

РІВНЕНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ**

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного
університету

Випуск 13

РІВНЕ – 2008

ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету

Випуск 13. – Рівне: РДГУ, 2008. – 83с.

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 та АВО України **Б.С. Колупаєв**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Заступник головного редактора:

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

Члени редколегії:

д.т.н., професор **А.Я. Бомба**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.х.н., професор **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. Забацка**
(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. Лебедєв**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

д.ф.-м.н., провідний науковий співробітник **Є.П. Мамуня**
(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)

к.ф.-м.н., професор **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)

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

д.ф.-м.н., професор, член-кореспондент НАН України **В.І. Слісєнко**
(Інститут ядерних досліджень НАН України, м. Київ)

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 № 3 від 31 жовтня 2008 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,
2008

УДК 678. 743.22

ВПЛИВ ВОЛОГОВМІСТУ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ**В.М. Гудь, Б.С. Колупаєв, В.В. Кривцов**

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

Методами ІЧ-спектроскопії досліджено вплив вологовмісту на структуроутворення в системах ПВХ-каолін. Показано, що в області $(1517\div 3685)\text{см}^{-1}$ спостерігаються додаткові смуги пропускання, обумовлені структурними змінами в композиті.

Вступ

Композиційні матеріали на основі гнучколанцюгових полімерів широко використовуються в різних галузях науки і техніки [1]. Однак, при зберіганні та експлуатації вони піддаються впливу різних зовнішніх факторів [2], зокрема, в першу чергу, вологи. При цьому, нез'ясованим до кінця є питання впливу поглинутої води на структуру та комплекс властивостей полімерних систем.

Відповідно мета роботи – дослідження впливу вологи на структуроутворення гетерогенних систем на основі гнучколанцюгових полімерів.

Експериментальна частина

Досліджували полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С-6359-М згідно ГОСТ-14332-78 молекулярною масою $M_w = 1,4 \cdot 10^5$, отриманий пересадженням з розчину, а також композиції на його основі. В якості наповнювача використовували каолін Просянівського родовища, частинки якого мають гексагональну форму та розмір 3–7 мкм. Вміст наповнювача варіювали в межах $0 < \gamma < 20$ мас. %.

Композити готували шляхом перемішування ПВХ з каоліном в Т-р режимі при $T=403$ К і $p=10$ МПа з наступним охолодженням до кімнатної температури з швидкістю 3 град/хв. у формі плівок товщиною 140–160 мкм і діаметром 25 мм.

Запис ІЧ-спектрів модельних систем проводили в інтервалі хвильових чисел $(400-4000)\text{см}^{-1}$ з допомогою спектрофотометра «Spesord IR-75», з виходом на ПК [3].

Вологонасичення ПВХ-систем проводили в ексикаторі з розчином H_2SO_4 при $T = (293 \pm 1)$ К. Парціальний тиск парів H_2O змінювали від 314 до 2600 Па. Контроль вологості проводили з допомогою НІН-3610 фірми Honeywell (похибка вимірювання складає $\pm 2\%$).

Вміст води визначали з ІЧ-спектрів ПВХ-систем згідно закону Ламберта-Бера [4]:

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} = 10^{-D}, \quad (1)$$

де T – величина пропускання, Φ_0 , Φ – падаючий та пройдений потік світла, D – оптична густина.

У випадку багатокомпонентної системи вираз для оптичної густини записується у вигляді [4]:

$$D(\nu) = d \sum_i \varepsilon_i(\nu) c_i + K(\nu), \quad (2)$$

де d – товщина досліджуваного зразка, $\varepsilon_i(\nu)$, c_i – коефіцієнт екстинції та концентрація i -ї складової ком-

позиту, $K(\nu)$ – поправочний коефіцієнт, який враховує несконденсовані втрати за рахунок розсіювання та відбивання світла в зразку та спектрофотометрі.

