

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

Відповідно, загальний флуктуаційний об'єм макрогратки становить величину:

$$V_1 = \nu N_1. \quad (8)$$

Враховуючи величину коефіцієнта упаковки (Π) структурних одиниць, які ще не зазнали стороннього додаткового збурення, визначимо частину об'єму (V_2) макрогратки, яку вони займають, як:

$$V_2 = V_0 \Pi = N_2 \nu_2 \Pi, \quad (9)$$

де $N_0 = N_1 + N_2$; $\nu_2 = \pi r^2 \Delta r$; $\Pi = 0,66 \div 0,75$; r – радіус атома системи; Δr – зміщення атома; ν_2 – вільний об'єм, необхідний для зміщення елемента у полі напруги деформації. При цьому, згідно з кінетикою процесу лінійного збурення системи, можливий перехід структурних елементів із стану (8) у (9) та навпаки [6]. Для області виконання закону Гука [5] реалізується нерівність $\varepsilon \gg \nu P$, тому співвідношення (7) набуває виду:

$$N_1 = N_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (10)$$

Підставивши співвідношення (8) та (9) у (6), а також, ввівши умови зміни величини у в діапазоні ($-1 \leq \nu \leq 0$), отримаємо можливість варіації величини α , σ , C_V , V , які забезпечують отримання ГПС з від'ємним коефіцієнтом Пуассона, тобто:

$$-1 \leq \frac{1}{2} - \frac{\alpha \sigma \pi r^2 N_0 \nu N_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \nu_2 N_2 \Pi}{2 \gamma_L C_V} \leq 0, \quad (11)$$

Для швидкості перегрупування (N_i) кінетичних елементів структури супергратки використовуємо співвідношення [6]:

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{\nu_2}{\nu}\right) \exp\left(-\frac{\mu}{\mu}\right), \quad (12)$$

де $\mu, \bar{\mu}$ – напруга та її середнє значення; $i=1,2$.

Таким чином, виконання умови, яка аналітично описана співвідношенням (11), дозволяє напрямлено підійти до створення ГПС з від'ємним значенням коефіцієнта Пуассона.

Література:

1. Колупаєв Б.С., Липатов Ю.С., Бордюк Н.А. Исследование композиционных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Механика композиционных материалов. 1993, т. 3, № 4, с. 18 – 21.
2. Колупаєв Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов. Вища школа, 1980. 202 с.
3. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. К. Наукова думка, 1984. 342 с.
4. Логинов А.Н., Воробьёв Н.В. Электроника тонких слоёв широкозонных полимеров // УФН. 2006, т. 176, № 12, с. 1249-1266.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Теория упругости. – М., Наука, 1965. 204 С.
6. Ронова И.А., Хохлов А.Р., Шукін Б.В. Влияние занятого и доступного объёма на транспортные параметры стеклообразных полимеров. // Высокомолек. соед. А, 2007, т. 49 № 5, с. 796 – 812.

УДК 537.22:678.01:53:678.743.22

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО СТАНУ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ

В.В. Кривцов¹, Б.Б. Колупаєв², Л.Ю. Куницька²

¹Рівненський державний гуманітарний університет, Вул. Остафова, 31, Рівне 33000

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ 02160

Работа посвящена изучению влияния внешнего ориентирующего электрического поля на локальную подвижность полимерной цепи. Методами ИК- и КР-спектроскопии проведено определение структурночувствительных элементов поляризованного ПВХ. По характеру изменений спектров оценена степень модификации ПВХ-систем внешним электрическим полем с напряженностями $5,0 \cdot 10^5 \div 3,0 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

The investigation is dedicated to the impact of outer oriented electric field on the local mobility of polymeric chain. Determination of structural sensitive elements of the polarized PVC is conducted with the help of IR and Raman Spectroscopy methods. According to the spectrum change, it is distinguished the modification degree of PVC-systems by an outer electric field with intensity $5,0 \cdot 10^5 \div 3,0 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. Вступ

Полімерні електрети – діелектрики, що тривалий час зберігають залишкову поляризацію, знайшли ефективне застосування в побутовій техніці, техніці спеціального призначення, в медицині. З них виготовляють електроакустичні та електромеханічні перетворювачі, електретні повітряні фільтри, радіаційні дозиметри, електретні штучні судини, контейнери для зберігання крові [1, 2]. Області їх застосування постійно розширюються.

