграють силові константи третього і четвертого порядків:

Ангармонізм теплових коливань квазігратки, міжатомних (міжмолекулярних) зв'язків і нелінійність сил міжмолекулярної взаємодії можна оцінити на основі параметру Грюнаїзена. За ідентичністю потенціалу міжатомної і міжмолекулярної взаємодії для гетерогенних полімерних систем, коефіцієнт Пуассона пов'язаний з параметром Грюнаїзена співвідношенням:

$$\gamma_L = \frac{1+\nu}{1-2\nu}. \quad (18)$$

При поширенні акустичних хвиль процеси

нелінійності характеризуються акустичним параметром Грюнаїзена:

$$\gamma_A = \frac{3(1+\nu)}{2(2-3\nu)}. \quad (18^*)$$

Аналіз отриманих значень цих структурних параметрів (табл. 3.) свідчить про те, що як для внутрішньо- так і міжмолекулярної взаємодії при врахуванні ангармонійних ефектів суттєву роль відіграють силові константи третього і четвертого порядків:

$$q = \frac{\gamma_L f}{r_1}; \quad q' = \frac{\gamma_L \chi}{r_2}; \quad q_{max} = \frac{\gamma_L f_{max}}{r}; \quad q_R = \frac{\gamma_L f_R}{r}, \quad (19)$$

$$h = \frac{(m_1+m_2+1)^2-36(m_1m_2-2)}{36r_1^2} f;$$

$$h' = \frac{(m_1+m_2+1)^2-36(m_1m_2-2)}{36r_1^2} \chi. \quad (20)$$

де m_1, m_2 – показники степеня в потенціалі Леннард-Джонса, $m_1 = 12, m_2 = 6$; r_1, r_2 – рівноважні відстані при внутрішньомолекулярній та міжмолекулярній взаємодіях.

Відомо, що елементарний акт вимушено-еластичної деформації склоподібних полімерів може відбуватися тільки при наявності флуктуаційних мікропустот достатніх розмірів. Тому відношення об'єму мінімальної дірки V_h до молекулярного об'єму можна розглядати як вимушено-еластичну деформацію при всебічному стисненні чи розтягу. Теорія вільного об'єму дає такий же результат, як і фононна теорія вимушено-еластичної деформації склоподібних полімерів. Згідно цієї теорії, критична деформація ε_B , що відповідає вимушеній еластичності, обернено пропорційна параметру Грюнаїзена:

$$\varepsilon_B = \frac{1}{2\gamma_L}, \quad (21)$$

критична деформація зсуву при якій втрачається стійкість системи:

$$\varepsilon_{zc} = \frac{1}{3\gamma_L}, \quad (22)$$

а максимальна межа деформації міжструктурного зв'язку:

$$\varepsilon_d = \frac{1}{6\gamma_L}, \quad (23)$$

3 використанням акустичного параметру

Грюнайзена ці характеристики визначали як:

$$\varepsilon_{в,А} = \frac{1}{10} \left(\frac{9}{2\gamma_A} - 1 \right); \quad \varepsilon_{зс,А} = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{2\gamma_A} - \frac{1}{3} \right);$$

$$\varepsilon_{д,А} = \frac{1}{10} \left(\frac{3}{2\gamma_A} - \frac{1}{3} \right). \quad (24)$$

Потенціальна енергія визначається як:

$$U_{\Pi} = \frac{fx^2}{2} - \frac{qx^3}{3} + \frac{hx^4}{4}. \quad (25)$$

Проведені розрахунки цих параметрів (табл. 4) засвідчують, що ауксетичні ТПУ-системи є високоеластичними і можуть зазнавати значних деформацій.

Враховуючи, що гетерогенна полімерна система при $\varphi \geq \varphi_{кр}$ є сукупністю макрогранок [6, 15], вибираємо у композиції одну із них з періодом L і розглянемо діючу на неї сумарну силу.

