

Львівський державний університет ім. Івана Франка  
Київський університет ім. Тараса Шевченка  
Інститут фізики конденсованих систем АН України  
Інститут металофізики АН України

**СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ**  
*(Тези доповідей I Української конференції)*

ЧАСТИНА II

*Розділ 3*

*Розділ 4*

*Присвячується 60-річчю доктора фізико-  
математичних наук, лауреата державної премії  
України, професора Я.Дутчака*

ЛЬВІВ-1993

# Р О З Д І Л    І V

## Частоково невпорядковані системи

## КРИТИЧНІ ЯВИЩА В ПОЛІМЕРНИХ РОЗЧИНАХ ТА ГЕЛЯХ

Мельниченко Ю.Б.

Інст. Полімерних досліджень, ім. М.Планка, D-6300 Майнц, ФРН

Клепко В.В., Шілов В.В.

ІХВС АН України, Харківське шосе, 48 Київ 253660, Україна

Булавін Л.А.

Київський університет, вул.Глушкова, 6 Київ 252127, Україна

В останні роки велика увага приділялась одному із найважливіших напрямків фізики полімерів, зв'язаному з вивченням критичних явищ і фазових переходів в системах полімер-розчиник. Значний інтерес до цієї проблеми перш за все визваний тим, що поблизу точок фазових переходів (критичних) поведінка систем з різною хімічною природою універсальна, що дозволяє, використовуючи аналогію по мер-магнетик, досліджувати складні полімерні структури на прикладі простих добре вивчених низькомолекулярних систем.

За допомогою розвинутих нейтронних методів (пропускання та малоутлового розсіяння повільних нейтронів) проведені експериментальні дослідження різних термодинамічних параметрів полімерних розчинів поблизу критичних точок. Встановлено, що полімерні розчини належать до класу універсальності моделі Ізіна (І,3). Одержано також експериментальні дані про кросовер між середньопольовим та флуктуаційним режимами полімерних розчинів. Ці дані дозволяють уточнити рамки використання середньопольових теорій, які використовуються в технологічних розрахунках фазових рівноваг. Виявлено і вивчено фундаментальні закономірності критичних явищ в полімерних гелях, які створюють передумови для розробки чутливих датчиків, виконавчих елементів механо-хімічних пристроїв, матриць для запису і збереження інформації, селективних поглиначів і т.п.

## СТРУКТУРА ВЗАЄМПРОНИКЛИХ СІТОК НА ОСНОВІ ПОЛІІЗОЦІАНУРАТІВ І ПОЛІКАРБОДІІМІДІВ

Нізельський Ю.М., Ліпатов Ю.С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук АН України,  
Харківське шосе, 48, 253660, м.Київ - 160, Україна

Вперше синтезовано взаємпрониклі полімерні сітки (ВПС) з номерів однієї природи - гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) та 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ), які утворюють під дією специфічних каталізаторів відповідно поліізоціанурат (ПІЦ) та полікарбодіімід (ПКД). В залежності від режиму отвердження систем ГМДІ-ПКД одержували прозорі композиції двох типів: на основі ПІЦ і частково зшитого ПКД (ВПС-1), та на основі ПІЦ і зшитого ПКД (ВПС-2). Досліджено композиції, що містять 99-100 % ПІЦ і 1-20 % ПКД. Методом ІЧ спектроскопії доведено, що компоненти ВПС не взаємодіють між собою. Тому і питомі об'єми ПІЦ, що містять ПКД, адитивно залежать від свого ступеню зшиття. Ентальпії змішування компонентів ВПС, розраховані методом ОГХ, мають негативні значення, що вказує на їх термодинамічну сумісність. На це вказує і наявність однієї  $T_{ок}$  і залежності  $C_p$  і  $t_{gm}$  від температури (150-600 К) і лінійна залежність  $T_{ск}$  від коефіцієнта зшиття ПКД, одержаних для ВПС-1 і ВПС-2.

За допомогою малокутової рентгенографії визначено параметри областей неоднорідностей для компонентів і композицій - середні розміри областей неоднорідностей  $l_c$  та їх питома поверхня  $S/V$ :

Зразок	$l_c, \text{нм}$	$S/V \cdot 10^2, \text{нм}^{-1}$
ГМДІ-сітка	1,22	3,6
ПКД (ДФМДІ) 100	1,56	4,2
ГМДІ-сітка (80 %) - - ПКД (ДФМДІ) 100 (20%)	1,74	2,0

Їх значення засвідчують, що неоднорідності систем пов'язані з величинами повторюваних ділянок полімерних ланцюгів, а змішування компонентів ВПС відбувається на молекулярному рівні. Розглянуто утворення у вивчених системах катенаноподібних структур.

РІВНЯННЯ СТАНУ ПОЛІМЕРНИХ РОЗПЛАВІВ ТА КРИТИЧНИЙ  
ІНДЕКС РАДІУСА ІНЕРЦІЇ ПОЛІМЕРНОЇ МОЛЕКУЛИ

Булавін Л.А., Сисов В.М.

Київський університет ім. Тараса Шевченка, фізичний  
факультет. Київ, 252127, пр. акад. Глушкова, 6