Полімерні електрети за природою електретного ефекту розподіляють на електрети з надлишковим інжектованим зарядом, електрети з об'ємно-зарядовою поляризацією, електрети з орієнтаційною дипольною поляризацією та комбіновані, що містять як орієнтаційну поляризацію, так і надлишковий електричний заряд одного чи різних знаків [3, 4].

Електрети з надлишковим інжектованим зарядом отримують внаслідок електризації неполярного діелектрика (ПТФЕ, ПЕ, ПП, ПС та ін.). Електризація полягає в інжекції в зразок із

зовнішнього середовища носіїв заряду певного знаку або відриву електронів від зразка, внаслідок чого він отримує некомпенсований від'ємний чи позитивний заряд. Електризація діелектриків може відбуватися при терті (трибоелектрети) або при опроміненні. Найбільш широко використовується для електризації діелектриків коронний розряд, в результаті дії якого отримують короноелектрети. Крім того, надлишковий електричний заряд може бути інжектований з електродів, які контактують з поверхнею зразка, або отриманий при пробіі повітряних проміжків між електродами та діелектриком. В усіх зазначених випадках у приповерхневому шарі діелектрика утворюється просторовий заряд, який збігається за полярністю зі знаком заряду електрода (гомозаряд).

Електрети з об'ємно-зарядовою поляризацією отримують так: внаслідок зовнішньої дії (нагрівання, освітлення, радіоактивного опромінення, введення іоногенних домішок) у полімерному діелектрику виникають пари носіїв заряду. Зовнішнє електричне поле (ЕП), яке прикладають до зразка, розподіляє електричний заряд, який накопичуються біля границь діелектрика, на межі поділу фаз та різномірних неоднорідностях. Частина з них захоплюється пастками. Так утворюються фотоелектрети, радіаційні електрети, хемоелектрети, електроелектрети.

Електрети з орієнтаційною дипольною поляризацією отримують з полярних діелектриків (ПММА, ПВДФ, ПВХ, ПЕТФ, ПК та ін.), у яких структурні та кінетичні одиниці мають постійний дипольний момент. Орієнтація диполів полімерного діелектрика у зовнішньому ЕП можлива при $T \geq T_c$ (T_c — температура склування аморфної фази полімеру). Після охолодження в полі до $T < T_c$ сегменти, а разом з ними дипольні моменти «заморожуються» в орієнтованому стані, а зразок в цілому набуває поляризації — утворюється електрет. Електрети з орієнтаційною дипольною поляризацією, отримані цим способом, називають термоелектретами. Вони володіють гетерозарядом (зарядом, що не збігається за полярністю зі знаком заряду електроду).

Найбільш стабільні електрети можуть бути отримані з полімерів, що володіють малою електропровідністю. До полярних полімерів з достатньо великим питомим електричним опором відноситься ПВХ, що легко піддається модифікації під впливом ЕП. ПВХ, як і багато інших полярних полімерів (ПК, ПЕТФ, ПММА та ін.), утворює термоелектрети з орієнтаційною дипольною поляризацією. Проте в ПВХ гетерозаряд більш стабільний, ніж гомозаряд [5]. Отже, з'являється можливість отримання на основі ПВХ гетерозаряджених електретів промислового призначення, зокрема для створення п'єзоелементів. В п'єзоєфекті, як відомо, суттєвим фактором є величина та стабільність гетерозарядів. Невисока ціна та поширеність ПВХ робить його дуже перспективним матеріалом для отримання електретів. В той же час, слід констатувати, що

пошуки активних методів формування та дослідження структуроутворень в таких системах за рахунок напрямленої дії зовнішнього ЕП, яке дозволяє отримувати електрети, тривають.