Повну силу визначимо як суму лише тих сил, які діють на цей об'єм з боку оточуючих його частин тіла. Оскільки ці сили діють на макрогранку через її поверхню, то крім сил міжатомної взаємодії на частинки тіла у напрямку осі z можуть діяти поверхневі сили F_n . Якщо у напрямку нормалі до

поверхні прикладене напруження G , то середнє значення поверхневої сили, яка припадає на один атом зовнішнього шару, складе $F_1 = \frac{G}{n_0}$, де n_0 – кількість поперечних зв'язків у молекулярній сітці ТПУ. Розглядають випадок деформації композиції, яка супроводжується зміною об'єму без зміни форми тіла. За припущенням, що довжина хвилі набагато більша, ніж відстань між двома сусідніми атомами системи, деформаційний процес пружних коливань в системах із $\nu < 0$ поширюється у вигляді еліпсоїда обертання, який розширюється [23]. За такого моделювання коефіцієнт Пуассона можна подати через температури (частоти) Дебая:

$$\nu = -\frac{v_t}{v_l} \left(\frac{\omega_D^t}{\omega_D^l} \right)^2. \quad (26)$$

Оскільки ТПУ-системи на молекулярному рівні розглядаються як сіткові структури з внутрішньо- та міжмолекулярними зв'язками, за їх моделями [24, 25] коефіцієнт Пуассона рівний:

$$\nu = -\frac{1}{n_0} \frac{\bar{y} r_1}{\bar{x} r_2}; \quad \nu = -\frac{1}{n_0} \frac{r_1}{r_2} \sqrt{\frac{\omega_D^t v_l^2}{\omega_D^l v_t^2}}. \quad (27)$$

Таблиця 4.

Параметр Грюнайзена та силові константи третього та четвертого порядків ТПУ-систем

Матеріал	ТПУ	ТПУ+W	ТПУ+Fe	ТПУ+Mo
γ_L	0,003	0,51	0,36	0,34
γ_A	0,002	0,42	0,31	0,28
f , Н/м	5,96	7,02	6,83	6,86
χ , Н/м	4,46	4,18	4,34	4,40
f_R , Н/м	∞	2,62	2,41	2,21
f_{max} , Н/м	10,06	9,94	10,17	10,31
$q \cdot 10^{-10}$, Н/м ²	0,01	2,32	1,60	1,51
$q' \cdot 10^{-10}$, Н/м ²	0,008	1,38	1,01	0,97
$q_R \cdot 10^{-10}$, Н/м ²	∞	0,87	0,56	0,49
$q_{max} \cdot 10^{-10}$, Н/м ²	0,02	3,29	2,38	2,28
$h \cdot 10^{-20}$, Н/м ³	148,94	175,43	170,68	171,43
$h' \cdot 10^{-20}$, Н/м ³	- 85,32	- 79,96	- 83,02	- 84,17
$h_R \cdot 10^{-20}$, Н/м ³	∞	- 65,47	- 60,23	- 55,23
$h_{max} \cdot 10^{-20}$, Н/м ³	- 251,40	- 248,40	- 254,15	- 257,65

Таблиця 5.

Потенціальна енергія, вимушена еластичність, критична деформація зсуву та максимальна межа деформації міжструктурного зв'язку ТПУ-систем

Матеріал	ТПУ	ТПУ+W	ТПУ+Fe	ТПУ+Mo
$U_{\Pi позд} \cdot 10^{21}$, Дж	4,53	1,53	4,13	3,48
$U_{\Pi попер} \cdot 10^{21}$, Дж	13,90	0,92	3,90	3,05
$U_{\Pi R} \cdot 10^{21}$, Дж	$\frac{\infty}{0}$	0,35	1,07	0,91
$U_{\Pi max} \cdot 10^{21}$, Дж	13,58	1,38	4,23	3,11
ε_B	166,667	0,980	1,387	1,471
$\varepsilon_{в,А}$	224,9	0,971	1,352	1,507
$\varepsilon_{зв}$	111,112	0,654	0,924	0,980
$\varepsilon_{зв,А}$	149,94	0,654	0,908	1,011
ε_d	55,556	0,327	0,462	0,490
$\varepsilon_{д,А}$	74,97	0,327	0,454	0,506

