

PACS: 82.35.Lr

Б.Б. Колупаев<sup>1</sup>, В.В. Клепко<sup>1</sup>, Е.В. Лебедев<sup>1</sup>, Б.С. Колупаев<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В $T$ - $p$ -РЕЖИМЕ НА ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ПОЛИСТИРОЛА

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина  
E-mail: Boris.Kolupaev@gmail.com

<sup>2</sup>Ровенский государственный гуманитарный университет Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины  
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2011 года

*Приведены результаты экспериментальных исследований тепловых свойств (теплоемкости, теплопроводности) образцов поливинилхлорида (ПВХ), поливинилбутираля (ПВБ), полистирола (ПС), полученных в режиме температура–давление. Показано, что повышение давления более 100–120 МПа приводит к их нелинейному изменению. Обсуждаются процессы структурного упорядочения среды, вызванного изменением давления в диапазоне 10–300 МПа.*

**Ключевые слова:** свободный объем, тепловые свойства, теплоемкость, теплопроводность,  $T$ - $p$ -режим

### Введение

Знание тепловых свойств полимеров играет важную научно-практическую роль в процессе получения, переработки и эксплуатации готовых изделий [1]. При этом наиболее актуальными выступают исследования поведения линейных гибкоцепных полимеров во внешних силовых и температурных полях, с помощью которых формируют их структуру и свойства [2]. Установлено [3], что некоторые эффекты влияния давления  $p$  на комплекс свойств материала являются общими для широкого класса веществ. Их рассмотрение в случае полимеров [4] позволило сделать заключение о необходимости классификации давлений. Предложено различать два режима давления:  $T$ - $p$  и  $p$ - $T$  [2]. Первый режим отличается от второго тем, что исходный полимер и/или гетерогенную систему на его основе помещают в предварительно разогретую пресс-форму и только после этого прикладывают необходимое (в дальнейшем мы будем называть его технологическим) давление.

В основном [5] теплофизические свойства полимеров исследуют в зависимости от величины гидростатического давления. При этом, как правило, не существует однозначной интерпретации полученных результатов с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Однако наибольший научно-практический интерес представляют исследования поведения полимерных систем, сформированных в определенных  $T$ - $p$ -условиях [6]. К сожалению, таких работ не достаточно для того, чтобы сделать научно обоснованные выводы и рекомендации относительно технологии получения и эксплуатации полимерных материалов. Цель данной работы – экспериментально изучить тепловые свойства образцов ПВХ, ПВБ, ПС, сформированных в изотермических условиях при высоких технологических давлениях.

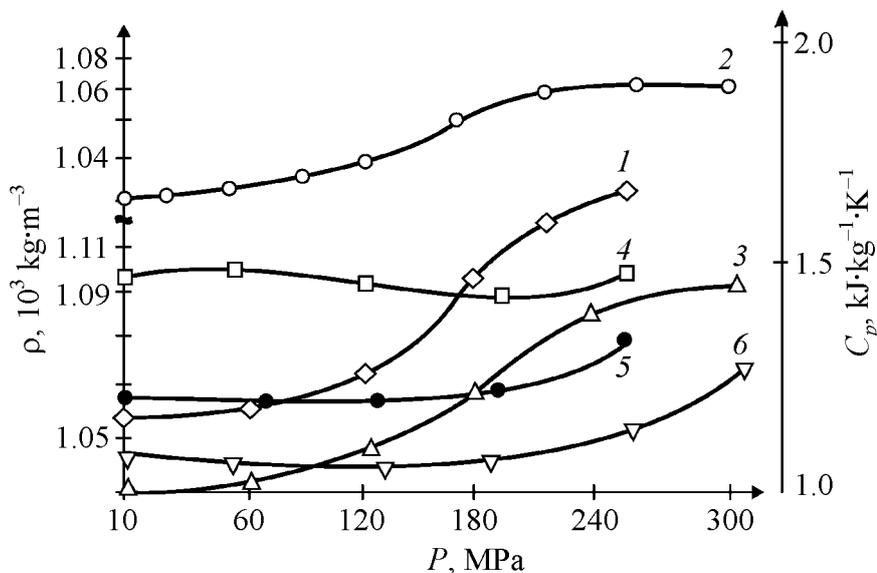
### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны одни из наиболее распространенных в промышленности типичных представителей линейных гибкоцепных полимеров: пересажженный ПВХ-С-63-59 М (ЗАО «Каустик»), температура стеклования  $T_g = 354$  К; ПВБ – аморфный карбоцепной марки ПШ (ДС-9439, ПО «Лабтех»),  $T_g = 330$  К; атактический ПС марки Styron 678E (производства DOW Chemical Company),  $T_g = 361$  К.

