

**РІВНЕНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ФІЗИКА  
КОНДЕНСОВАНИХ  
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СИСТЕМ**

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного  
університету

**Випуск 14**

РІВНЕ – 2010

# ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

---

---

## Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету

Випуск 14. – Рівне: РДГУ, 2010. – 68 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 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. 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. Лебедєв**  
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

д.ф.-м.н., провідний науковий співробітник **Є.П. Мамуля**  
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

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

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

к.х.н., доцент **Б.І. Муха**  
(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., професор, член-кореспондент НАН України **В.І. Слісценко**  
(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. Шум**  
(Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, м. Київ)

Друкується за рішенням Вченої Ради Рівненського державного гуманітарного університету  
(протокол № 6 від 29 січня 2010 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

Слід відзначити специфічну форму піросигналу при перемиканні поляризації більш, ніж на 50%. У приелектродній зоні, яку тепловий імпульс проходить за час  $t_0 \sim 0,2$  мс, утворюється піросигнал, несиметричний відносно початкового. Біля електроду напрям зміни піросигналу зберігається, що говорить про існування приелектродного шару товщиною  $x = \sqrt{\lambda t_0}$ , де  $\lambda$  – теплопровідність ПВДФ. За літературними даними [7]  $\lambda = 6 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с, тобто товщина шару має порядок 3 мкм. Ми вважаємо, що в цьому шарі сформована поляризація не перемикається навіть в сильних полях. Очевидно, існує перехідний шар, в якому поляризація зростає від нуля на електроді до максимального однорідного значення в об'ємі плівки. Відповідно до рівняння Пуассона, неоднорідна поляризація може бути стабільною тільки за наявності компенсуючого заряду, який захоплений на глибокі пастки і не звільняється при перемиканнях поляризації.

З вимірювань піросигналу було встановлено, що поляризація, яка була перемикає під дією декількох імпульсів напруги, значно менша, ніж перемикає одним імпульсом сумарної тривалості. Цей важливий результат свідчить про наявність широкого розподілу часів перемикання, тобто частка диполів легко перемикається, а інші вимагають тривалого часу для зміни напрямку дипольного моменту.

Якщо порівняти графіки залежності залишкової поляризації і піроелектричного сигналу від напруженої перемикаючого поля і тривалості перемикання (рис. 4), то видно, що спостерігається абсолютна подібність відповідних графіків. Таким чином, експериментально доведено, що пряма пропорційність між піроелектрикою і залишковою поляризацією зберігається в будь-яких умовах перемикання поляризації. Це положення дає можливість використовувати вимірювання піроелектрики, яке технічно здійснити досить просто, для оцінки величини і напрямку залишкової поляризації в сенсорах на основі полімерних сегнетоелектриків.

## Висновки

Проведені паралельні вимірювання піроелектричної активності ПВДФ і перемикаючої поляризації показали, що існує прямий пропорційний взаємозв'язок між цими величинами, тому піроелектричний метод можна використовувати для визначення величини і напрямку залишкової поляризації в сегнетоелектричних полімерах.

## Література:

1. Fedosov S. N. and von Seggern H. Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: influence of polarization and charge // J. Appl. Phys. 2008. – V. 103, № 1. – P. 014105–014109.
2. Collins R. E. Practical application of the thermal pulsing technique to the study of electrets // J. Appl. Phys., 1980. – V. 51, № 6, P. 2973–2786.
3. Bauer S. Method for the analysis of thermal-pulse data // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 11049–11055.
4. Zhang G. J., Yoshida J., Sugita T. Dynamic probe of pyroelectricity of nonlinear optical polymer and theoretical analysis of its temporal response // J. Appl. Phys. 2000. – V. 88, № 3. – P. 1230–1235.
5. Bauer-Gogonea S., Bauer S., Gerhard-Multhaupt R. Mono-morphs, Bimorphs, and Multimorphs from Polar Polymer Electrets // Brazilian Journal of Physics, 1999. – V. 29, № 2. – P. 306–317.
6. Furukawa T. Ferroelectric Properties of Vinilidene Fluoride Copolymers // Phase Trans. Part B. – 1989. – V. 18, № 3–4. – P. 143–211.
7. Bloss P., Steffen M., Scheffer H., Guo-Mao Yang, Sessler G. M. Determination of the polarization distribution in electron-beam-poled PVDF using heat wave and pressure pulse techniques // IEEE Tr. Diel. El. Insul. 1996. – V. 3, № 2. – P. 182–190.