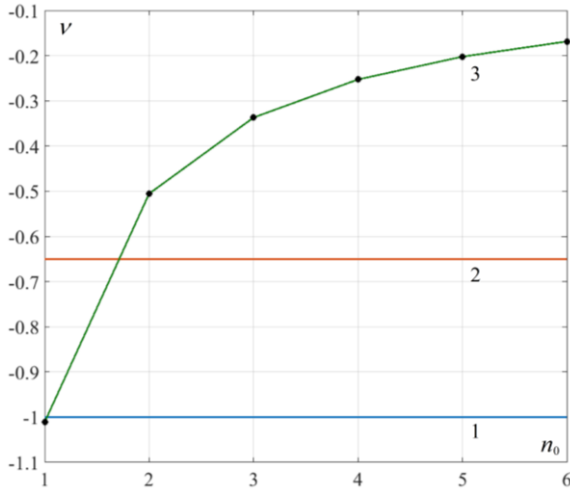


Рис. 1. Залежність ν від n_0 для ТПУ: 1 – експеримент; 2 – за співвідношенням (26); 3 – за співвідношенням (27).

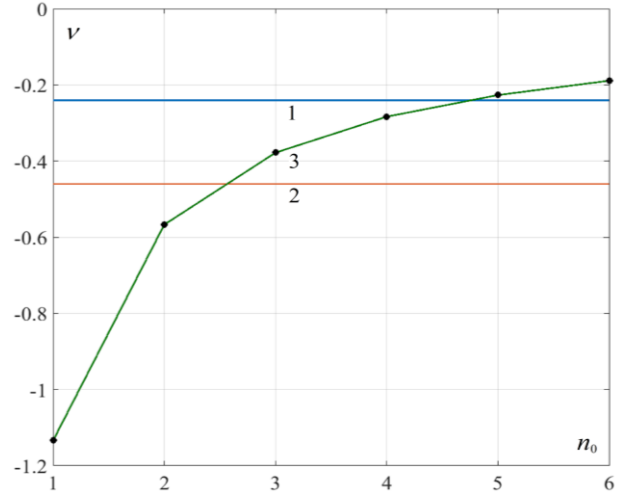


Рис. 2. Залежність ν від n_0 для ТПУ+W: 1 – експеримент; 2 – за співвідношенням (26); 3 – за співвідношенням (27).

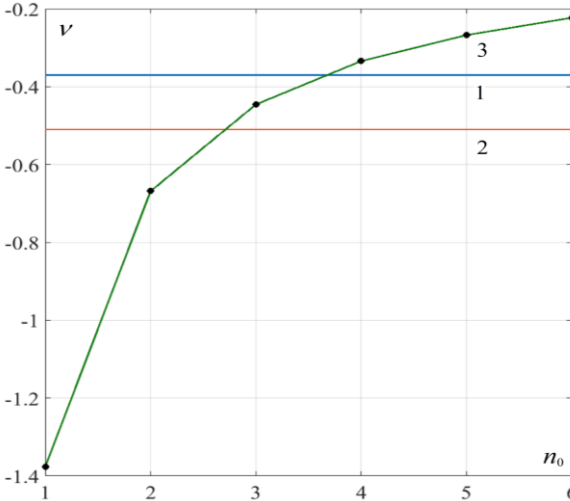


Рис. 3. Залежність ν від n_0 для ТПУ+Fe: 1 – експеримент; 2 – за співвідношенням (26); 3 – за співвідношенням (27).

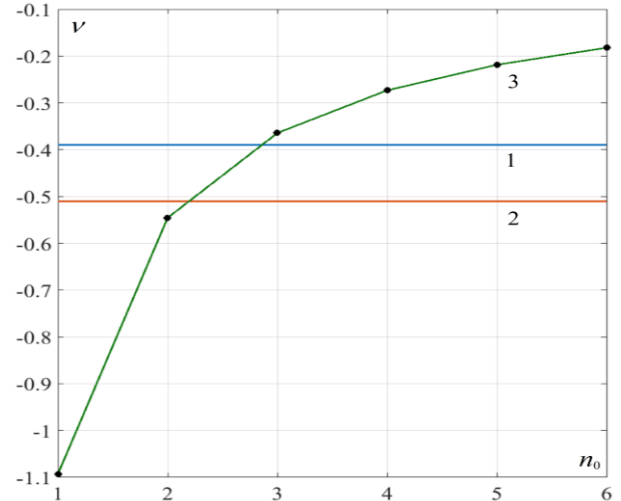


Рис. 4. Залежність ν від n_0 для ТПУ+Mo: 1 – експеримент; 2 – за співвідношенням (26); 3 – за співвідношенням (27).