2. Експериментальна частина

Досліджували ПВХ суспензійної полімеризації марки С-6359-М ГОСТ 14332-78. Зразки для досліджень діаметром (29 ± 1) мм та товщиною $(0,2 \pm 0,02)$ мм готували гарячим пресуванням при температурі 403 К та тиску 10,0 МПа. Експериментальна установка для отримання ПКМ дозволяє проводити поляризацію зразків під час їх формування в Т-р режимі. Виготовлені зразки мали горизонтальну поверхню і монолітизувалися з утворенням однорідних блоків. Якість зразків контролювали за допомогою металографічного мікроскопа «МІМ-8М» та ультразвукового дефектоскопа.

Поляризацію зразків проводили в широкому діапазоні напруженостей постійного ЕП (від 0 до $3,0 \cdot 10^6$ В·м⁻¹ з кроком $5,0 \cdot 10^5$ В·м⁻¹) при температурі 356 К. Швидкість охолодження становила 3 К/хв., напрям вектора $\vec{E}$ постійного ЕП при охолодженні залишався спрямованим по нормалі до площини основи зразка.

ІЧ-спектри пропускання досліджуваних зразків були отримані на спектрофотометрі SPECORD 75 IR (Carl Zeiss, Німеччина), вихід якого «до ЕОМ» з'єднано з аналого-цифровим перетворювачем ПК. Запис спектрів проводився в інтервалі частот $400 \div 4000$ см⁻¹ з масштабом хвильового числа 30 мм/см⁻¹. Похибка відтворення хвильових чисел $< \pm 1$ см⁻¹. Структуроутворення систем досліджували за допомогою ІЧ-спектрів плівок методом базової лінії за змінами оптичної густини смуг $600 \div 800$ см⁻¹ [6].

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) збуджувалися Ag^+ лазером з довжиною хвилі 448,0 нм і реєструвалися за допомогою подвійного монохроматора ДФС-24 та охолоджуваного фотопомножувача ФЕП-136, що працював в режимі лічби фотонів. Геометрія експерименту „на відбивання”. Точність $0,5$ см⁻¹. Спектральна товщина щілини 5 см⁻¹.

Електретні властивості отриманих систем досліджували методом ТСД у відповідності з ГОСТом 25209-82, що дозволяє визначати енергію активації релаксації заряду E_a , мінімальний час релаксації заряду в умовах експлуатації τ_e , залишковий заряд електрета $Q_{зал}$ та його поверхневу густину $\sigma_{еф}$.

Блок-схема установки для проведення ТСД наведена на рис.1.

Електрометричний підсилювач У5-9 забезпечує вимірювання струму ТСД з похибкою не більшою 5% від величини, що вимірюється.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що у ПВХ на ділянці спектра $600 \div 700$ см⁻¹ знаходяться характеристичні смуги валентних коливань С—СІ [7]. У цьому діапазоні спектра ПВХ суспензійної полімеризації марки С-6359-М також можна виділити смуги 615, 635–640, 693 см⁻¹ (рис. 2).

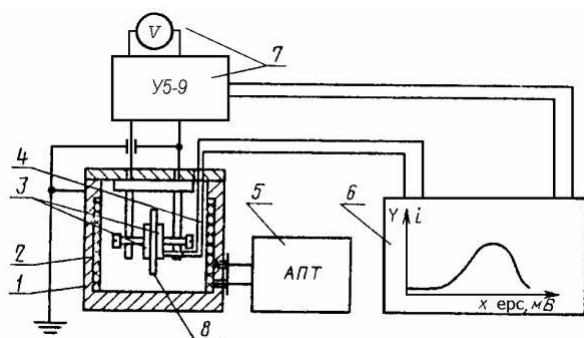


Рис. 1. Блок-схема установки для проведення ТСД:
 1 – корпус термокамери; 2 – обігрів термокамери;
 3 – електроди; 4 – термопара;
 5 – автоматичний програматор температури;
 6 – ПК з аналого-цифровим перетворювачем сигналу;
 7 – вимірювач струму (електрометричний підсилювач У5-9 та цифровий вольтметр В7-40/4);
 8 – електрет.