Для систем композит-вода співвідношення (1) з урахуванням (2) представимо як:

$$T(\nu) = 10^{-(d\varepsilon_K(\nu)c_K + d\varepsilon_B(\nu)c_B + K(\nu))}, \quad (3)$$

де $\varepsilon_K(\nu)$, c_K – коефіцієнт екстинції та вміст композиту в системі, $\varepsilon_B(\nu)$, c_B – коефіцієнт екстинції та вміст води, або

$$T(\nu) = 10^{-(d\varepsilon_K(\nu)c_K + K(\nu))} 10^{-d\varepsilon_B(\nu)c_B}, \quad (4)$$

де $T_0(\nu) = 10^{-(d\varepsilon_K(\nu)c_K + K(\nu))}$ – величина пропускання вихідного композиту (без води).

Після математичних перетворень отримаємо:

$$c_B = -\frac{1}{d\varepsilon_B(\nu)} \lg \frac{T(\nu)}{T_0(\nu)}. \quad (5)$$

Тобто, вміст вологи в гетерогенних полімерних системах (ГПС) можна визначити з відношення характерних смуг її поглинання при відомих товщині зразка та коефіцієнті екстинції.

Результати та їх обговорення

Розглянемо вологонасичені ПВХ-системи, тиск водяних парів у яких змінювався в інтервалі $314\div 2600$ Па. Виявилось, що для спектрів H_2O в області коливань зумовленими деформаційними модами Н-О-Н груп (рис. 1) при тиску водяних парів до 1600 Па характерна одна інтенсивна широка смуга з максимумом поглинання при 1700см^{-1} . Збільшення вологості призводить до появи широкої інтенсивної смуги з максимумом при 1600см^{-1} .

Оскільки максимум її інтенсивності близький до характерної смуги поглинання деформаційними модами водяної пари 1595см^{-1} [5], можна вважати, що вона характеризує вміст вільних О-Н груп. Збільшення інтенсивності смуги поглинання цих груп супроводжується зростанням пропускання в області $1720-1790\text{см}^{-1}$, з одночасним зміщенням смуги при 1700см^{-1} на 20 одиниць в область більш низьких частот.

Область валентних коливань H_2O (рис. 2) характеризується складною мультиплетною структурою. При 20% вологості парів води спостерігаються смуги пропускання при 3685 , 3512 , та 3201см^{-1} . Збільшення вмісту вологи призводить до появи нових смуг поглинання з максимумами при 3665 , 3560 , та 3150см^{-1} , на які при 61% вологості накладається смуга з максимумом при 3400см^{-1} характерна для води [6]. Смуга 3665см^{-1} знаходяться неподалік від частоти симетричної валентної моди О-Н пари 3657см^{-1} , а смуга 3150см^{-1} відповідає першому обертоному моди деформаційних коливань.



Рис. 1. Диференційні ІЧ-спектри вологи сорбованої ПВХ в області деформаційних мод $\nu_{\text{H-O-H}}$ при відносних вологостях 20 % (1), 39 % (2), 61 % (3), 82 % (4), 98 % (5).

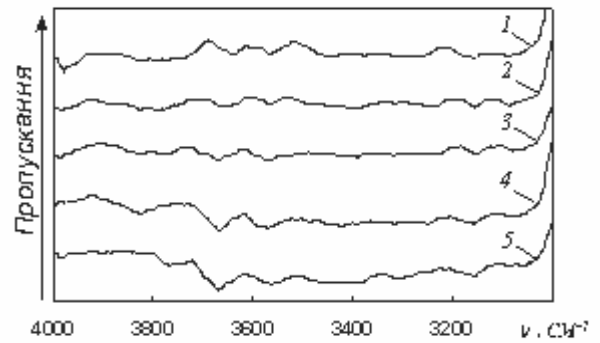


Рис. 2. Диференційні ІЧ-спектри вологи сорбованої ПВХ в області валентних коливань $\nu_{\text{O-H}}$ при відносних вологостях 20 % (1), 39 % (2), 61 % (3), 82 % (4), 98 % (5).