Образцы готовили методом горячего прессования при  $T = T_g + 40$  К в режиме температура–давление при  $10.0 \leq p \leq 300.0$  МПа [3]. Акустические свойства систем исследовали на частоте  $\omega = 0.4$  МГц импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины при продольной деформации и сдвиге [3]. Плотность  $\rho$  полимера находили согласно работе [3]. Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  и теплоемкость  $C_p$  материала определяли с помощью модифицированных установок «ИТ- $\lambda$ -400», «ИТ-С-400» при скорости нагрева  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  [3].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследований влияния давления прессования при  $T = 303$  К на величину плотности  $\rho$  образцов ПВХ, ПВБ и ПС. Из полученных зависимостей  $\rho(p, T)$  следует, что по мере повышения давления  $p$  наблюдается изменение плотности материала. Характерно, что в области  $p = 10$ – $80$  МПа преобладающим является эффект, связанный с линейным уменьшением объема системы. Однако в диапазоне  $p = 80$ – $160$  МПа происходит более интенсивное изменение величины  $\rho$ . При дальнейшем возрастании давления до значения  $200$  МПа для всех систем в стеклообразном состоянии наблюдается нелинейное увеличение плотности образцов. Рост давления в диапазоне  $200$ – $300$  МПа приводит к появлению области «плато», положение которой зависит от типа полимера.



**Рис. 1.** Зависимость плотности  $\rho$  полимерных систем при  $T = 303$  К и теплоемкости при  $T = 313$  К от величины давления в  $T$ - $p$ -режиме  $\rho$ : 1 – ПВБ, 2 – ПВХ, 3 – ПС;  $C_p$ : 4 – ПВХ, 5 – ПВБ, 6 – ПС

Таким образом, анализ рис. 1 показывает, что для всех исследованных систем графическую зависимость  $\rho = f(p)_T$  можно представить в виде трех участков: 1) область давлений до 80 МПа отвечает линейному возрастанию плотности материала; 2) в случае  $p = 120$ –200 МПа происходит наиболее интенсивный рост  $\rho$  и 3) медленное увеличение  $\rho$  при  $p = 200$ –300 МПа. Аналитически зависимость  $\rho(p, T)$  описывается соотношением

$$\rho(p, T) = \rho(p_{10})_T (1 + \varepsilon)^2, \quad (1)$$

где  $\rho(p_{10})_T$  – плотность при  $p = 10$  МПа. При  $T = 303$  К для ПВХ  $\rho(p_{10})_T = 1.401$ , для ПВБ – 1.072, для ПС – 1.052;  $\varepsilon$  – постоянный коэффициент. Значения  $\varepsilon$  при  $T = 303$  К и различных давлениях для исследуемых полимерных систем приведены в таблице.

Таблица

Параметры  $\varepsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  для полимерных систем при различных давлениях

Параметр	Материал	Давление, МПа					
		10	60	120	180	240	300
$\varepsilon, 10^{-3}$	ПВХ	3.6	70.0	142.0	214.0	216.0	217.0
	ПВБ	7.4	28.0	180.0	230.0	310.0	330.0
	ПС	6.7	31.0	93.0	107.0	183.0	251.0
$\gamma$	ПВХ	1.02	1.03	1.01	1.02	1.05	1.10
	ПВБ	1.01	1.02	1.04	1.04	1.06	1.07
	ПС	1.00	1.02	1.02	1.03	1.12	1.20
$\beta$	ПВХ	1.03	1.04	1.00	0.87	0.92	1.20
	ПВБ	1.10	1.12	1.14	1.15	1.17	1.19
	ПС	1.01	1.00	1.00	1.01	1.10	1.32