За допомогою масштабного перетворення координатної частини фазового простору запропоновано варіант термодинамічної теорії збурень, в якій замість базової системи використовується базовий термодинамічний стан. Малим параметром теорії є ізотермічна стисливість, що є виправданим для рідин в дуже широкому інтервалі зміни тисків. Відповідне рівняння стану є модифікацією відомого емпіричного рівняння стану Тейта

$$-(\partial p / \partial V)_T = (p \cdot B) / (A V_0),$$

де  $p$  - тиск,  $V$  - об'єм,  $T$  - температура,  $V_0$  - значення об'єму в базовому стані. Сдержано зв'язок констант цього рівняння  $A$  і  $B$  з міжмолекулярним потенціалом та радіальною функцією розповсюдження в базовому стані, що дозволяє застосувати його для вивчення термодинамічних властивостей полімерних рідин при високих тисках. Розрахунки величин  $A$  і  $B$  для полімерних розплавів дають для них ті ж самі значення, що і для звичайних рідин (для прикладу вибиралися етилбензол та полістирол). Щоб адекватно описати цю ситуацію треба зробити припущення про фрактальну структуру полімерної молекули з певним значенням критичного індекса  $\nu$  радіуса інерції молекули. Ефективна константа взаємодії полімерних молекул  $\epsilon_n$  зв'язана з константою взаємодії мономерів співвідношенням  $\epsilon_n \sim \epsilon_m n^{2-d\nu}$ , де  $n$  - ступінь полімеризації,  $d$  - розмірність простору, яке витікає з умови трансверсальності перетину між полімерними молекулами в  $d$  - вимірному просторі. Ефективний радіус полімерної молекули  $\delta_n$  пов'язаний з характерним розміром мономера  $\delta_m$  співвідношенням  $\delta_n \sim \delta_m n^\nu$ .

Рівняння Тейта з константами  $A$  і  $B$ , співпадаючими з експериментальними, має місце тільки при умові ідеальності полімерних молекул, тобто при  $\nu = 0,5$ .

## АНИЗОТРОПІЯ ВНУТРІШНЬОГО ТЕРТЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЗИТІВ

Забашта Ю.Ф., Свечнікова О.С.

Київський університет Ім. Тараса Шевченка

Вивчення анізотропії внутрішнього тертя базувалось на формулі, що справедлива для високоорієнтованих матеріалів, які мають вісьову симетрію:

$$B = S_{44} + 2\alpha^2 S_{66}(S_{11} - S_{12}) + 4(S_{11} - S_{12})\cos^2\varphi - 2\alpha^2 S_{66}(S_{11} - S_{12} - 0,5 S_{44})\cos^2\varphi - 4(S_{11} - S_{44})\cos^4\varphi,$$

- де  $B$  - експериментальне значення крутильної жорсткості зразка,  
 $S_{ik}$  - компоненти тензора пружких піддатливостей в фізичній системі координат,  
 $\varphi$  - кут між віссю симетрії фізичної системи та поздовжньою віссю зразка, який має еліптичний переріз з піввісьями  $a$  та  $b$ .

Одержано методом оберненого крутильного маятника температурну залежності компонент комплексної крутильної жорсткості для композитів, які складалися з полістирольної матриці та поліоксиметиленових та поліпропіленових волокон. Температурний інтервал досліджень 123 ÷ 323 К. Діапазон частот 0,5 ÷ 1,5 Гц. Зразки для досліджень піддавались під кутами 0, 30, 45, 60, 90° до напрямку розташування полімерних волокон.

За допомогою вище приведеної формули для  $B$  в експериментальним кривим були розраховані температурні залежності компонентів пружної піддатливості. Як, відомо авторам, це зроблено вперше.

### ЗМІНИ В ДИНАМІЦІ АТОМІВ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕСІ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Миронюк Г.І., Ільницька О.Л., Дзюба В.І., Слісенко В.І.,  
 Хіванський П.Г., Корж І.О., Василькевич О.А.  
 ІЗНХ АН України, пр. Палладіна, 32/34, 252142, Київ - 712, Україна  
 \*ІЯД АН України

Методом розсіяння повільних нейтронів досліджені зразки  $Nd_2L_4(OH)_2$ , де  $L$  - ацетоцтовий ефір  $/CH_3-CO-CH_2-CO_2-C_2H_5/$ , які відрізнялись один від другого часом їх виготовлення. Зразок №2 був синтезований в грудні 1987 року, №2 - в жовтні 1989 року, №3 - в березні 1992 року і №4 - в листопаді 1992 року. Експерименти по розсіянню повільних нейтронів були проведені на багатодетекторному нейтронному спектрометрі з часом прольоту в грудні 1992 року.

Одержані по даним непружного розсіяння повільних нейтронів узагальнені частотні спектри для цих зразків практично не відрізнялись один від одного, за виключенням низькочастотної частини.

Помітна різниця в динаміці атомів досліджуваних зразків спостерігається при аналізі квазіпружної частини спектру розсіяння повільних нейтронів. Одержані значення коефіцієнтів самодифузії  $D$ , часу життя в коливному стані  $\tau_c$  і величини перескоку в  $S$  із одного положення рівноваги в друге для атомів водню досліджуваних макромолекул приведені в таблиці.

: Зразок	:	№ 1	:	№ 2	:	№ 3	:	№ 4	:
: $D$ , $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	:	0,19	:	0,28	:	0,45	:	0,61	:
: $\tau_c$ , $10^{-12} \text{ с}$	:	7,7	:	5,9	:	5,2	:	4,7	:
: $S$ , А	:	0,94	:	1,0	:	1,19	:	1,31	:

Дані по квазіпружному розсіянню повільних нейтронів вказують на те, що в процесі полімеризації відбувається деяке упорядкування /коефіцієнт самодифузії  $D$  зменшується/, молекули зближуються /величина перескоку зменшується/ і змінюється зв'язок водню з макромолекулою /час життя в коливному стані  $\tau_c$  збільшується/.

Таким чином, зміни в динаміці атомів макромолекул в процесі полімеризації характеризуються змінами в області малих частот спектру /декілька міліелектронвольт/.

## ВПЛИВ ПЛАСТИФІКАЦІЇ НА В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНОГО ПОЛІМЕРА

Забашта Ю.Ф., Фрідман А.Я.

Київський університет ім.Тараса Шевченка  
252127, Київ, пр.Глушкова 6, Україна

Досліджено температурні залежності внутрішнього тертя і складових комплексного модуля зсуву для сополімера формальдегіду з 1,3 - діоксоланом (СФД) вихідного і пластифікованого рициновою олією в кількості 0,01;0,025;0,05;0,1;0,5;1,0;2,0 вагових відсотків. Малі добавки (порядку 0,01 - 0,05 % рицинової олії) в основному вводились з метою отримання зразків з різним набором ступенів кристалічності, аж до максимально можливих ( $\approx 90\%$ ), і з різними розмірами кристалічних утворень.