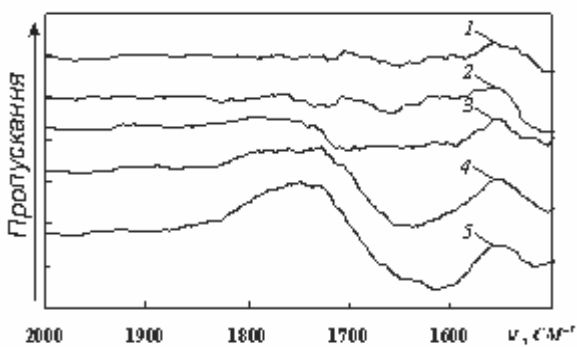


Рис. 3. Диференційні ІЧ-спектри вологи, сорбованої композитом ПВХ-каолін (з масовим вмістом каоліну $\gamma = 10\%$) в області деформаційних мод $\nu_{\text{H-O-H}}$ при відносних вологостях 20 % (1), 39 % (2), 61 % (3), 82 % (4), 98 % (5).

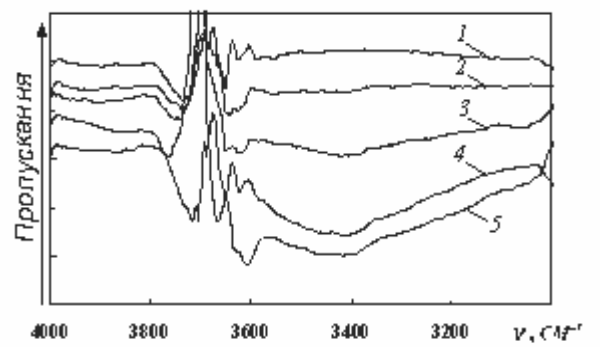


Рис. 4. Диференційні ІЧ-спектри вологи, сорбованої композитом ПВХ-каолін (з масовим вмістом каоліну $\gamma = 10\%$) в області валентних коливань $\nu_{\text{O-H}}$ при відносних вологостях 20 % (1), 39 % (2), 61 % (3), 82 % (4), 98 % (5).

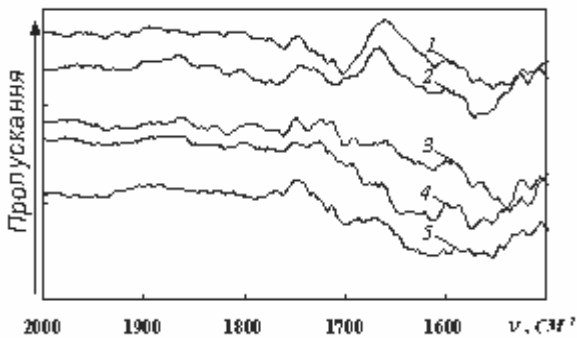


Рис. 5. Диференційні ІЧ-спектри вологи, сорбованої композитом ПВХ-каолін (з масовим вмістом каоліну $\gamma = 20\%$) в області деформаційних мод $\nu_{\text{H-O-H}}$ при відносних вологостях 20 % (1), 39 % (2), 61 % (3), 82 % (4), 98 % (5).

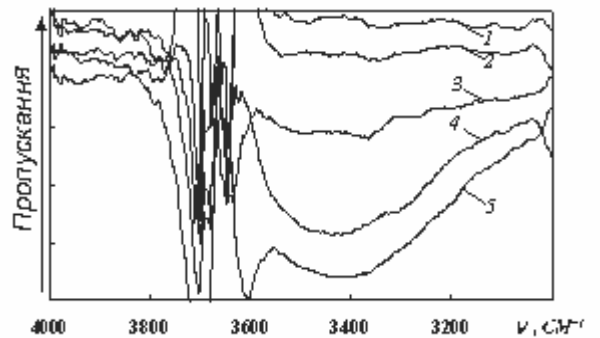


Рис. 6. Диференційні ІЧ-спектри вологи, сорбованої композитом ПВХ-каолін (з масовим вмістом каоліну $\gamma = 20\%$) в області валентних коливань $\nu_{\text{O-H}}$ при відносних вологостях 20 % (1), 39 % (2), 61 % (3), 82 % (4), 98 % (5).