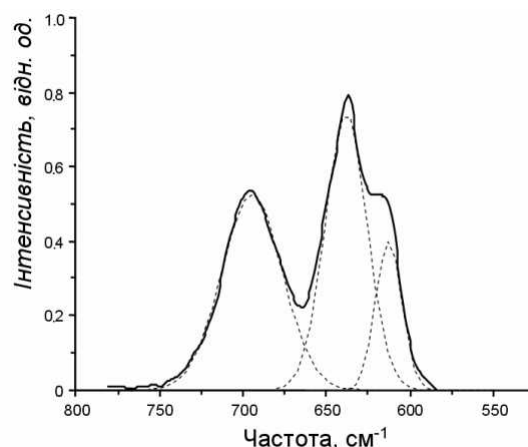


Рис. 2. Спектр КРС ПВХ С-6359-М (суцільна лінія) та 3 гаусіани, на які розкладений цей спектр (штрихові лінії), в області валентних коливань С–Cl.

Роботами Кримма, Рубчика, Зербі, Шиманоучі й Тасумі, а також Бойцова і Готліба [8] показано, що смуга 615 см^{-1} – це накладання двох смуг 612 см^{-1} та 622 см^{-1} . Смуга 612 см^{-1} відповідає ділянці з синдіотактичною структурою в неупорядкованих областях (короткі ТТ-послідовності (рис. 3)); смуга 622 см^{-1} – ізотактичним ділянкам ланцюга (конформація TGTG'T); смуга 635 см^{-1} – ділянкам із зруйнованою ізотактичною спіраллю (конформація TGTG'TG (ізоітактична), а також надзвичайно нестабільний „напружений” синдіотактичний конформації TTTG).

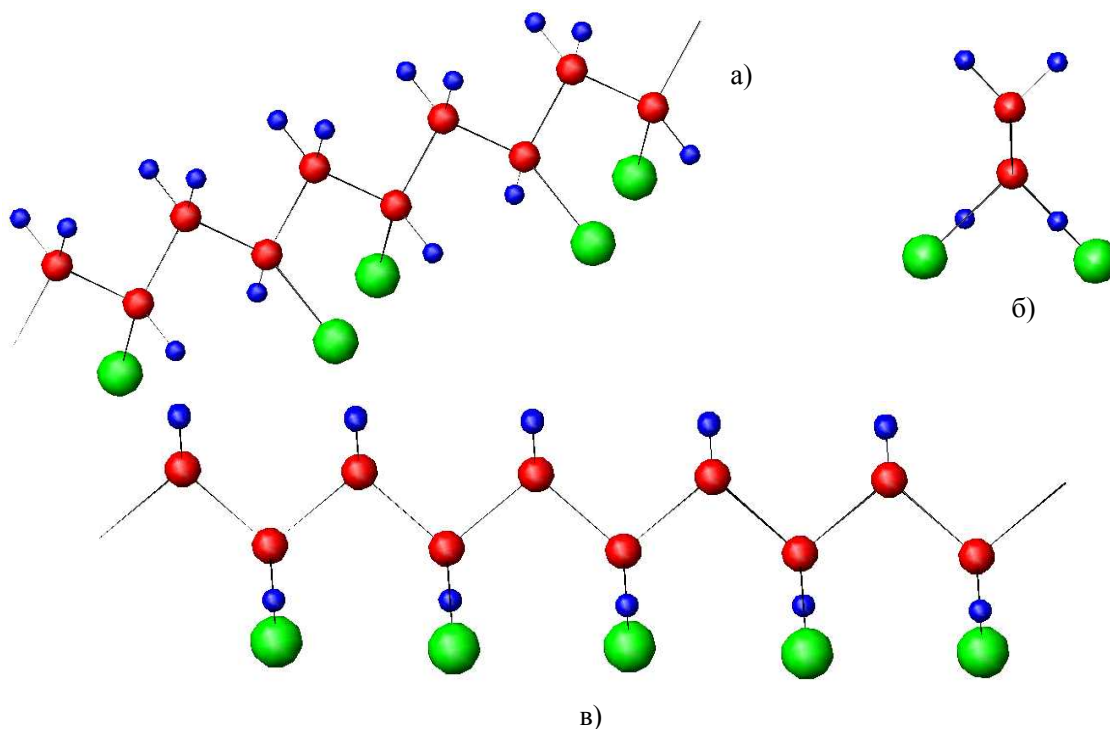


Рис. 3. Аксонометрія (а), фронтальна (б) та горизонтальна (в) проєкції витягнутої синдіотактичної структури ПВХ (-TTTT-) (●С; ●Н; ●Cl)

Смуга 639 см^{-1} відповідає достатньо довгим синдіотактичним ділянкам в трансконформації GTTTTT. Спіральна структура ізотактичних ділянок дає смугу 685 см^{-1} (стабільна TGTGTG конформація). Згорнутій синдіотактичній конформації приписують коливання в області 693 см^{-1} (конформація TTG'G', TTTG' (рис. 4)).