Дослідження проводились в динамічному режимі навантаження методом оберненого крутильного маятника в області інфразвукових частот  $10^4 \pm 1$  Гц в інтервалі температур 83 - 483 К. Контури структури об'єктів, що вивчалися, здійснювався за допомогою оптичної спектроскопії, рентгенівської дифракції у великих і малих кутах.

Стримані експериментальні дані було використано для однозначного віднесення релаксацийної області з кривій температурної залежності внутрішнього тертя до того чи іншого структурного стану і конкретизації молекулярних механізмів релаксацийних процесів в СФД.

Аналіз експериментальних даних з впливу пластифікації на внутрішнє тертя сополімера поліформальдегіду дозволив запропонувати новий молекулярний механізм цього явища.



ТЕПЛОВІ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА В ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМАХ  
В РІЗНИХ ФАЗОВИХ СТАНАХ

Шут М.І., Касперський А.В., Сташкевич О.М., Семенова Л.К.,  
Кравченко В.П.

Київський педагогічний університет ім.М.П.Драгоманова  
252030, Київ, Україна

В роботі досліджено процеси структурної і механічної релаксації полімерних систем і композицій, в яких внаслідок дії температурних полів змінюються фазові стани і термодинамічні параметри.

Представлені результати систематичних досліджень релаксаційних процесів і теплофізичних властивостей та їх взаємозв'язку, що пояснюють структурні перетворення і зміни властивостей полімерних композиційних матеріалів в процесі модифікації.

Досліджено теплофізичними та механічними динамічними методами лінійні і просторовосшиті полімери, композиції на основі кристалічних та аморфних полімерів в температурному і частотному інтервалах  $100 \div 500$  К і  $0,1 - 0,10^6$  Гц відповідно.

Методами релаксаційної спектроскопії визначені основні термодинамічні параметри систем і композицій в склоподібному, в'язкоеластичному і в'язкотекучому станах. Вироблені моделі виявлення характеру взаємодії на межі полімер-інградієнт та структурних змін полімера-матриці в процесі хімічного та радіаційного зшивання.

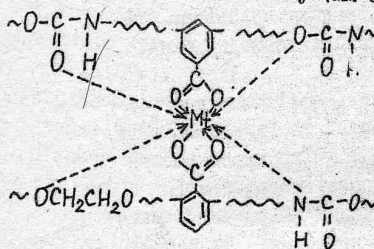
Пояснено природу температурно-частотного зміщення релаксаційних процесів в різних фазових станах полімерів при вивченні їх властивостей механічними-динамічними та теплофізичними методами, проведено ідентифікацію кінетичних процесів в модифікованих полімерах і композиціях. Обґрунтовано інверсно властивостей полімерних композицій в процесі модифікації на основі зміни характеру хімічної взаємодії та термодинамічних параметрів систем в різних фазових станах. Встановлені номінальні концентрації внутрішніх структурних модифікаторів, як засобу синсбіляючої або інгібіруючої дії процесу утворення просторовосшитих полімерних структур.

## СТРУКТУРА КАРБОКСИЛВІСНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ, ЗШИТИХ ІОНАМИ МЕТАЛІВ

Гомза Ю.П., Нізельський Ю.М., Косянчук Л.Ф., Ліпатов Ю.С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук АН України,  
Харківське шосе, 48, 253660, м.Київ-160, Україна

Синтезовано зг'яті іонами Ва(II) і Рв(II) карбоксилвісні поліуретани, жорсткий блок яких вміщує фрагменти діоксибензойної кислоти і гексаметилендіізоціанату, а гнучкий блок - фрагмент полідіетиленглікольадипінату (ММ 800). Заміщення атома водню у СООН-



групах на барій і свинець складає 63,5% і 100%, а їх масова доля в полімерах дорівнює 3,8% і 7,3% відповідно. Хімічне зв'язування металів з полімерною матрицею встановлено методом ІЧ спектроскопії. Доведено також, що іони металів за рахунок донорно-акцепторної взаємодії додатково зв'язані з полімерними ланцюгами.

Дослідженнями розсієння одержаними променями полімерних сіток рентгєнівських променів під малими кутами встановлено, що карбоксилвісний поліуретан практично повністю прозорий для використання рентгєнівського випромінювання і характеризується дуже низьким значенням ступеню сегрегації жорстких олоків (0,013). Це вказує на однорідне розподілення фрагментів різної жорсткості по об'єму матеріалу. При введенні іону Рв(II) в полімерну сітку ступінь сегрегації зростає до 0,113 без зміни випадкового характеру розподілення мікрообластей різної щільності по об'єму сітки. Введення іону Ва(II) сприяє утворенню просторово-впорядкованої системи повністю сегрегованих жорстколанцюгових областей (ступінь сегрегації 0,907).

Одержані результати свідчать про суттєво різний характер взаємодії іонів свинцю і барія з поліуретаном - барій виступає як багатofункціональний вузол зшивки (див.рис.), а свинець є значно менш ефективним "зшиваючим агентом".

## ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ПОВЕРХОНЬ

Ситник М. В., Кравчук В. А.

Український поліграфічний інститут імені Івана Федорова, м. Львів,  
вул. Підголоско, 19, 290020, Україна.

При металізації фотополімерних штампів виникає основна проблема - модифікація поверхні, зокрема зміна молекулярно-поверхневих властивостей полімеру з метою підвищення адгезії до нього металевих шарів.

У промисловості для модифікації полімерних поверхонь використовують механічні, фізичні і хімічні методи обробки. Нами для дослідження фотополімерної поверхні "Целлофот Ш" на основі оцетофталау /оцетосукциналу/ були використані фізичні /обробка коронним розрядом/ і хімічні /обробка сумішшю біхромату калію з сірчаною і азотною і злотами, ацетоном, чотирьоххлористим вуглецем, перекисом водню/. Якість модифікації оцінювали по катанговому куту змочування.