УДК 535.341.08

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

В.М. Гудь

Рівненський державний гуманітарний університет, UA-33000, м. Рівне, вул. С. Бандери, 12

Приведено результати досліджень оптичних властивостей композитів ПВХ-каолін методом ІЧ-спектроскопії. Показано, що оптичну густину полімерних систем можна напрямлено регулювати шляхом зміни вмісту наповнювача та температури навколишнього середовища. Отримано аналітичні співвідношення для оптичної густини композитів.

### Вступ

Композиційні матеріали на основі гнучколанцюгових полімерів широко використовуються в різних галузях науки і техніки [1]. Одним із напрямів їх застосування може бути використання в якості керування поглиначів електромагнітного випромінювання.

Відповідно мета роботи – дослідження впливу

вмісту наповнювача та температури навколишнього середовища на оптичну густину полімерних композиційних матеріалів.

### Експериментальна частина

Досліджували полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С-6359-М згідно ГОСТ-

14332-78 молекулярної маси  $M_w = 1,4 \cdot 10^5$ , отриманий переосадженням з розчину, а також композити на його основі. Як наповнювач використовували каолін Проянівського родовища, частинки якого мають гексагональну форму та розмір 3–7 мкм. Вміст наповнювача  $\gamma$  варіювали в межах  $0 < \gamma < 15$  мас. %.

Композити готували шляхом перемішування ПВХ з каоліном в  $T$ - $p$  режимі при  $T = 403$  К і  $p = 10$  МПа з наступним охолодженням до кімнатної температури з швидкістю 3 град/хв. у формі плівок товщиною 130–160 мкм і діаметром 25 мм.

Запис ІЧ-спектрів модельних систем проводили в інтервалі хвильових чисел 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  при температурах від 25 °С до 110 °С за допомогою спектрофотометра «Specord IR-75», з виходом на ПК [2].

Нагрівання зразків здійснювали дискретно з використанням спеціальної вимірювальної комірки, яка встановлювалася в спектрофотометр на шляху ходу ІЧ випромінювання. Після кожної дискретної зміни температури проводилась годинна витримка зразка.

Оптичні характеристики зразка описували

згідно закону Ламберта-Бера [3]:

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

де  $T$  – величина пропускання,  $\Phi_0$ ,  $\Phi$  – відповідно падаючий та пройшовший потоки світла,  $D$  – оптична густина, величина якої становить:

$$D = -\lg T. \quad (2)$$

### Результати та їх обговорення

Дослідження ІЧ-спектрів вихідних композитів показують (рис. 1), що по мірі збільшення вмісту наповнювача відбувається зменшення пропускання випромінювання, зумовлене розсіюванням, про що свідчить зміщення спектру в області відсутності смуг поглинання композиту. В той же час зміни в області смуг поглинання структурних елементів дослідити неможливо через значне поглинання випромінювання. Тому в подальшому аналізуватимемо лише зміни, які відбуваються в області відсутності смуг поглинання досліджуваних полімерних систем.

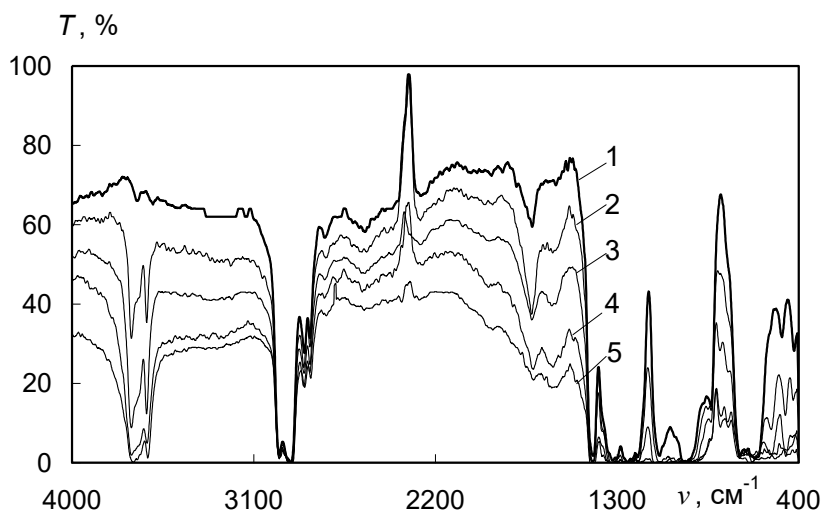


Рис. 1. ІЧ-спектри композитів ПВХ-каолін при температурі 25 °С із вмістом наповнювача: 0 % – (1), 2 % – (2), 5 % – (3), 10 % – (4), 15 % – (5).