В той же час 3560 см^{-1} знаходиться близько асиметричних валентних коливань молекул води, що відповідає хвильовим числам 3580 см^{-1} [6]. В насиченому стані з'являються інтенсивні дуплети при $3745\text{--}3760\text{ см}^{-1}$, що характерні для водяної пари [5] та $3820\text{--}3830\text{ см}^{-1}$.

При наповненні ПВХ каоліном ($\gamma = 10\text{ мас. \%}$) спостерігається зміщення максимуму поглинання деформаційних мод водяної пари (рис. 3) з одночасним зменшенням інтенсивності пропускання. В області валентних коливань О–Н спостерігається

інтенсивна смуга пропускання, що відповідає воді з основним максимумом при 3400 см^{-1} . Складна мультиплетна смуга в області більш високих частот свідчить про наявність водяної пари в композиті (рис.4).

При вмісті в ПВХ каоліну ($\gamma = 20\text{ мас. \%}$) в області деформаційних коливань (рис. 5) спостерігаються додаткові дуплети з основними максимумами поглинання при 1570 і 1550 см^{-1} та смуги при 1535 і 1517 см^{-1} . Валентні коливання (рис. 6) відзначаються характерною широкою інтенсивною смугою по-

глинання води. Це не дало можливість диференціювати процес, що характеризується утворенням смуг О-Н мод каоліну та 100%-ним поглинанням H_2O ІЧ-випромінювання.

Кількісну оцінку вмісту вологи в ГПС проведемо згідно (5) по смугах поглинання в області валентних коливань води 3400 см^{-1} (рис.7) та деформаційних коли-

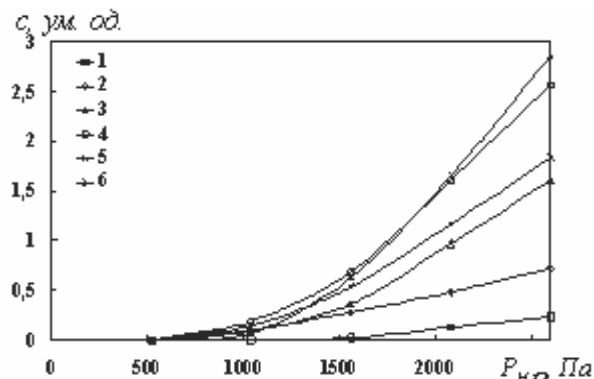


Рис. 7. Ізотерми сорбції вологи композитами ПВХ-каолін розраховані згідно (5) для смуги $\nu=3400\text{ см}^{-1}$. Масовий вміст каоліну 0 % (1), 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4), 15 % (5), 20 % (6).

вань структуроутворень водяної пари 1613 см^{-1} (рис.8).

Висновки

Таким чином, встановлено, що шляхом вмісту вологи (водяної пари) в ГПС можна напрямлено регулювати структуроутворення композитів.

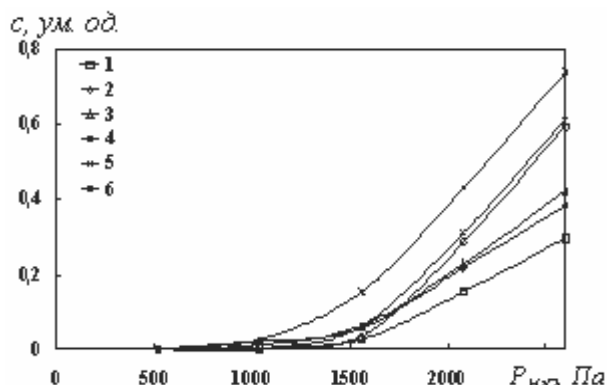


Рис. 8. Ізотерми сорбції вологи композитами ПВХ-каолін розраховані згідно (5) для смуги $\nu=1613\text{ см}^{-1}$. Масовий вміст каоліну 0 % (1), 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4), 15 % (5), 20 % (6).