Як слідує з результатів представлених на рис. 1–4 кількість поперечних зв'язків, які зазнають деформаційного впливу при поширенні ультразвукової хвилі різна, зокрема, для вихідного ТПУ рівна 1, ТПУ + Мо 2–3, ТПУ + Fe, ТПУ + W 3–4.

Якщо для частинок і квазічастинок, які здатні переміщуватися в структуроутвореннях ТПУ-систем, ввести поняття дебаєвського імпульсу [26], то можна оцінити їх розміри. Для поздовжнього напрямку (вісь Ox) згідно співвідношень (9)–(10) отримаємо:

$$\hbar\omega_D^l = k\theta_D^l = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL_l^2};$$

$$L_l = h\sqrt{\frac{1}{2mk}}(\theta_D^l)^{-\frac{1}{2}}; \quad L_l = \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m}}(\omega_D^l)^{-\frac{1}{2}}. \quad (28)$$

а в поперечному (вісь Oy):

$$\hbar\omega_D^t = k\theta_D^t = \frac{2p_y^2}{2m} = \frac{2\hbar^2}{2mL_t^2};$$

$$L_t = h\sqrt{\frac{1}{mk}}(\theta_D^t)^{-\frac{1}{2}}; \quad L_t = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m}}(\omega_D^t)^{-\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

У випадку поверхневих ефектів розміри структуроутворень визначали як:

$$\hbar\omega_D^R = k\theta_D^R = \frac{2p^2}{2m} = \frac{2\hbar^2}{2mL_R^2};$$

$$L_R = h\sqrt{\frac{1}{mk}}(\theta_D^R)^{-\frac{1}{2}}; \quad L_R = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m}}(\omega_D^R)^{-\frac{1}{2}}. \quad (30)$$

Обмеження частотного спектру значеннями ω_D^{max} дає змогу оцінити лінійні розміри об'ємних структуроутворень:

$$\hbar\omega_D^{max} = k\theta_D^{max} = \frac{3p^2}{2m} = \frac{3\hbar^2}{2mL_{max}^2};$$

Таблиця 6.

Розміри частинок і квазічастинок, які здатні переміщуватися в структуроутвореннях ТПУ-систем

Material	TPU	TPU+W	TPU+Fe	TPU+Mo
L_{11} , нм	13,8	13,3	13,4	13,3
L_{12} , нм	0,032	0,031	0,031	0,031
L_{13} , нм	1320	1266	1275	1273
L_{14} , нм	29499	28307	28505	28472
L_{r1} , нм	14,9	15,1	15,0	14,9
L_{r2} , нм	0,035	0,035	0,035	0,035
L_{r3} , нм	1418	1441	1428	1423
L_{r4} , нм	31706	32231	31922	31814
L_{R1} , нм	12,1	12,2	12,1	12,1
L_{R2} , нм	0,028	0,029	0,028	0,028
L_{R3} , нм	1156	1161	1154	1150
L_{R4} , нм	25851	25951	25801	25719
L_{max1} , нм	17,8	17,0	17,3	17,7
L_{max2} , нм	0,042	0,039	0,041	0,042
L_{max3} , нм	16915	16194	16541	16912
L_{max4} , нм	37894	36212	26988	37841

$$L_{max} = h \sqrt{\frac{3}{2mk}} (\theta_D^{max})^{-\frac{1}{2}}; L_{max} = \sqrt{\frac{3\pi h}{m}} (\omega_D^{max})^{-\frac{1}{2}}. (31)$$

Обчислення L_{11} , L_{r1} , L_{R1} , L_{max1} , для електрона ($m_1 = 9,31 \cdot 10^{-31}$ кг) вказують на те, що їх значення (табл. 6.) близькі до лінійних розмірів структуроутворень ТПУ-систем, отриманих на основі фрактальних підходів [27].