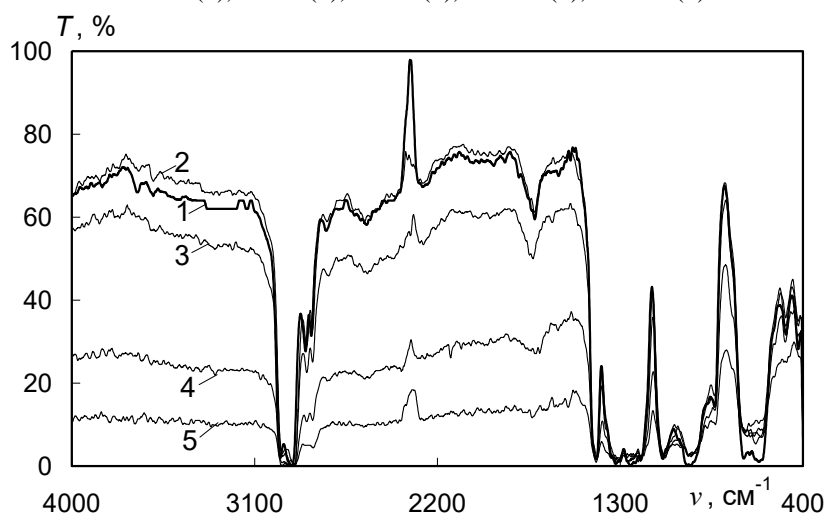


Рис. 2. ІЧ-спектри ПВХ при температурі: 25 °С – (1), 80 °С – (2), 90 °С – (3), 100 °С – (4), 110 °С – (5).

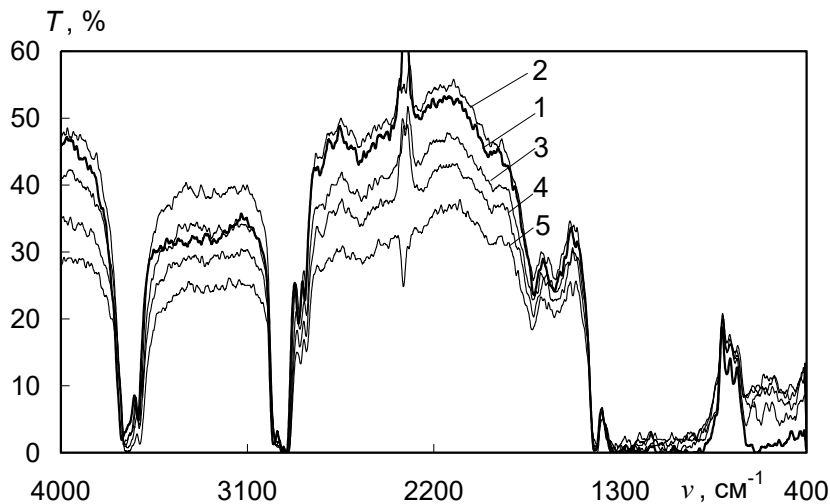


Рис. 3. ІЧ-спектри композиту ПВХ-10% каолін при температурі: 25 °С – (1), 80 °С – (2), 100 °С – (3), 110 °С – (4), 120 °С – (5).