На рис. 1 также представлены результаты зависимости величины теплоемкости  $C_p$  полимерных систем от технологического давления при  $T = 313$  К. Характер изменения  $C_p = f(p)_T$  для ПВХ, ПВБ и ПС при  $10 \leq p \leq 300$  МПа идентичен. Так, в диапазоне  $p = 10$ –240 МПа величина  $C_p(p)$  незначительно уменьшается, однако при  $p \geq 240$  МПа наблюдается интенсивный ее рост. Аналитически зависимость изменения  $C_p = f(p)_T$  можно представить как

$$C_p = C(p_{10})_T \beta^\gamma, \quad (2)$$

где  $C(p_{10})_T$  – теплоемкость при  $p = 10$  МПа. При  $T = 313$  К для ПВХ  $C(p_{10})_T = 1.56$ , для ПВБ – 1.33, для ПС – 1.20;  $\beta$ ,  $\gamma$  – постоянные коэффициенты. Значения  $\beta$  и  $\gamma$  при  $T = 313$  К и различных давлениях для исследуемых полимерных систем приведены в таблице.

Установлено [7], что по мере повышения величины внешнего давления в  $T$ - $p$ -режиме в полимерах наблюдается интенсивное изменение величины коэффициента квазиупругой силы, а также частоты колебаний структурных элементов. При этом в первом приближении [8] можно считать, что

$$C_p = \sum_{i=1}^3 C_i, \quad (3)$$

где  $i = 1, 2, 3$ ;  $C_1$  – соответствует высокочастотному интрамолекулярному колебательному и вращательному движению отдельных атомных групп полимерной цепи (Н, С1 в случае ПВХ; О, –О–СН–О– – ПВБ; Н, R – ПС);  $C_2$  – составляющая низкочастотных акустических колебаний;  $C_3$  – обусловлена вкладом дефектов структуры в энергетическое состояние системы. Для расчета величины энергии связи между атомами цепи главных валентностей ПВХ, ПВБ и ПС используем полуэмпирическое уравнение Морзе [9]:

$$U(a) = D \{ \exp[-2\mu(a - a_0)] - 2 \exp[\mu(a - a_0)] \}, \quad (4)$$

где  $U(a)$  – потенциальная энергия системы;  $D$  – энергия диссоциации связи;  $a$  и  $a_0$  – расстояния между структурными элементами соответственно в какой-либо момент времени и в состоянии равновесия;  $\mu$  – постоянная, величина которой зависит от амплитуды колебаний взаимодействующих структурных элементов. В первом приближении можно считать, что  $da = a - a_0$ . Уменьшение под влиянием внешнего давления в  $T$ - $p$ -режиме расстояния между атомами на величину  $da$  соответствует изменению квазиупругой силы  $f$  на величину  $df = \frac{\partial^3 U(a)}{\partial a^3}$ . В свою очередь, частота колебаний атомов полимерной цепи за счет ее деформации внешним силовым полем изменится на величину

$$-\frac{1}{v} \frac{d \ln v}{da} = -\frac{1}{2f} \frac{df}{da} = \frac{\mu}{2} \frac{4 \exp(-2\mu a_0 |\tau| f) - \exp(-\mu a_0 |\tau| f)}{2 \exp(-2\mu a_0 |\tau| f) - \exp(-\mu a_0 |\tau| f)}, \quad (5)$$

где  $\tau = -\frac{1}{a_0} \frac{\partial a(f)}{\partial f}$  – сжимаемость цепи.

Таким образом, по мере повышения давления в  $T$ - $p$ -режиме в системе происходят изменения величины квазиупругой силы, а соответственно и частоты колебаний структурных элементов, что проявляется в характере зависимости  $C_p = f(p)_T$ . Проведенный анализ показал, что в случае ПВХ при  $p = 60$  МПа  $(\partial C_1 / \partial p)_T = 0$ ;  $(\partial C_2 / \partial p)_T = \psi(U(a), D)$  и величина  $C_3 = \varphi(p)_T$  уменьшается по мере повышения давления в диапазоне  $180 \geq p \geq 10$  МПа. При  $p \geq 180$  МПа возрастает потенциал торможения атомных групп, что вызывает увеличение теплоемкости системы (рис. 1).