У випадку участі в процесах передачі енергії чи імпульсу атомних груп ($m_2 = 1,66 \cdot 10^{-25}$ кг), значення L_{12} , L_{r2} , L_{R2} , L_{max2} корелюють з відповідними параметрами, що характеризують відхилення структурних елементів макромолекули ТПУ при поширенні ультразвукових або теплових хвиль (табл. 3). Для звукових ($m_3 = 9,12 \cdot 10^{-35}$ кг) та теплових ($m_4 = 1,81 \cdot 10^{-37}$ кг) відповідні значення розмірів структуроутворень вказують на їх здатність переміщуватися вздовж силових зв'язків структурних елементів макромолекул на значні відстані, що значно перевищують лінійні розміри наноструктурованих областей (впорядкованих та невпорядкованих) в ТПУ-системах [6, 27].

Висновки

Використання параметру температури (частоти) Дебая для прогнозування процесів структуроутворення та перенесення енергії в металонаповнених полімерних системах дозволяє передбачати вияви ауксетичної поведінки при поширенні ультразвукових хвиль (за умови $\theta_D^l = \theta_D^r$, або $\omega_D^l = \omega_D^r$). За значеннями температур (частот) Дебая проаналізовані гармонічні та ангармонічні ефекти для структурних елементів макромолекул ТПУ. Так як зміщення структурних елементів макромолекул мають порядок міжструктурної відстані, то складові енергії взаємодії в її розкладі є величинами одного порядку в розрахунку на один структурний елемент. При ангармонічних ефектах

вищих порядків стає відчутним вплив і міжмолекулярних взаємодій. Параметри, що характеризують критичні деформації міжструктурних зв'язків, вимушеної еластичності, зсуву для ТПУ-систем значно відрізняються від відповідних значень для систем на основі лінійних аморфних полімерів. Значення температур Дебая дають змогу аналізувати структурованість ауксетичних полімерних композицій.

Через температури (частоти) Дебая коефіцієнт Пуассона можна виразити використавши співвідношення (3), (7) та (9):

$$\nu = \frac{2 - \left(\frac{\omega_D^l}{\omega_D^r}\right)^2}{2 \left(1 - \left(\frac{\omega_D^l}{\omega_D^r}\right)^2\right)} = \frac{2 - \left(\frac{\theta_D^l}{\theta_D^r}\right)^2}{2 \left(1 - \left(\frac{\theta_D^l}{\theta_D^r}\right)^2\right)}$$

та параметри Грюнаїзена за виразами (18), (18*):

$$\gamma_L = \frac{3}{2} \left(\frac{\omega_D^l}{\omega_D^r}\right)^2 - 2 = \frac{3}{2} \left(\frac{\theta_D^l}{\theta_D^r}\right)^2 - 2;$$

$$\gamma_A = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{\omega_D^l}{\omega_D^r}\right)^{-4}}{\left(\frac{\omega_D^l}{\omega_D^r}\right)^{-2} + 2} = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{\theta_D^l}{\theta_D^r}\right)^{-4}}{\left(\frac{\theta_D^l}{\theta_D^r}\right)^{-2} + 2}.$$

Отримані співвідношення для коефіцієнту Пуассона та параметрів Грюнаїзена через температуру Дебая дають можливість визначати ці параметри не тільки за результатами механічних вимірювань, але й теплофізичних, інфрачервоної спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу (визначаються температури Дебая).

Шевчук Т.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання Рівненського державного гуманітарного університету;

Бордюк М.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фундаментальних дисциплін Рівненської медичної академії;

Мащенко В.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри автоматизації, електротехнічних та комп'ютерно-інтегрованих технологій Національного

університету водного господарства та природокористування (м. Рівне), провідний інженер-технолог НВФ „Продокологія”;

Кривцов В.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання Рівненського державного гуманітарного університету;

Мащенко Л.В. – студентка факультету терапії та реабілітації Львівського державного університету фізичної культури імені Івана Боберського.