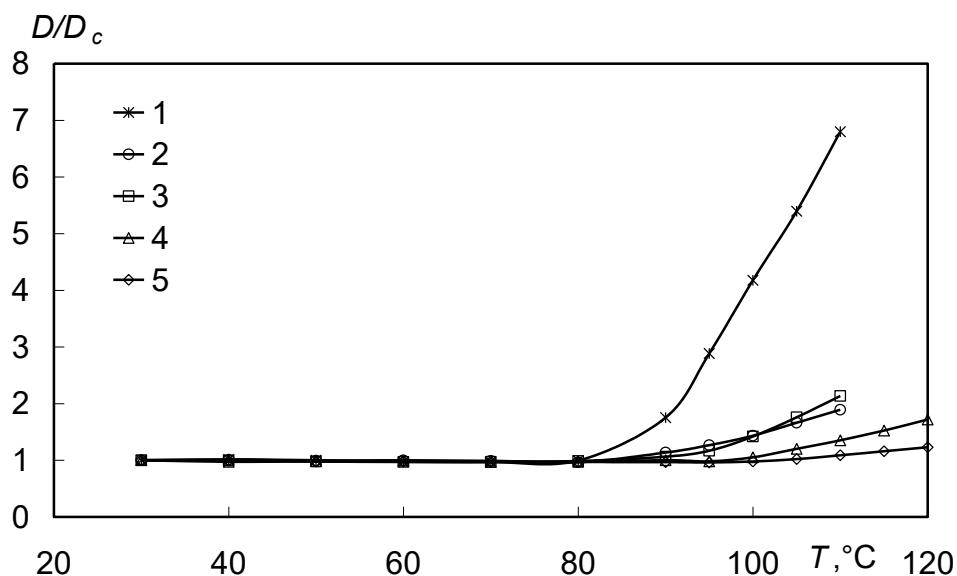


Рис. 4. Залежність відносної оптичної густини композитів ПВХ-каолін від температури при вмісті наповнювача: 0 % – (1), 2 % – (2), 5 % – (3), 10 % – (4), 15 % – (5).

Таблиця 1.

Параметри рівняння (3) для ПВХ-композитів

Параметр	Масовий вміст каоліну в композиті, %				
	0	2	5	10	15
$T_c, ^\circ\text{C}$	87.97	90.44	94.24	99.11	102.53
$\alpha, \text{K}^{-1}$	0.262	0.0457	0.0714	0.0332	0.0128
$D_c$	0.128	0.170	0.232	0.280	0.422

При дослідженні вихідного ПВХ (рис. 2) встановлено, що в області температур 25–80 °С відбуваються незначні зміни величини пропускання. Подальше збільшення температури призводить до зменшення пропускання полімеру, зумовлене переходом із склоподібного у високоеластичний стан, в якому температурний коефіцієнт об'ємного розширення має вищі значення в порівнянні зі склоподібним.

У полімері, наповненому каоліном (рис.3), відбуваються зміни, аналогічні ненаповненому. Однак вище температури склування величини пропускання

зменшуються менш інтенсивно в порівнянні з вихідним ПВХ, що зумовлено внеском розподілу фаз полімер-наповнювач.

Залежності оптичної густини від температури для композитів з різним вмістом наповнювача (рис. 4) містять інкримент при температурах від 80 до 110 °С, величина і положення якого обумовлена переходом системи із склоподібного у високоеластичний стан.

З метою оцінки впливу температури на оптичну густину в області вище температури склування,

залежності  $D/D_c = f(T)$  апроксимувати прямими:

$$\frac{D}{D_c} - 1 = \alpha(T - T_c).$$

Звідки отримаємо, що

$$D = D_c(1 + \alpha(T - T_c)), \quad (3)$$

де  $\alpha$  – термічний коефіцієнт оптичної густини композитів,  $D_c$  – оптична густина композиту в склоподібному стані,  $T_c$  – температура склування.

Значення параметрів апроксимації рівняння (3) приведено в таблиці (1).

У результаті екстраполяції залежності  $D/D_c = f(T)$  до величини  $D/D_c = 1$  визначили температури склування композитів, значення яких приведені в таблиці 1. Як слідує, введення наповнювача зумовлює збільшення температури склування композитів.

Таким чином встановлено, що шляхом зміни вмісту наповнювача та температури навколишнього середовища можна напрямлено регулювати оптичні властивості композитів на основі гнучколанцюгових полімерів.

#### Література:

1. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: «Химия», 1977, 304 с.
2. *Кривцов В.В.* ІЧ–Спектроскопія пластифікованого полівінілхлориду // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського гуманітарного університету. – Рівне: РДГУ, 2000. – Вип. 8. – С. 27-28.
3. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.:Химия, 1976. – 472 с.