Оцінюючи результати обробки поверхні полімеру коронним розрядом, було відзначено три області: область змочування, область зростання змочування і область стабілізації. Ці зміни властивостей поверхні відображають утворення адгезійно-активних груп, радикалів, подвійних зв'язків, електричних зарядів і т.п., що відповідно викликає переорієнтацію поверхневих властивостей.

Відомо, що модифікація полімерної поверхні сильними мінеральними кислотами, лугами /іноді з додаванням солей/, котрі взаємодіють з деякими групами поверхневих макромолекул, приводить до зміни полімерної поверхні, а саме до зміни її структури і фізико-хімічних властивостей. Концентрація полярних груп при цьому зростає до  $10^{20}$  і  $10^{24} \text{ м}^{-2}$ , утворюються мікропоглиблення і мікропори розміром до декількох мікрометрів, що мають дуже складну будову, яка визначає міцність зчеплення металу з полімером.

Зміни у приповерхневих шарах фотополімеру були підтверджені методом інфрачервоного спектрального багаторазово порушеного повного внутрішнього відображення. Спектри поверхні до травлення і після травлення показали помітний вплив часу обробки на модифікаційні зміни. Наявність цих змін є необхідним для забезпечення якості наступних операцій металізації.

РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
АМОРФНИХ ПОЛІМЕРІВ З РІЗНОЮ ЧАСТОТОЮ СІТКИ

Лазоренко М.В., Січкач Т.Г., Заболотни. В.Ф., Баржук С.В.

Київський державний педагогічний інститут ім.М.П.Драгоманова  
Київський технологічний інститут харчової промисловості

Просторова сітчата структура характерна для епоксидних полімерів та вулканізованих каучуків. Перші відносяться до густозшитих, другі до рідкозшитих. Методами релаксаційної спектроскопії досліджували вплив густоти сітки на протікання релаксаційних процесів. Густина зшивок сітки характеризується числом вузлів в одиниці об'єму полімера  $\nu = \rho N_A / M_c$  /  $M_c$  - маса ділянки полімерного ланцюга між сусідніми вузлами/. В досліді цей параметр задавали на етапі хімічного структурування сітки в межах від нуля до  $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

В досліджуваних полімерах спостерігалась велика кількість релаксаційних переходів, які відповідають дрібношарпаним, сегментальним, надмолекулярним та хімічним /деструкція/ релаксаційним процесам. Найбільш суттєво ступінь просторової зшивки впливає на сегментальну рухливість /процес склування/. При цьому можна виділити три ділянки різного впливу. Для каучуків збільшення частоти зшивки до  $\nu = 2,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  не приводить до суттєвих змін температури склування  $T_g$ ; при  $\nu$  від  $2,2 \cdot 10^{20}$  до  $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  лінійно залежить від  $T_g$ . Збільшення частоти зшивок понад  $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  приводить до виродження сегментальної рухливості. Тобто процесу склування відповідає молекулярна рухливість деякого мікрооб'єму сітки, який містить один або більше вузлів просторової сітки.

Проведені дослідження показали істотність залежностей температури склування від частоти зшивок для каучуків та епоксидних полімерів. Однак, значення  $T_g$  для останніх більше як на  $100^\circ$  перевищує значення  $T_g$  для каучуків, що визначається інтенсивністю міжмолекулярної взаємодії. Встановлено також зв'язок між теплофізичними властивостями вказаних полімерів та проявом релаксаційних явищ в них.

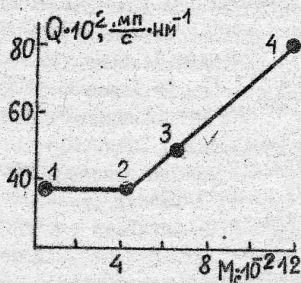
## СТРУКТУРА ПОЛІІЗОЦІАНУРАТНИХ СІТОК З ОЛІГОМЕРНИХ ДІІЗОЦІАНАТІВ

Нізельський Ю.М., Панасенко І.С., Ліпатов Ю.С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук АН України,  
Харківське шосе, 48, 253660, м.Київ - 160, Україна

Поліциклотримеризація діізоціанатів дозволяє одержати регулярно зшиті просторові полімери, проте відсутні про їх структурну організацію відсутні. Нами синтезовано поліізоціануратні (ПІЦ) сітки з гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) (1) та оліг мерних діізоціанатів, одержаних на основі ГМДІ та тетраетиленгліколю (ТЕГ) (2), поліоксипропіленгліколю ППГ-400 (3), поліокситетраметиленгліколю ПТМГ-1000 (4), а так ж з 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ) (5). Синтез сіток проводили у масі в присутності каталітичної системи триетиламін-фенілглицидоловий ефір при температурі 120°C.

За допомогою малокутової рентгенографії розраховано кількісні характеристики структури синтезованих ПІЦ. Одержані кутові залежності розсіяного випромінення для ПІЦ мають вигляд, що характерний для аморфних речовин з неомогеною структурою. Розраховано середній розмір областей неоднорідностей  $l_c$  (в Å): 1 - 12,2; 2 - 31,5; 3 - 37,0; 4 - 41,3; 5 - 41,5, що приблизно відповідає величинам повторюваного структурного ланцюга сітки, тобто структурна неоднорідність систем виявляється на молекулярному рівні.



При порівнянні розрахованих величин інваріанту малокутового розсіяння  $Q = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} I(s) \cdot s ds$  спостерігається їх залежність від величини  $M_c$  фрагмента, що зв'язує вузли зшивання. З рисунка видно, що макронеоднорідність у великій мірі спостерігається у сіток з олігомерних діізоціанатів. Зроблені оцінки питомої поверхні областей гетерогенності  $S/V$ . Виходячи з величин  $S/V$  ( $10^2, \text{nm}^{-1}$ ) для 1 - 6,6; 3 - 0,8; 4 - 0,5 форма областей неоднорідностей більш компактна для ПІЦ з олігомерних діізоціанатів, що пов'язане з більшою гнучкістю фрагментів між вузлами зшивання.

ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ, ЩО  
МІСТЯТЬ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРІСІДНИКИ

Шиманський Ю.І., Алексеев О.М., Майко О.М., Свінцицький М.І.  
Київський університет, просп. Глушкова, 6, 252127 Київ, Україна

Нами були одержані полімерні композити, що містять високотемпературні на провідники  $УВ_2Сu_2O_7$  у полярній полівініліденфторид-ПВДФ та неполярній /поліетилен-ПЕ/ матриці та досліджені температурні залежності їх комплексної діелектричної проникливості  $\epsilon^*(\tau)$  та динамічного комплексного модуля зсуву  $G^*(\tau)$  в діапазоні температур 80-380 К. Залежність  $G^*(\tau)$  досліджувалась на оберненому крутильному маятнику в інтервалі частот  $\omega, 5-2$  Гц, а залежність  $\epsilon^*(\tau)$  - на створеній нами автоматизованій установці на базі моста змінного струму Р 5083 та ПЕОМ "Іскра ІОЗО.ІІ" на частотах 0,1-100 кГц.

При малих концентраціях ВГНП хід залежностей  $\epsilon^*(\tau)$  та  $G^*(\tau)$  для композитів з різними матрицями якісно співпадає з ходом відповідних залежностей для чистих ПЕ та ПВДФ. На залежностях  $\epsilon^*(\tau)$  і  $G^*(\tau)$  та  $G^*(\tau)$  і  $G^*(\tau)$  для композита з ПВДФ-матрицею спостерігається релаксаційний процес, пов'язаний із складуванням в нечіткі області полімера. В композиті з ПЕ матрицею релаксаційний процес спостерігається лише на залежностях  $G^*(\tau)$  і  $G^*(\tau)$ .

Діелектрична проникливість композитів зростає з концентрацією ВГНП при будь-яких температурах і поблизу порогу протікання може бути описана співвідношенням  $\epsilon^*(\tau) \sim \epsilon_n^*(\tau) - |\chi - \chi_c|^{-\nu}$ , де  $\chi_c$  - поріг перколяції критичний індекс,  $\epsilon_n^*(\tau)$  - діелектрична проникливість полімера. За допомогою цього співвідношення визначені пороги перколяції  $\chi_c$  та індекси  $\nu$ , які відрізняються від тих же параметрів, визначених із залежностей модуля зсуву від концентрації  $G^*(\chi)$ .

Ця відмінність обумовлена тим, що макрокластери з частинок наповнювача, які відповідають перколяції в електричному полі, відрізняються від макрокластерів, що обумовлюють механічну перколяцію, відсутністю так званої "плівкової" фази на поверхні частинок ВГНП.

На температурних залежностях фактора діелектричного втрат  $\epsilon''(\tau)$  для композитів на основі ПВДФ в температурній області переходу ВГНП повільно у надпрісідний стан спостерігаються розмиті максимуми, положення яких залежить від напруженості змінного електричного поля. Запропоновано просту модель, яка пояснює ці ефекти.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОПЕРЕТВОРЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО В ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ

Танцюра Л.Я., Танцюра Т.П., Кондратенко П.О.

Київський університет, вул. акад. Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна

Наведені результати дослідження впливу інтенсивності та спектрального діапазону збуджувачого випромінювання на процеси фотоперетворення барвника метиленового блакитного в полімерних плівках.

Дослідження проводили на плівках, виготовлених з розчину сополімеру вінілбутилового ефіру, бутилметакрилату і метакрилової кислоти (1:1,5:5 мол. дол.) та метиленового блакитного у суміші етанол : ацетон (1:1), який наносили на кварцеві підкладки. Товщина плівок 3 - 5 мкм. Експонували плівки інтегральним світлом лампи ДРШ - 250. Видиму область вирізали за допомогою скляного світлофільтра ЖС - 18. Зміну інтенсивності збуджувачого світла здійснювали каліброваними послаблувачами. Кінетику фотоперетворення метиленового блакитного досліджували за зміною його спектрів поглинання під час опромінювання плівок. Для неперервних вимірів кінетики фотоперетворення барвника використовували спектральну установку на базі монохроматора СРМ - 2. Фотоелектричні виміри здійснювали за допомогою ячейки, розміщеної на вході електрометричного підсилювача ВК2 - 16.

Проведені дослідження показали, що під час опромінювання плівок з метиленовим блакитним видимим світлом інтенсивності завбільшки  $10^4$  Вт/м<sup>2</sup> має місце двоквантове знебарвлення метиленового блакитного, яке супроводжується генерацією носіїв струму. Опромінювання ультрафіолетом приводить до одноквантових процесів збудження вищого синглетного стану метиленового блакитного, для якого у використаній полімерній матриці є характерними не тільки процеси релаксації енергії збудження, але й конкуруючі процеси фотопереносу електрона на макромолекули матриці.

### ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КОМПЛЕКСНИХ МОЛЕКУЛ У ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ, ЩО МІСТЯТЬ КАРБОЗОЛІ

Булавін Л.А., Танцюра Л.Я., Танцюра Т.П.

Київський університет, просп. акад. Глушкова, 6,  
252127, Київ Україна

Наведені результати визначення концентрації комплексів з переносом заряду (КПЗ) у плівках полі-*N*-вінілкарбазолу (ПВК), полі-*N*-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК) та кремнійорганічного поліорганосилоксану (КСПО) від змісту електронноакцепторної домішки - тринітрофлуоренону (ТНФ). Ці полімери мають однакові супроти І<sub>2</sub> - електронні системи - карбозольні ядра, але в ряду ПВК - ПЕПК - КСПО збільшується відстань між карбозольними ядрами та між карбозольним ядром і головним ланцюгом полімеру.