- [1] O. P. Cheiliakh, Ya. O. Cheiliakh, *Implementation of physical effects in the operation of smart materials to form their properties*, Progress in Physics of Metals, 21 (3), 363, (2020); <https://doi.org/10.15407/ufm.21.03.363>.
- [2] M. A. Levina, D. G. Miloslavskii, M. V. Zabalov, *Green chemistry of polyurethanes: synthesis, functional composition and reactivity of cyclocarbonate-containing sunflower oil triglycerides—renewable raw materials for new urethanes*, Polymer Science, Series B, 61, 540, (2019); <https://doi.org/10.1134/S1560090419050117>.
- [3] T. T. Alekseeva, N. V. Babkina, N. V. Iarova, O. M. Gorbatenko, *Influence of the method of obtaining titanium containing interpenetrating polymer meshes on the kinetics of their formation, viscoelastic and thermophysical properties when varying the Ti-component*, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 18 (1), 125, (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.125>.
- [4] K. S. Bhullar. *Three decades of auxetic polymers: a review*, e-Polymers. 15 (4), 205 (2015); <https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0193>.
- [5] F. Scarpa, J. R. Yates, L. G. Ciffo S. Patsias, *Dynamic crushing of auxetic open-cell polyurethane foam*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 216 (12), 1153, (2002); <https://doi.org/10.1243/095440602321029382>.
- [6] T. M. Shevchuk, M. A. Bordyuk, V. V. Krivtsov, V. A. Mashchenko. *Fractal-percolation approach for determination of structural and mechanical properties of metal-filled polyurethane auxetics*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 42 (9), 1293, (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1293>.
- [7] M. N. Magomedov. *On the calculation of the Debye temperature and crystal-liquid phase transition temperature of a binary substitution alloy*, Physics of the Solid State, 60, 981, (2018); <https://doi.org/10.1134/S1063783418050190>.
- [8] M. N. Magomedov. *A change in the Debye temperature of a single-component substance upon amorphization*, Technical Physics Letters. 45, 1042, (2019); <https://doi.org/10.1134/S1063785019100249>.
- [9] E. P. Troitskaya, E. A. Pilipenko, I. I. Gorbenko. *Specific Heat Capacity and the Debye Temperature of a Compressed Crystalline Neon in the Model of Deformable Atoms*, Physics of the Solid State, 62, 2393, (2020); <https://doi.org/10.1134/S1063783420120288>.
- [10] M. D. Raranskyi, V. N. Balazyuk, M. M. Gunyko, F. Ya. Struk. *Analysis of specific auxetic properties of fullerite C60*, East-European Journal of Enterprise Technologies 5 (5(77)) Applied physics. Materials Science, 18, (2015); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51345>.
- [11] B. S. Koluev, M. A. Borduk, Yu. S. Lipatov. *Frequency spectrum of structural elements of filled polyvinyl chloride*, Dopovidi NAN Ukrainy, 8, 112, (1995).
- [12] B. S. Kolupaev, N. A. Bordyuk, O. M. Voloshin, Yu. S. Lipatov. *The frequency spectrum of the structure elements of filled polyvinylchloride*, Journal of Polymer Materials, 12, 143, (1995).
- [13] M. A. Borduk, B. S. Kolupaev, Yu. S. Lipatov. *Contribution of the macrolattice to the dynamic and thermophysical properties of filled poly(vinyl chloride)*, Ukrainian Chemical Journal, 62 (4), 136, (1996).
- [14] M. A. Borduk, O. M. Voloshin, B. S. Kolupaev, Yu. S. Lipatov. *Thermal energy transfer processes in heterogeneous systems based on linear amorphous polymers*, Ukrainian Journal of Physics, 41 (4), 438, (1996).
- [15] T. M. Shevchuk, M. A. Bordyuk, V. V. Krivtsov, V. V. Kukla, V. A. Mashchenko. *Viscoelastic properties of filled polyurethane auxetics*, Physics and Chemistry of Solid State, 22 (2), 32, (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.328-335>.
- [16] V. V. Klepko, B. B. Kolupaev, E. V. Lebedev, V. A. Mashchenko. *Contribution of surface rayleigh waves to the heat capacity of poly(vinyl chloride)*, Polymer Science, Series A, 51 (9), 986, (2009); <https://doi.org/10.1134/S0965545X09090041>.
- [17] M. Ya. Seneta, R. M. Peleshchak, A. I. Nesterivskiy, N. I. Lazurchak, S. K. Guba. *The influence of adsorbed atoms concentration on the temperature coefficient of resonant frequency of the quasi-Rayleigh wave*, Condensed Matter Physics, 24 (1), 13401: 1, (2021); <https://doi.org/10.5488/CMP.24.13401>.
- [18] G. M. Kvashnin, B. P. Sorokin and S. I. Burkov. *Excitation of surface acoustic waves and Lamb waves at superhigh frequencies in a diamond-based piezoelectric layered structure*, Acoustical Physics, 67 (1), 38, (2021); <https://doi.org/10.1134/S1063771021010024>.
- [19] Physical acoustics / Editors W. P. Mason, R. N. Thurston. VI, (Academic Press, 1988).
- [20] P. C. Vinh, P. G. Malischewsky. *Explanation for Malischewsky's approximate expression for the Rayleigh wave velocity*, Ultrasonics, 45 (1), 77 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.07.001>.