Частоти нормальних коливань синдіотактичного ПВХ (конформація ланцюга – плоский зигзаг та неплоска конформація ланцюга) та ізотактичного ПВХ (спіральна конформація ланцюга) з дефектами основної решітки представлені в табл. 1.

Для того щоб визначити повний набір нормальних коливань (а відповідно, і положення коливних рівнів енергії) багатоатомної молекули, необхідно вивчити як ІЧ-, так і КР-спектри [9].

Порівнюючи спектр КРС досліджуваного ПВХ (рис. 2) з його ІЧ-спектром (рис. 5), бачимо, що вони несуть схожу інформацію.

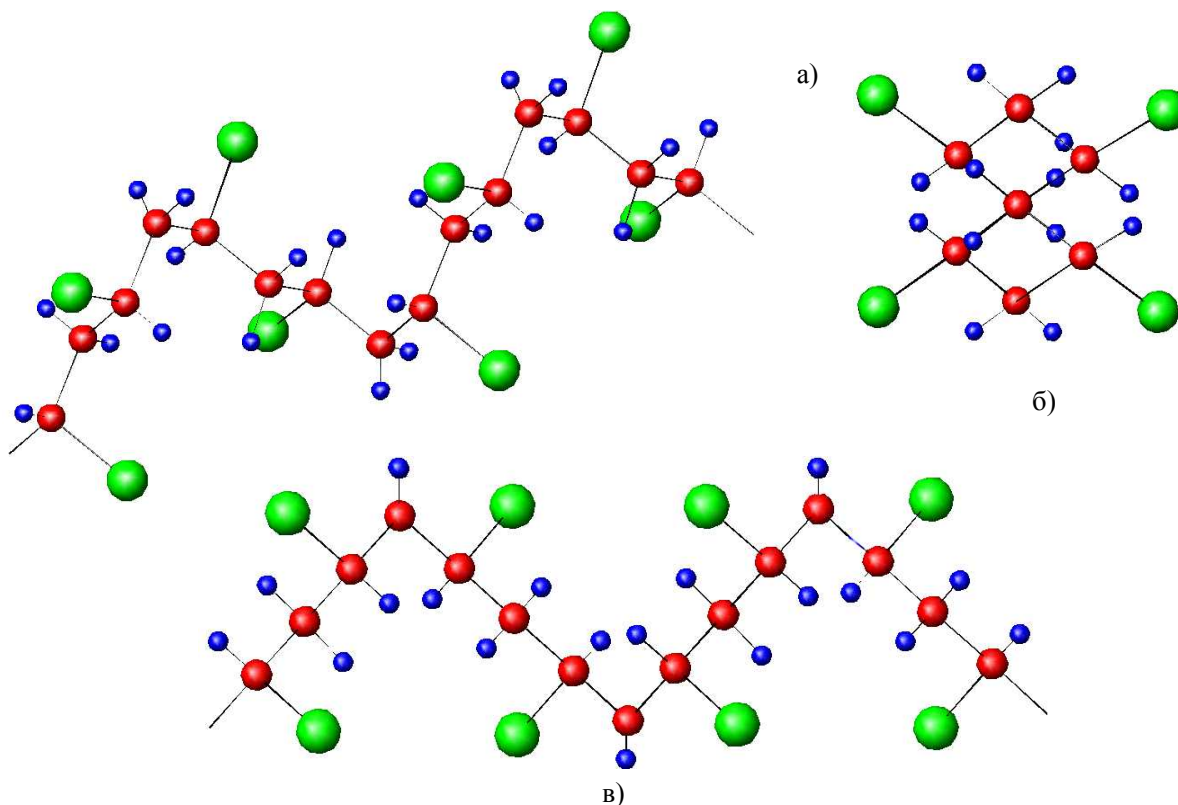


Рис. 4. Аксонометрія (а), фронтальна (б) та горизонтальна (в) проекції вигнутої синдіотактичної структури ПВХ (-TTG'G'-) (●C; ●H; ●Cl)