Дослідження проводили на плівках, виготовлених з розчину полімеру і ТНФ у тетрагідрофурані. Умови виготовлення плівок забезпечували максимальне утворення КПЗ під час випаровування розчинника. Концентрацію комплексних та некомплексних молекул у плівках визначали згідно з методикою, що передбачає хімічну рівновагу між утворенням КПЗ та їх дисоціацією на протязі виготовлення зразків, яке починається з роз'єднання компонентів. З експериментальних критеріїв поглинання розчинів полімерів з ТНФ знайдені величини констант рівноваги та молекулярних констант поглинання, необхідні для визначення концентрації КПЗ у плівках. Розраховані концентрації комплексних і некомплексних мономерів ПВК, ПЕПК, КСПО та молекул ТНФ у плівках.

Проведені дослідження виявили, що зі збільшенням змісту ТНФ у плівках відносно кількості комплексних молекул зменшується для всіх полімерів. Комплексоутворення зростає в ряду ПВК - ПЕПК - КСПО, що може бути пов'язано з покращенням геометричних умов для утворення КПЗ за рахунок збільшення відстані між карбозольними кільцями у ланцюгу донора.

Обговорюються межі застосування даної методики визначення КПЗ.



СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ  
НА ОСНОВІ ВОДОРОЗЧИНЛИХ СОПОЛІАМІДІВ.

Гринькевич В.М.

Кравчук В.А.

Шилов В.В.

Український поліграфічний інститут ім. Ів. Федорова, м.Львів,  
вул.Підголоско 19, 290020, Україна

Інститут хімії високомолекулярних сполук АН України, м.Київ,  
Харківське шосе 48, 253660, Україна

Фотополімеризаційноздатні композиції на основі модифікованого водорозчинного сополіаміду, що є продуктом реакції сополіконденсації діамінової солі етилендігліколевої кислоти та г-перазину /ЕП/ з сіллю адипінової кислоти та гексаметилендіаміну /АГ/ в присутності спирторозчинного поліаміду ПА 6/66, набувають все більшого застосування як перспективний матеріал fotocутливих шарів для поліграфії. Функціональні характеристики таких шарів в значній мірі обумовлені водорозчинністю лінійного полімеру /неекспонована система/ при відсутності значного водонабухання зшитого полімеру /експонована система/. Бажані властивості водорозчинності та одонабухання забезпечуються шляхом варіювання співвідношення вихідних компонентів. Вони залежать, головним чином, від характеристик структури даних матеріалів.

В результаті рентгенографічного дослідження структури ряду сополіамідів та fotocутливих композицій на їх основі встановлено, що для сополімеру із солі АГ характерна структура  $\alpha_1$ -модифікації, сіль ЕП при поліконденсації утворює аморфний матеріал, поліамід ПА 6/66 характеризується структурою  $\gamma$ -модифікації. Сополіконденсація солей АГ та ЕП в присутності домішок ПА 6/66 визиває вимушене укорінення фрагментів ЕП в об'єм кристалітів. Це призводить до помітного зниження ступеню кристалічності матеріалу порівняно з аддитивними значеннями та спричиняє поліморфні перетворення кристалітів, що складаються в основному з фрагментів АГ, з  $\alpha_1$  - в  $\alpha_1 + \alpha_2$  - та  $\beta$  -модифікації. По об'єму такого матеріалу рівномірно розподілені кристаліти, що складаються переважно з ПА 6/66 в  $\gamma$ -модифікації.

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ РУХЛИВОСТІ НА КОМПЛЕКСОУТВО-  
РЕННЯ В ПЛІВКАХ ПОЛІ -N- ЕПОКСИПРОПІЛКАРБАЗОЛУ

Булавін Л.А., Танцюра Л.Я., Танцюра Т.П.

Київський університет, доп. акад. Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна

Досліджується вплив режиму висушування плівок, виготовлених з толуольного розчину олі -N- епоксипропілкарбазолу (ПЕПК), сенсibilізатора 2,4,7,9-тетранітро - 9 - флуореноном (ТЕНФ), на утворення донорно - акцепторних комплексів (ДАК) між карбазольними ядрами та молекулами сенсibilізатора. Дослідження проводили на зразках двох серій. Зразки однієї серії готували шляхом неперервного висушування у термошафі (363 К), другої - почергової зміни двох проц. дів: висушування у термошафі та короточасного впливу насиченої пари толуолу. Товщини плівок 3 - 5 мкм. Для контролю за комплексоутворенням заміряли величину оптичної густини  $D$  плівок у смузі поглинання ДАК (440...660 нм).

Було знайдено, що під час неперервного висушування плівок величина  $D$  вже після 10 хв. досягає насичення. Якщо ж після цього зразок покласти у камеру з насиченою парою розчинника, а потім продовжувати висушування у термошафі, то має місце зростання  $D$  до моменту досягнення стану "нового" насичення. Завдяки багаторазовому чередуванню цих процесів досягають максимально можливої для даного зразка концентрації ДАК.

Для утворення ДАК між об'ємними молекулами ПЕПК і ТЕНФ вони повинні бути орієнтовані відносно одна одної таким чином, щоб існувала ймовірність однієї з її - електронів молекули донора (ПЕПК) знаходитись на вільній молекулярній орбіталі молекули акцептора (ТЕНФ). В першу чергу утворюють ДАК ті молекули ПЕПК і ТЕНФ, взаємне положення яких найсприятливіше для цього. Поступово кількість таких молекул зменшується, і комплексоутворення досягає насичення. Дія на плівку насиченої пари розчинника приводить до збільшення молекулярної рухливості полімерної матриці, що сприяє подальшому утворенню ДАК.

ВЛИВ СТРУКТУРИ КИСЛОТНОЇ КОМПОНЕНТИ ЕСТРІВ ХОЛЕСТЕРИНУ НА  
ЇХ ЗДАТНІСТЬ ДО УТВОРЕННЯ РІДКОКРИСТАЛІЧНОЇ МЕЗОФАЗИ

Васютин Я.М., Макітра Р.Г.

Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин ІОХ АН України

Аналіз наявних даних вказує, що як температурний діапазон існування мезофази естрів холестерину, так і сама можливість її утворення визначаються в першу чергу стеричними факторами, зумовленими особливостями структури кислотної компоненти. Так: 1/ для естрів ароматичних кислот ми зустрічаємося з різко вираженим орто ефектом.

В той час, коли естри пара-заміщених кислот утворюють чи то виражену мезофазу із значним діапазоном існування, орто-заміщені кислоти творять її лише в незначному, кількоградусному діапазоні, або лише в переохолодженому стані, чи взагалі не проявляють рідкокристалічних властивостей. Естри мета-заміщених, чи дізаміщених кислот займають проміжне положення. Наприклад, холестеринові естри толуїлових кислот характеризуються таким діапазоном утворення мезофази: пара- - 178-241; мета - 143-130°/переохол./; орто - 121 - 110°.

2/ Для естрів аліфатичних кислот маємо явно виражений негативний ефект впливу замісника, сусіднього до карбоксильної групи, усі досліджені естри -заміщених кислот не здатні утворювати мезофазу /напр. естри масляної кислоти 102-113°, а ізомасляної при т.пл. 125° мезофази не творять; так само і естри лорцтових кислот/. Естри

-заміщених кислот творять мезофазу, але в меншому діапазоні, порівнянно з естрами незаміщених кислот: холестерилвалерат 93-105°, ісвалерат ал 111-109°/ в переохолодженому стані/.

3/ чи то проявляється також ефект парно-непарного числа атомів вуглецю в кислотному остатку, який, очевидно, зводиться до впливу цис-транс розміщення вуглецевого ланцюгу. Так, естри -фенілоцтових кислот утворюють мезофазу, якщо число метиленових груп між фенільним кільцем і карбоксильною групою парне, або рівне 0 /бензойна кислота/, і не утворюють її, або творять в меншому діапазоні температур при непарному числі груп  $\text{CH}_2$ . Подібний ефект спостерігається для холестеринових естрів дікарбонових кислот - естри янтарної, адипінової і т.д. творять стійку мезофазу, естри кислот з непарним числом атомів вуглецю не творять її взагалі / $\text{C}_3\text{-C}_5$ /, або в лише в меншому діапазоні температур  $\text{C}_7\text{-C}_9$ .

МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ МІКРОГЕТЕРОГЕННИХ  
ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Римаренко Н.Л., Привалко В.П., Новіков В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
Академії наук України

253160, м.Київ, Харківське шосе, 48

Існуючі теоретичні наближення для обчислення властивостей мікрогетерогенних матеріалів, в тому числі полімерних, в залежності від їх складу, виходячи з властивостей індивідуальних компонентів, не враховують існування специфічного міжфазного прошарку (МП). В рамках запропонованого метода поетапного осереднення (МПО), приймаючи до уваги МП, послідовно розглядаються рівні структурної мікрогетерогенності, починаючи з найнижчого, тобто самого МП товщини  $\Delta r$ . Тотожні обчислення ефективних властивостей повторяться для кожного наступного структурного елементу вищого порядку (ізолювана частка дисперсної фази, об'єкт та прошарком полімера; ізолюваний кластер, складений кількома частками з МП; нескінчений кластер з певної кількості ізолюваних кластерів і т.д.), доки не буде обчислена шукана макровластивість.

Критичне випробування МПО на декількох системах наповнених полімерів, для яких досліджувалися термопружні властивості, дозволяє стверджувати переважність цього підходу порівняно з іншими, оскільки забезпечує адекватну репрезентацію експериментальних результатів в набагато ширших межах вмісту наповнювача.

## СТРУКТУРА НЕВПОРЯДКОВАНИХ СІТОК ТА ПРОТІКАННЯ РІДИНИ

Клепко В.В.

ІХВС АН України, Харківське шосе, 48 Київ 253660, Україна

Мельниченко Ю.Б.

Інст. Полімерних досліджень, Ім. М.Планка, D-6500 Майнц, ФРН

Процес протікання рідини крізь насичені розчинником тримірні полімерні сітки (гелі) є одним із аспектів більш широкої проблеми, зв'язаної з встановленням закономірностей мобільності молекул в пористих середовищах різної природи<sup>1)</sup>. Експериментальне вивчення процесу протікання в порах гелів дозволяє вирішити фундаментальні задачі, які зв'язані з перевіркою сучасних теорій (ефективної об'єму, гідродинамічного екранування)<sup>2)</sup>. З іншого боку вказані дослідження можуть дати інформацію про структурні особливості самої сітки (наприклад, величина та розподіл по розмірам пор гелів).

В докладі представлені результати експериментальних досліджень протікання рідин в полімерних гелях різної лінійної природи, здержані за допомогою методу пропускання повільних нейтронів. Показано, що незалежно від властивостей молекул рідини і типу полімерної сітки спостерігається лінійне зростання коефіцієнта тертя при збільшенні концентрації мономерів в сітці. Одержані дані узгоджуються з результатами теорії ефективного середовища<sup>3)</sup>, яка ґрунтується на моделі самодифузії Броунівських частинок в полі випадково розташованих перешкод, а також з результатами розрахунків в рамках скейлінгу<sup>2)</sup>.

Із одержаних значень коефіцієнтів тертя були розраховані величини розмірів пор гелів  $\xi$  та встановлена їх залежність від концентрації. На основі порівняння значень  $\xi$ , одержаних за допомогою різних методик (макро- і мікроскопічних), зроблено висновки про структурні особливості досліджуваних гелів.

1. Fundamentals of transport phenomena in porous media, N.Y., 1972.

2. Nystrom B., Roots J., J. Polym. Sci., 28 B (1990) 521.

3. A. R. Altenberger, M. V. Tirrel, J. Chem. Phys., 80 (1984) 2208.

## САМОДИФУЗІЯ РІДИН В ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛЯХ

Мельниченко Ю.Б.

Інст. Полімерних досліджень, ім. М.Плагга, D-6500 Майнц, ФРН

Клепко В.В.