Считаем, что в дебаевском приближении число колебаний структурных элементов, приходящихся на интервал частот  $dv$ , составляет [8]:

$$Z(v) = 4\pi V_0 \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) v^2 dv, \quad (6)$$

где  $V_0$  – объем системы. При этом их ограничивающая частота  $v(p)_T$  в случае поперечных и продольных колебаний равна

$$v(p)_T = \left( \frac{9N}{4\pi V(p)} \frac{v_l^3 v_t^3}{v_l^3 + v_t^3} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где  $9N$  – число атомов;  $V(p)$  – объем системы при давлении  $p$ ;  $v_l, v_t$  – соответственно скорости распространения продольных и сдвиговых колебаний [7]. Если, следуя [8], макромолекулу ПВХ, ПВБ, ПС представить в виде линейной цепи типа  $ABAB\dots$ , в которой поочередно расположены два структурных элемента массами  $M_A$  и  $M_B$  (пусть  $M_B < M_A$ ), тогда величина коэффициента квазиупругой связи между ними  $f$  по цепи главных валентностей составит

$$f = \frac{(\omega_D^l)^2 M_A M_B}{2(M_A + M_B)}, \quad (8)$$

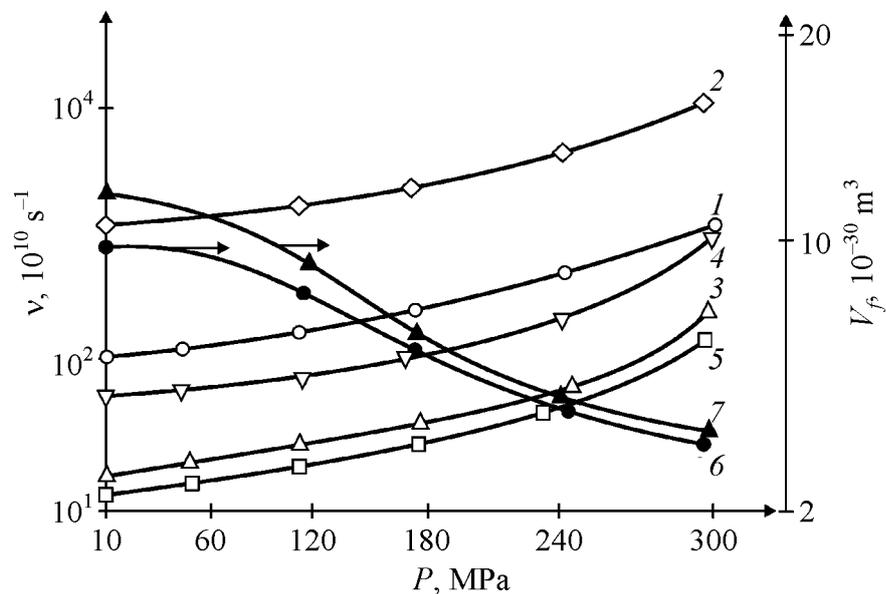
где  $\omega_D^l = \left( \frac{6\pi^2 N}{V(p)} \right)^{1/3} v_l$  – ограничивающая частота Дебая [8].

Поскольку каждый структурный элемент макромолекулы подвержен действию сил интермолекулярного взаимодействия [3], в предположении, что колебания сдвига масс  $M_A$  и  $M_B$  обусловлены деформацией валентных углов и гибкостью цепи, соответствующие силовые константы  $f_1$  и  $f_2$  определим как

$$f_1 = \frac{(\omega_D^t)^2 M_A}{16}, \quad (9)$$

$$f_2 = \frac{(\omega_D^t)^2 M_B}{16}, \quad (10)$$

где  $\omega_D^t = \left( \frac{6\pi^2 N}{V(p)} \right)^{1/3} v_t$ . Согласно такому структурному подходу с учетом наличия в ПВХ, ПВБ и ПС различных по массе боковых групп, провели расчет характеристического частотного спектра  $(\omega_D^l; \omega_D^t)$  систем. Оказалось, что по мере повышения давления прессования происходит изменение величин  $\omega_D^l$  и  $\omega_D^t$ . Так, в области  $60 \geq p > 10$  МПа для систем ПВХ наблюдается незначительное их возрастание, равно как и  $v(p)_T$  (рис. 2). Однако по мере повышения величины  $p$  происходит более существенное изменение числовых значений  $\omega_D^l$  и  $\omega_D^t$ . В частности, при  $p = 10$  МПа величины  $\omega_D^l \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$  и  $\omega_D^t \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$  равны соответственно 1.860 и 0.995; при  $p = 60$  МПа – 1.953 и 1.023; при  $p = 120$  МПа – 2.232 и 1.116; при  $p = 200$  МПа – 2.279 и 1.125; при  $p = 300$  МПа – 2.297 и 1.141. Такой характер возрастания величины ограничивающих частот релаксационного спектра указывает на то, что повышение технологического давления способствует увеличению жесткости структуры линейных гибкоцепных полимеров.