Індекс синдіотактичності ПВХ визначали як відношення оптичних густин смуг 635 см^{-1} та 693 см^{-1} , тобто D_{635}/D_{693} . Він виявився низьким (1,4), а так як індекс синдіотактичності ПВХ напряму пов'язаний із ступенем кристалічності ПВХ (кристалізуватися можуть тільки макромолекули ПВХ з синдіотактичними ділянками довжиною не менше 12 мономерних ланок [7]), то ПВХ С-6359-М можна вважати аморфним з рядом характерних дефектів, конформаційно та конфігураційно нерегулярним.

Таблиця 1

Смуги валентних коливань в спектрі ПВХ

$\nu, \text{см}^{-1}$	Ізомерна структура	Конформація	Конфігурація
612	S_{HH}	TTTT	s
622	S_{HH}	TGTTG'T	i
635	S'_{HH}	TGTG'TG TTTG	i s
693	S_{HC}	TTG'G' TTTG'	s s

Із збільшенням напруженості поляризуючого ЕП величина σ_{ef} ПВХ-електретів зростає (рис. 5).

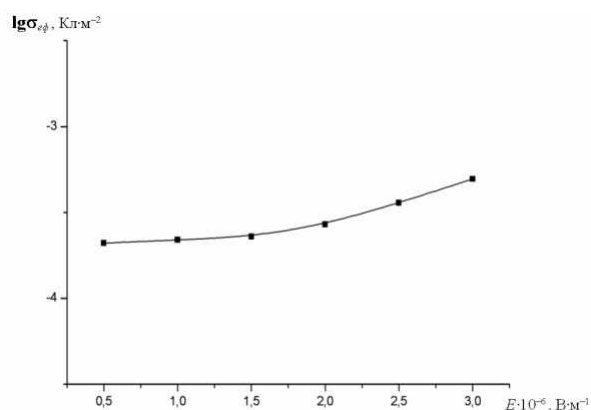


Рис. 5. Залежність $\lg \sigma_{\text{ef}}$ ПВХ-електретів від напруженості зовнішнього ЕП.

Зовнішнє ЕП з $E \leq 2,5 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ не впливає на ІЧ-спектр досліджуваного ПВХ. Під дією ЕП з $E=3 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ на ІЧ-спектрі ПВХ спостерігаються конформаційні зміни. В ПВХ зменшується число стабільних TGTG'G' ізотактичних діад. Це відбувається за рахунок збільшення частки дефектів TGTG'G' в згорнутих TG-конформаціях (рис. 6).