Література:

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
2. Мамбиш С.Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс // Пластические массы. – 2007. – № 12. – С. 3–5.
3. Кривцов В.В. ІЧ-Спектроскопія пластифікованого полівінілхлориду // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – № 8. – С. 27-28.

4. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
5. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). – М.: Наука, 1972. – 176 с.
6. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. – М: Изд-во МГУ, 1974. – 168 с.

УДК 678.74(3+4)

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ ПЛАСТИФІКОВАНИХ АМОРФНИХ ПОЛІМЕРІВ

Ю.Р. Максимцев, В.О. Сідлецький, Левчук В.В., Б.С. Колупась

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

Проведено комплексное исследование влияния пластификатора и внешнего электрического поля на диэлектрические свойства пластифицированных аморфных полимеров. Показано, что диэлектрическая релаксация в области слабых полей имеет двухстадийный характер. Установлены функциональные зависимости между свойствами композита и его поведением во внешних электрических полях.

Complex research of influence of softener and external electric field on dielectric properties of plasticized amorphous polymers carried out. It is shown, that the dielectric relaxation in the field of weak fields has two-phasic character. Functional dependences between properties of a composite and his behaviour in external electric fields are established.

Вступ

Одним із провідних завдань сучасної фізикохімії полімерів є пошук новітніх методів одержання та переробки полімерних матеріалів з програмованим комплексом їх властивостей. Традиційно перше місце в такому пошуку займають синтез нових поліме-

рів та модифікація уже існуючих за допомогою введення різноманітних інгредієнтів. Однак, значний інтерес становить модифікація існуючих полімерів та полімерних композиційних матеріалів шляхом впливу на них зовнішніх силових полів, зокрема електричного. Такий підхід до отримання полімер-

ЗМІСТ

<i>В.В. Клепко, Б.Б. Колупаєв, Є.В. Лебедєв.</i> Нормально-координатний аналіз змін частотного спектру аморфних полімерних систем.....	3
<i>Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко.</i> Вплив інгредієнтів на топологію фази наповнювача та частотний спектр аморфних полімерів	10
<i>О.П. Руденко, О.В. Саєнко, В.В. Прокопенко.</i> Дослідження пружних властивостей перфторполієфірів вздовж кривої рівноваги.....	17
<i>В.О. Віленський, В.Л. Демченко, Ю.Ю. Керча, М.І. Шут.</i> Дослідження термомеханічних та теплофізичних властивостей нанокомпозитів на основі поліепоксиду та дисперсних наповнювачів різної природи	18
<i>В.В. Корсканов, А.А. Усенко, В.В. Клепко.</i> Теплофізичні властивості поліпропілену, наповненого карбонатотрубками при підвищених тисках.....	24
<i>М.А. Бордюк, Т.М. Шевчук.</i> Визначення структурних параметрів гетерогенних полімерних систем на основі аналізу процесів перенесення теплової енергії.....	28
<i>Т.Ю. Нижник, І.М. Астрелін, В.В. Нижник, Т.В. Мурланова.</i> Поверхнева активність полігексаметиленгуанідину на границі поділу «водний розчин-повітря» у присутності металів	33
<i>Т.Ю. Нижник, І.М. Астрелін, В.В. Нижник, Т.В. Мурланова.</i> Реологія розчинів полігексаметиленгуанідину солянокислого з хлоридами металів.....	36
<i>Т.В. Murlanova, P.V. Vakuliuk, V.V. Nyzhnyk, T. Yu. Nyzhnyk.</i> Antibacterial track membranes with complex of chitosan-metal on their surface.....	40
<i>М.С. Панченко, Н.В. Поліщук, І.М. Панченко, О.С. Мосієвич, А.Л. Панасюк, І.М. Карпович.</i> Інтенсифікація вологопереносу в іонасиченому неорганічному полімерів під дією електричного поля	44
<i>О.С. Слободницький.</i> Загальні міркування щодо статистичного методу одержання рівняння с тану (зовнішнього тиску) реального газу	49
<i>В.В. Клепко, О.М. Фоменко, Ю.П. Гомза, С.Д. Несін, М.А. Гуменна, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко.</i> Вплив природи кінцевих груп на структуру і діелектричні властивості поліуретанів на основі полієдральних силсесквіоксанів	56
<i>В.М. Гудь, Б.С. Колупаєв, В.В. Кривцов.</i> Вплив вологовмісту на структуроутворення полімерних системи.....	60
<i>Ю.Р. Максимцев, В.О. Сідлецький, В.В. Левчук, Б.С. Колупаєв.</i> Дослідження електричної релаксації пластифікованих аморфних полімерів	62
<i>В.В. Клепко, Ю.П. Гомза, Б.Б. Колупаєв, В.И. Слисенко, А.А. Василькевич.</i> Особенности структури и динамики молекул гель-электролитов на основе ПВХ	66
<i>В.В. Клепко, Ю.П. Гомза, Е.А. Лисенков.</i> Структура та теплофізичні властивості системи ПЕГ/монтморилоніт	69
<i>Р.В. Дінжос, С.В. Лобков, М.А. Рехтета, Е.Г. Привалко.</i> Кінетика неізотермічної кристалізації полімерної композиції на основі полівініліденфториду	71
<i>Р.В. Дінжос, М.А. Рехтета, Е.Г. Привалко.</i> Механізм та кінетика неізотермічної кристалізації нанокомпозитів на основі поліпропілену.....	77