**Рис. 2.** Зависимость частоты колебаний структурных элементов  $v$  и величины флуктуационного свободного объема  $V_f$  атомных групп полимеров при  $T = 303$  К от величины технологического давления:  $v$ : 1 – ПВХ (–C–), 2 – ПВХ (–H–), 3 – ПВХ (–Cl–), 4 – ПВБ (–O–), 5 – ПВБ (–O–CH–O–);  $V_f$ : 6 – ПВХ, 7 – ПС

При этом сопоставление расчетных значений ограничивающих частот ПВХ с его экспериментальным спектром [10] показало, что значения  $\omega_D^l$  близки к спектру регулярной синдиотактической цепи, а значения  $\omega_D^t$  – к спектру деформации скелетной цепи [11]. Имеющиеся данные позволяют рассчитать величину флуктуационного свободного объема материала [11]:

$$V_f = \frac{(kT)^{3/2}}{(\bar{f}_1 \bar{f}_2)^{1/2}}. \quad (11)$$

На рис. 2 представлены результаты изотермических (при  $T = 313$  К) зависимостей величин  $\nu(p)_T$  и флуктуационного свободного объема  $V_f$  от давления прессования образцов в диапазоне  $10 \leq p \leq 300$  МПа. В случае  $\nu(p)_T = f(p)$  существует два участка: медленного, почти линейного изменения величины  $\nu(p)_T$  с ростом давления прессования в области  $10 \leq p \leq (120-180)$  МПа и быстрого возрастания частоты при повышении давления более 180–240 МПа. Характерно, что по мере увеличения массы атомных боковых групп ПВХ, ПВБ, ПС [8] частота их колебаний нелинейно уменьшается (рис. 2, кривые 1–5). Видимо, основной причиной возрастания величины частоты колебаний структурных элементов при  $10 \leq p \leq 180$  МПа является уменьшение флуктуационного свободного объема за счет уплотнения системы без существенных изменений ее структуры (рис. 2, кривые 6, 7). На втором участке кривых (рис. 2), соответствующих зависимостям  $\nu(p)$  и  $V_f(p)$  при  $p \geq 180$  МПа, происходит процесс структурной сжимаемости полимера. Кроме того, за счет уменьшения количества микродефектов [8] реализуется энергетически более выгодное расположение структурных элементов [6]. Действительно, если разложить  $\exp(-\mu a_0 |\tau| f)$  соотношения (5) в ряд, т.е.

$$\exp(-\mu a_0 |\tau| f) \approx 1 - \mu a_0 |\tau| f + \frac{1}{2!} \mu^2 a_0^2 |\tau|^2 f^2, \quad (12)$$

и ограничиться двумя членами, тогда имеем, что

$$\alpha(f) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U(a)}{\partial a^2} \right) = 2D\mu^2 (1 - \mu a_0 |\tau| f) (1 - 2\mu a_0 |\tau| f). \quad (13)$$

Таким образом, по мере повышения давления в  $T$ - $p$ -режиме происходит изменение коэффициента квазиупругой силы  $\alpha(f)$ , а соответственно и частоты колебаний структурных элементов, которые принимают участие в энергопереносе [9].

На рис. 3 показана экспериментальная зависимость  $\lambda$  полимерных систем при  $T = 313$  К от величины давления их прессования. Так, в случае ПВБ в области давлений до 120 МПа наблюдается некоторый рост теплопроводности, а при  $300 \geq p \geq 240$  МПа величина  $\lambda$  уменьшается. Аналогичный вид имеет кривая зависимости  $\lambda = f(p)|_T$  для ПВХ. Аморфный ПС в области

$120 \geq p \geq 10$  МПа более интенсивно реагирует на действие температурного поля путем возрастания величины  $\lambda$ . Однако в диапазоне  $240 \geq p \geq 120$  МПа  $\lambda$  уменьшается с последующим незначительным увеличением при  $300 \geq p \geq 240$  МПа.