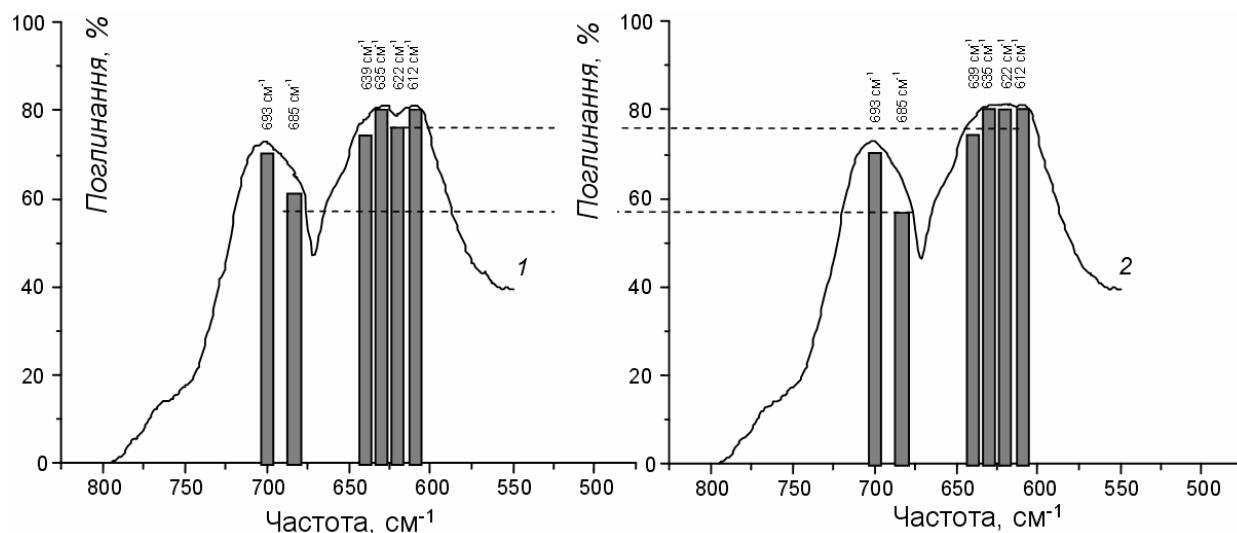


Рис. 6. ІЧ-спектри та густини коливних станів ПВХ С-6359-М для ділянки 550-800 см⁻¹:

1 – плівка, сформована при відсутності зовнішнього ЕП; 2 – плівка, сформована при наявності дії зовнішнього ЕП з $E=3 \cdot 10^6$ В·м⁻¹.

4. Висновок

Представлені в роботі спектроскопічні методи дослідження на прикладі ПВХ довели свою ефективність і показали, що електретний ефект в полімерах з орієнтаційною дипольною поляризацією обумовлений рухом ділянок ланцюга як цілого під дією ЕП з $E \leq 2,5 \cdot 10^6$ В·м⁻¹. ЕП з $E=3 \cdot 10^6$ В·м⁻¹ викликає зміщення елементів ланцюга, що супроводжуються їх розтягом вздовж поля та переорієнтацію в ЕП. Така переорієнтація пов'язана з подоланням потенціальних бар'єрів, які створює ЕП.

Література:

1. Gerhard-Mulhaupt R. Electrets. – Morgan Hill: Laplacian Press, 1999. – 338 p.
2. Электреты / Под ред. Сесслера Г.М. – М.: Мир, 1983. – 487 с.

3. Луцкейкин Г.А. Полимерные электреты. – М.: Химия, 1984. – 192 с.
4. Губкин А.Н. Электреты. – М.: Наука, 1978. – 192 с.
5. Луцкейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. – М.: Химия, 1990. – 176 с.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
7. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Зильбермана Е.Н. – М.: Химия, 1968. – 432 с.
8. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. – М.: Мир, 1986. – 580 с.
9. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч.1. Молекулярная спектроскопия. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОИМИДОВ, УПРОЧНЕННЫХ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКОЙ НАНОФАЗОЙ

Т.А.Шанталий¹, В.Б.Долгошей², Т.Г.Сичкар³, В.П.Привалко¹

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины 02160 Київ-160, Харківське шосе, 48

² Киевский национальный университет архитектуры и строительства Киев, Воздухофлотский проспект, 31

³ Киевский национальный педагогический университет им. М.П. Драгоманова Киев, ул. Пирогова, 9

Описан синтез полиамидоимидов, упрочненных кремний-органической нанофазой, полученной с помощью золь-гель технологии. Исследовано изменение температуры стеклования образцов на разных температурных ступенях формирования нанокомпозита.

Золь-гель технология является одним из перспективных альтернативных методов получения полимерных нанокомпозитов (ПНК) с улучшенными механическими и газоразделительными свойствами благодаря обеспечению равномерного распределения высокомолекулярных неорганических наночастиц в непрерывной низкомолекулярной полимерной фазе [1-3].

Випуск 12, 2007 р.

С помощью этого метода нами были получены и исследованы термореактивные нанокомпозиты на основе полиимидов [4-6], описанные в предыдущих работах. Установлено, что непрерывная полимерная матрица влияет на конечную морфологию и свойства кремнийорганической нанофазы (КОН). Поэтому представлялось интересным продолжить исследования

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.