Правила оформлення та подання рукопису до збірника «Фізика конденсованих високомолекулярних систем»

1. До опублікування в збірники приймаються праці з фізики високомолекулярних та гетерогенних систем (Постанова ВАК України від 09.06.1999 р. №1 – 05/7);
2. Статті подаються до редакції у двох формах: у вигляді файла на дискеті 3,5" (1,44); роздруковані в двох екземплярах;
3. Стаття подається на листах формату А4 (210×297). Поля: ліве – 3 см; праве – 2 см; верхнє – 2,5 см. Номер сторінки проставляється внизу. Рукопис повинен мати наскрізну нумерацію сторінок, міжстрочний інтервал одинарний, шрифт Times New Roman, 10;
4. Стаття набирається у редакторі Word 2000. Рисунки і фотографії слід вставляти в текст статті;
5. Рукопис починається з індексу УДК у верхньому лівому кутку листа. Текст рукопису має бути побудований за такою схемою:
 - ✓ назва статті – великими літерами (Times New Roman, 12 жирний)
 - ✓ ініціали та прізвища авторів – великими літерами (Times New Roman, 12)
 - ✓ назва організації, де працюють автори, її поштова адреса (Times New Roman, 8)
 - ✓ коротка анотація двома мовами (укр. і англ., рос. і англ., англ. і укр.)
 - ✓ основний текст статті
 - ✓ література
6. Для назв таблиць використовувати шрифт Times New Roman, 10, жирний. Для підпису під рисунком використовувати шрифт Times New Roman, 8, жирний. При наборі формул використовувати вбудований у Word 2000 редактор формул;
7. Літературні джерела, що цитуються, повинні бути пронумеровані відповідно з порядком звертання до них у тексті. Посилання на джерело подається у квадратних дужках. Список літератури наводиться наприкінці статті. Бібліографічний список джерел на мові оригіналу, відповідно до форми 23 (бюлетень ВАК України №2, 1997, с. 28);
8. Позначення фізичних величин повинні подаватися в одиницях системи СІ;
9. Рукопис статті, підписаний авторами, супроводжується експертним заключенням та відомостями про авторів.
10. Рішення про публікацію статті приймає редколегія;
11. Автори можуть бути ознайомлені з коректурою статті. Зміна верстки авторами, за виключенням виправлення помилок, не допускається. Виправлену та підписану коректуру слід повернути до редакції на протязі двох днів після її отримання;
12. Робота, яка не відповідає вимогам до набору тексту, повертається авторам редколегією.

ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету
Випуск 13.

Відповідальний за випуск *Бордюк М.А.*
Випуск підготував *Сідлецький В.О.*
Підписано до друку 31.10.2008 р. Тираж 100 прим.

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