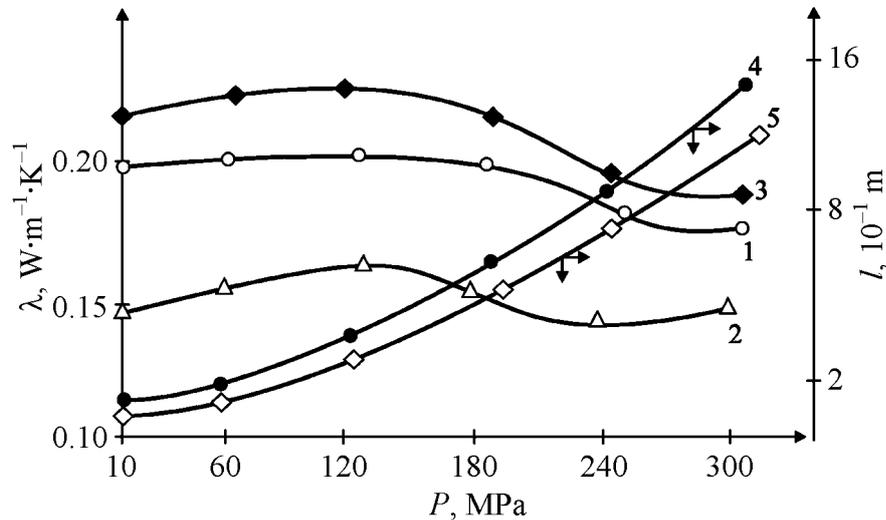


Рис. 3. Зависимость  $\lambda$  и  $l$  систем при  $T = 313$  К от величины давления в  $T$ - $p$ -режиме:  $\lambda$ : 1 – ПВБ, 2 – ПС, 3 – ПВХ;  $l$ : 4 – ПС, 5 – ПВХ

Аналитически зависимость величины коэффициента теплопроводности ПВХ, ПВБ, ПС в изотермическом режиме от технологического давления представим, используя метод Симпсона [3], в виде многочлена (при условии, что  $10 \leq p \leq 300$  МПа) как:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{ПВХ}} &= 0.148 + 2.240 \cdot 10^{-4} p - 1.711 \cdot 10^{-6} p^2, \\ \lambda_{\text{ПС}} &= 0.122 + 1.218 \cdot 10^{-4} p - 2.002 \cdot 10^{-6} p^2, \\ \lambda_{\text{ПВБ}} &= 0.136 + 1.640 \cdot 10^{-5} p - 1.601 \cdot 10^{-6} p^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Отклонение от линейной зависимости  $\lambda = f(p)|_T$  вызвано уменьшением термического сопротивления на границе областей локального порядка [6], что приводит к изменению рассеяния звуковых фононов [9] и тепловых волн [5]. Этот вывод подтверждается изменением длины свободного пробега фононов  $l$  [9] от величины технологического давления получения образцов (рис. 3). Оказалось, что по мере повышения давления  $10 \leq p \leq 300$  МПа при  $T = 313$  К величина  $l$  нелинейно возрастает в диапазоне  $(1.7-15.5) \cdot 10^{-10}$  м.

### Заключение

Установлен многостадийный характер изменения тепловых свойств систем ПВХ, ПВБ и ПС, полученных в  $T$ - $p$ -режиме при давлении  $10 \leq p \leq 300$  МПа. Наиболее существенное влияние на величины  $\rho$ ,  $\lambda$ ,  $C_p$  наблюдается для образцов, полученных в диапазоне  $240 \geq p \geq (120-180)$  МПа. В случае  $p \geq 240$  МПа

інтенсивність зростання щільності лінійних гнбкоцепних полімерів зменшується. При  $240 \geq p \geq 120$  МПа величина  $\lambda$  ПС і ПВХ зменшується, а в разі ПВБ і ПВХ при  $300 \geq p \geq 240$  МПа коефіцієнт їх теплопровідності намагається до постійного значення. З допомогою запропонованих співвідношень можна прогнозувати технологічні умови отримання промислових виробів на основі ПВХ, ПС, ПВБ з регульованим комплексом теплофізических властивостей.