## ЗМІСТ

<i>Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко, Б.С. Колупаєв, В.В. Кривцов, А.А. Свінцицький, І.О. Ткачук.</i> Аспекти теорії теплопереносу і внутрішнього тертя в лінійних полімерних матеріалах.....	3
<i>В.В. Клепко., Б.Б. Колупаєв, Є.В. Лебедев.</i> Взаємозв'язок між параметрами структури і акустичними властивостями ПВХ та ПВБ-систем. 6	6
<i>Е.П. Мамуня, М.М. Нищенко, Е.А. Цанко, В.В. Левченко, Е.В. Лебедев.</i> Электропроводность и позитронная спектроскопия нанокомпозитов поливинилхлорид - углеродные нанотрубки 9	9
<i>Е.А. Лисенков, Ю.П. Гомза, В.В. Давиденко, В.В. Клепко.</i> Структура та властивості полімерних електролітів на основі ПЕГ300 та карбонанотрубок .....	15
<i>В.В. Клепко, Е.А. Лисенков, М.М. Міненко, О.М. Жигір, М.А. Рехтета.</i> Вплив монтморилоніту на діелектричні властивості та провідність полімерних електролітів на основі ПЕГ та LiClO <sub>4</sub> . 21	21
<i>Ю.Б. Муха, М.Р. Костецький, Б.І. Муха, Малиновський Є.В.</i> Вплив природного старіння на величину питомої теплоємності наповненого полівінілбутиралу .....	24
<i>М.С. Панченко, І.М. Панченко, О.С. Мосієвич, А.Л. Панасюк, Н.В. Поліщук, І.М. Карпович.</i> Вплив вологовмісту та пористої структури на магнітну проникність гідрофільних неорганічних полімерів .....	28
<i>О.П. Руденко, С.А. Стеценко, О.В. Хорольський, А.М. Гетало.</i> Дослідження швидкості поширення ультразвуку у фторпохідних метоксibenзолу на лінії насичення.....	31
<i>О.П. Руденко, А.М. Гетало, С.А. Стеценко.</i> Механізм в'язкої течії деяких фторзаміщених аліфатичних спиртів .....	34
<i>О.П. Руденко, О.В. Хорольський, В.В. Прокопенко.</i> Акустичні дослідження розчинів деяких галоїд-1-нафтоїних кислот .....	36
<i>Ю.Р. Максимцев, Б.Б. Колупаєв, О.М. Волошин, Ляшук Т.Г.</i> Вплив зовнішнього електричного поля на теплофізичні властивості пластифікованого полівінілхлориду.....	39
<i>М.О. Волошин.</i> Структурно-об'ємні та фізико-механічні властивості ПВБ-металонанокомпозитів .....	42
<i>В.В. Левчук, Є.В. Лебедев, В.В. Клепко, Б.Б. Колупаєв.</i> Коливально-хвильові процеси в гетерогенних полімерних системах на основі полівінілхлориду.....	47
<i>Т.М. Шевчук, М.А. Бордюк, Дем'янюк Б.П.</i> Оцінки параметрів рухливості структурних елементів макромолекул лінійних аморфних полімерів на основі наноструктурного підходу .....	50
<i>М.І. Шут, П.М. Малежик, Т.Г. Січкач, А.М. Шут, Н.М. Зазимко.</i> Механічні властивості нанокомпозиту на основі епоксидного полімеру ЕД-20.....	55
<i>В.О. Сідлецький, В.Б. Демчук, Б.С. Колупаєв.</i> Вплив гнучкості макромолекул на інкремент теплоємності полімерів при температурі склування.....	58
<i>О.Є. Сергєєва, С.Н. Федосов.</i> Піроелектрична активність сегнетоелектричних полімерів і її зв'язок з перемкнутою поляризацією .....	62
<i>В.М. Гудь.</i> Дослідження оптичних властивостей полімерних композиційних матеріалів методом ІЧ-спектроскопії .....	64

**ФІЗИКА  
КОНДЕНСОВАНИХ  
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СИСТЕМ**

---

---

**Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету**  
Випуск 14.

Відповідальний за випуск *Бордюк М.А.*  
Випуск підготував *Сідлецький В.О.*  
Підписано до друку 29.01.2010 р. Тираж 100 прим.

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