

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

УДК 539.21: 678.01

СИСТЕМНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ВІД'ЄМНИМ КОЕФІЦІЄНТОМ ПУАССОНА

В.І. Нікітчук*, Б.Б. Колупасв**, В.В. Клепко**

* Рівненський державний гуманітарний університет

** Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Проаналізовані гетерогенні полімерні системи з різним вмістом інгредієнтів.
Встановлені необхідні та достатні умови отримання композитів з від'ємним коефіцієнтом Пуассона

Значний науково-прикладний інтерес становлять гетерогенні полімерні системи (ГПС), в яких вміст високодисперсного наповнювача (ϕ) менший або більший критичного ($\phi_{кр}$) [1]. Композити в області $\phi < \phi_{кр}$ є непов'язаними ГПС, в яких, у випадку відсутності сегрегації, частинки високодисперсного наповнювача не знаходяться у вузлах регулярної структури, а займають випадкові положення у просторі. У першому наближенні таку ГПС модулюють у вигляді квазіоднорідної ґратки з хаотичними відстанями між частинками [2]. Під дією зовнішньої сили частинки високодисперсного наповнювача можуть приймати участь у рухові не залежно від руху сусідів, як колоїдні частинки з високою в'язкістю [3]. Однак, по мірі збільшення вмісту наповнювача у системі все більша кількість полімерної матриці переходить у стан межового шару (МШ) і при $\phi = \phi_{кр}$ вся ГПС перебуває у стані МШ, вироджуючись із три- у двокомпонентну типу: наповнювач - МШ [2]. У випадку $\phi = \phi_{кр}$ вже можна говорити про повне просторове впорядкування системи, оскільки рух частинок високодисперсного наповнювача залежить від руху сусідів.

Припустимо, що центри сферичного наповнювача утворюють просту кубічну ґратку, як єдиний можливий тип побудови тіла при мінімальному об'ємі [2]. Вузли такої суперґратки ніби занурені у полімерну матрицю, яка знаходиться у стані МШ. Період такої суперґратки при $\phi = \phi_{кр}$ дорівнює $2(L+r_0)$, де L відстань між частинками радіуса r_0 , а внутрішнє поле матеріалізоване полімерним "в'язучим", яке забезпечує взаємодію між частинками наповнювача, перебуваючи у стані МШ. Будемо моделювати полімерне "в'язуче" пружними зв'язками з константою пружності у поздовжньому напрямі ψ у поперечному μ ф. При цьому вважаємо, що в ГПС наночастинки наповнювача коливаються в ансамблі як у поздовжньому, так і поперечному напрямках. Коефіцієнт анізотропії (K) ГПС визначимо як у [4]:

$$L = \left(\frac{4\sigma r_0}{K} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

де σ – поверхнева густина енергії на межі поділу фаз полімер – наповнювач.

У випадку $L = 2r_0$, із співвідношення (1) маємо:

$$K = \frac{\sigma}{r_0}. \quad (2)$$

Охарактеризуємо ГПС певною величиною коефіцієнта Пуассона (ν) [5]:

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{3\beta - 2K}{3\beta + 2K}, \quad (3)$$

де β – коефіцієнт об'ємної деформації.

Тоді з врахуванням виразу (2) із (3) одержимо:

$$\nu = \frac{3\beta r_0 - 2\sigma}{6\beta r_0 + 2\sigma}. \quad (4)$$

Отже, згідно (4), слідує, що для отримання ГПС з від'ємним коефіцієнтом Пуассона необхідно і достатньо виконання наступних умов:

а) $2\sigma > 3\beta r_0$;

б) випадок а) для певного типу наповнювача і полімерної матриці реалізується у відповідному температурному діапазоні змін стаф.

Визначимо умови одержання ГПС з ($-1 \leq \nu \leq 0$) не лише із співвідношення (4), але і виходячи з аналізу ангармонізму коливань суперґратки [5]:

$$1 - 2\nu = \frac{\alpha EV}{\gamma_L C_V}, \quad (5)$$

де α – лінійний коефіцієнт теплового розширення; E – модуль пружності; V – молярний об'єм; γ_L – параметр Грюнайзена; C_V – молярна теплоємність ГПС.

Із співвідношення (5) отримаємо:

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{\alpha EV}{\gamma_L C_V}. \quad (6)$$

Проаналізуємо приведені розрахунки з точки зору моделі збудженого стану ГПС [6]. При цьому вважаємо, що у процесі деформації структура ГПС переходить із нерівноважного у ще більш нерівноважний стан. Початковим та елементарним актом такого перехідного стану є збудження атома (або груп атомів), що характеризується певною величиною його критичного відхилення ($\langle \Delta r \rangle$) від положення рівноваги. Відповідно, кількість кінетичних елементів структури, які приймають участь у даному процесі становить величину [3]:

$$N_1 = N_0 \exp\left(\frac{\varepsilon + \nu P}{kT}\right), \quad (7)$$

де N_0 – загальна кількість структурних елементів полімеру (для лінійних аморфних полімерів – це група атомів мономерної ланки) в об'ємі макромоллекули; ε – енергія атомного збурення; ν – локальний флуктуаційний об'єм; P – зовнішній тиск ГПС.

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 напружки 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

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.