Робота виконана при підтримці фонду фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки, молодіжної та спортивної України (код проекту 0103U00156).

1. *А.Р. Хохлов*, *Высокомолек. соед.* **A51**, 37 (2009).
2. *И.Р. Венгеров*, *ФТВД* **16**, № 2, 15 (2006).
3. *Б.С. Колупаев*, *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*, С.Я. Френкель (ред.), Вища школа, Львов (1980).
4. *С.Б. Айнбиндер, К.И. Алксне, Э.Л. Тютина, М.Г. Лака*, *Свойства полимеров при высоких давлениях*, Химия, Москва (1973).
5. *Ю.К. Годовский*, *Теплофизика полимеров*, Химия, Москва (1982).
6. *Б.С. Колупаев, Б.И. Муха, Б.П. Демьянюк, В.Я. Кит*, *Высокомолек. соед.* **B20**, № 2, 85 (1978).
7. *Б.Б. Колупаев*, *ФТВД* **15**, № 4, 85 (2005).
8. *Б. Вундерлих, Г. Баур*, *Теплоемкость линейных полимеров*, Мир, Москва (1972).
9. *Б.С. Колупаев*, *Фізика конденсованих високомолекулярних систем* № 2, 5 (2007).
10. *Б.Б. Колупаев, В.В. Кленко, Е.В. Лебедев, Б.С. Колупаев*, *Высокомолек. соед.* **A52**, 249 (2010).
11. *Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев*, *Высокомолек. соед.* **A41**, 977 (1999).

*Б.Б. Колупаев, В.В. Кленко, Е.В. Лебедев, Б.С. Колупаев*

## ВПЛИВ ТИСКУ В Т–Р-РЕЖИМІ НА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ, ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЮ І ПОЛІСТИРОЛУ

Наведено результати експериментальних досліджень теплових властивостей (теплоємності, теплопровідності) зразків полівінілхлориду (ПВХ), полівінілбутиралю (ПВБ), полістиролу (ПС), отриманих в режимі температура–тиск. Показано, що підвищення тиску більш ніж 100–120 МПа призводить до нелінійних змін теплових властивостей. Обговорюються процеси структурного упорядкування середовища, яке викликане зміною тиску в діапазоні 10–300 МПа.

**Ключові слова:** вільний об'єм, теплові властивості, теплоємність, теплопровідність, Т–р-режим

*B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, B.S. Kolupaev*

## PRESSURE INFLUENCE IN THE $T$ - $P$ -MODE ON THERMAL PROPERTIES OF POLYVINYLCHLORIDE, POLYVINYL BUTYRALE AND POLYSTYRENE

The results of experimental investigations of thermal properties (thermal capacity, heat conductivity) of the samples of polyvinylchloride (PVC), polyvinylbutyrale (PVB), polystyrene (PS) obtained in the temperature–pressure mode are reported. It is shown that increase of technological pressure above 100–120 MPa results in their nonlinear change. Processes of structural ordering of the medium caused by pressure change in a range of 10–300 MPa are discussed.

**Keywords:** free volume, thermal properties, a thermal capacity, heat conductivity,  $T$ - $p$ -mode

**Fig. 1.** Pressure dependence of density  $\rho$  of polymeric systems at  $T = 303$  K and thermal capacity at  $T = 313$  K in  $T$ - $p$ -mode:  $\rho$ : 1 – PVB, 2 – PVC, 3 – PS;  $C_p$ : 4 – PVC, 5 – PVB, 6 – PS

**Fig. 2.** Technological pressure dependence of frequency of oscillations of structural elements  $\nu$  and fluctuation free volume  $V_f$  of nuclear groups of polymers at  $T = 303$  K:  $\nu$ : 1 – PVC (–C–), 2 – PVC (–H–), 3 – PVC (–Cl–), 4 – PVB (–O–), 5 – PVB (–O–CH–O–);  $V_f$ : 6 – PVC, 7 – PS

**Fig. 3.** Pressure dependence of  $\lambda$  and  $l$  systems at  $T = 313$  K in  $T$ - $p$ -mode:  $\lambda$ : 1 – PVB, 2 – PS, 3 – PVC;  $l$ : 4 – PS, 5 – PVC