- [21] V. A. Mashchenko. *Method determinations of the dynamic Poisson's ratio of polymers auxetic using three types of acoustic waves*, International scientific-technical journal "Measuring and Computing Devices in Technological Processes, 1, 16, (2020); <https://doi.org/10.31891/2219-9365-2020-65-1-3>.
- [22] S. S. Sangadiev, M. V. Darmaev, D. S. Sanditov. *Elastic moduli and Poisson ratio of amorphous organic polymers*, Polymer Science, Series A, 62, 174, (2020); <https://doi.org/10.1134/S0965545X20030116>.
- [23] B. S. Kolupaev, Yu. S. Lypatov, V. Y. Nykytchuk, N. A. Bordyuk, O. M. Voloshyn. *Composite materials with negative Poisson coefficient*, Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal, 69 (5), 726 <https://doi.org/10.1007/bf02606165>.
- [24] V.A. Mashchenko, V. P. Kvasnikov. *Measurement methods and automated instrument systems for determining modulus of elasticity*, (Volynski oberegy, Rivne, 2023).
- [25] Y. Liu, H. Hu *A review on auxetic structures and polymeric materials*, Scientific Research and Essays, 5 (10), 1052, (2010); <https://academicjournals.org/journal/SRE/article-abstract/27EF13219060>.
- [26] I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. R. Tsizh, Y. Y. Horbenko, *Transport and Relaxation of Charge in Organic-Inorganic Nanocomposites*, Acta Physica Polonica, Series A, 133 (4), 851. (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.851>.
- [27] T. M. Shevchuk, M.A. Borduk. *Fractality and Grüneisen parameter of polymer systems with negative Poisson's ratio*, Physics and Chemistry of Solid State, 17 (4), 476, (2016); <https://doi.org/10.15330/pcss14.4.476-481>.

T.M. Shevchuk¹, M.A. Bordyuk², V.A. Mashchenko³, V.V. Krivtsov¹, L.V. Mashchenko⁴

Debye temperatures and nanostructuring of polyurethane auxetics

¹Rivne State Humanities University, Rivne, Ukraine,

²Rivne Medical Academy, Rivne, Ukraine,

³National University of Water and Environmental Engineering, Scientific and Manufacturing Firm „Prodecologia”, Rivne, Ukraine, v.a.mashchenko@nuwm.edu.ua

⁴Ivan Boberskyi Lviv State University of Physical Culture, Lviv, Ukraine,

Based on experimental values of longitudinal and transverse ultrasonic wave propagation velocities and surface Rayleigh wave velocities were calculated phonon energies and Debye limiting frequencies and temperatures were determined of metal-filled polyurethane auxetics samples. Modeling the structural formations of such systems and obtaining the value of the lattice and Grüneisen acoustic parameter made it possible to find the root-mean-square displacement of the atomic groups of the macromolecule, as well as the limits of forced elasticity, shear deformation, and deformation of the interstructural bond. The relationship between Debye frequencies (temperatures) and Poisson's ratio, Grüneisen parameter, was established. A quantum-mechanical approach to the movement of electrons, atomic groups of macromolecules, thermal and sound phonons made it possible to estimate the size of nanoformations in the composition. The theoretical values of Poisson's ratio obtained on the basis of models of polymer auxetics and processes of propagation of ultrasonic waves in such systems are analyzed.

Keywords: polymer auxetic, longitudinal, transverse and surface waves, propagation velocity, Poisson's ratio, temperatures and Debye frequencies, root mean square deviation, nanostructuredness.