ІХС АН України, Харківське шосе, 48 Київ 253660, Україна

Булавін Л.А., Іваницький В.Б.

Київський університет, вул.Глушкова, 6 Київ 252127, Україна

Слісенко В.І.

ІЯД АН України, пр. Науки, Київ 252000, Україна

За допомогою мікро- та макроскопічних вимірів методами пропускання та квазіпружного розсіяння повільних нейтронів вивчені особливості дифузії молекул різних рідин (води, різних спиртів, рідини двоокису вуглецю) в поліелектролітних желатинових та нейтральних кремнієвих гелях. Її основі аналізу експериментальних даних за допомогою різних теорій показано, що найбільш адекватно описує дані по дифузії і мобільності молекул рідин в розбавлених та напіврозбавлених полімерних системах теорія ефективного середовища

$$D = D_0 \exp(-kR),$$

де  $D_0$  - коефіцієнт самодифузії дифундуючих молекул для  $\phi \rightarrow 0$ ;  $\phi$  - концентрація полімера в гелі;  $k$  - константа екранування, яка залежить від концентрації гелів як  $k \sim \phi^2$ ;  $R$  - розмір дифундуючої молекули. В залежності від характеру взаємодії між молекулами рідини і пористим середовищем показник  $k$  може приймати значення від 0.5 до 1.

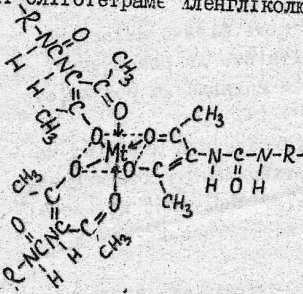
Встановлено, що для дифузії води в желатинових гелях характерні сильні гідродинамічні ефекти, що характеризується квадратнокореневою залежністю коефіцієнта самодифузії від  $\phi$ . Концентраційна ж залежність коефіцієнта самодифузії етанолу в кремнієвих гелях на основі тетраортосилікату близька до лінійної, що дозволило зробити висновок про незначний вклад гідродинамічних взаємодій на процес дифузії. Враховуючи ієрархію рухів дифундуючих молекул, із даних по квазіпружному розсіянню повільних нейтронів були виділені односторонній та колективний вклади в коефіцієнт самодифузії рідин. Вказані дані дозволили визначити механізм самодифузії молекул рідин в пористих середовищах різної хімічної природи.

## СТРУКТУРА ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНИ НА ОСНОВІ ХЕЛАТІВ МЕТАЛІВ(III)

Коснянчук І Ф., Нізельський Ю.М., Ліпатов Ю.С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук АН України,  
Харківське шосе, 48, 253660, м.Київ - 160, Україна

Синтезовано сітчасті поліуретансечовини (ПУС) в яких вузлами звивання виступають  $\beta$ -дикетонати  $Co^{(2+)}$  і  $Cr^{(3+)}$ , що зв'язуються з полімерними ланцюгами за рахунок введених в них реакційноздатних аміногруп. Гнучким блоком таких сіток є слігоєфірний фрагмент оліготетрааме тленгіколю OTMG-1000 або OTMG-1500, а жорстким блоком - фрагмент 4,4'-дифенілметандіізоціанату, зв'язаний з хелатом металу. Для порівняння вибрано поліуретан на основі тих же полієфірних діізоціанату, але зшитого триметилпропаном (модельний ПУ).



Структуру сіток досліджували методом малокутового рентгенівського розсієння. Для металовмісних ПУС на кривих розсієння спостерігається

різке зниження інтенсивності у початковій їх частині, талі при збільшенні кута розсієння спостерігається полого ділянка і характерна для аморфних речовин горизонтальна ділянка. Введення іонів металів у полімер призводить до зниження інтенсивності розсієння і нівелювання максимумів. Наявність інтенсивного малокутового розсієння у досліджуваних ПУС вказує на їх гетерогенність, причиною якої може бути мікрофазове розділення жорстких і гнучких фрагментів макромолекул. Аналіз рентгеноструктурних даних проведено із застосуванням запропонованої Вонком рохрахункової моделі двофазної системи з перешарним шаром, одержано значення товщини перехідних шарів  $E$  і середній розмір областей неоднорідностей  $\ell_c$ :

Зразок	MM OTMG	$E$ , нм	$\ell_c$ , нм
Модельний ПУ	1000	0,80	19,4
	1500	0,80	20,2
Cr-сітка	1000	0,89	11,6
	1500	0,86	21,5
Co-сітка	1000	0,95	22,4
	1500	0,90	21,9

СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОПОЛІМЕРУ НА ОСНОВІ  
МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ.

Кравчук В. А.

Кривдик О. М.

Кукура Ю. А.

Український поліграфічний інститут ім. І. Федорова, м. Львів  
290020, вул. Підвальна 19, Україна

Структура полімеру характеризується будовою макромолекул і характером їх молекулярно-масового розподілу.

З збільшенням молекулярної маси зростають фізико-механічні властивості полімеру, але зменшується здатність до розчинення.

Однак не завжди ріст молекулярної маси впливає на розчинність полімеру.

Нами встановлено, що фотополімеризаційноздатний матеріал на основі полівінілового спирту і метил метакрилату характеризується зростанням молекулярної маси, по мірі зростання кількості заміщених ОН-груп, зберігає при цьому високу розчинність у воді.

Наявність у макромолекулі  $-NH-$  і  $-C-$  груп, які введені у результаті модифікації  $PH_2$ , забезпечують утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Останні позитивно впливають на величину фізико-механічних властивостей фотополімеру.

Збільшення кількості водневих зв'язків між ланками підвищує міцність фотополімеру, а розгалуження ланцюга макромолекули збільшує розчинність полімеру у воді, його еластичні властивості.

Як показали результати дослідження фотополімеру на основі модифікованого полівінілового спирту структура полімеру значно впливає на фізико-механічні властивості його, а саме величину показників руйнуючого напруження і відносного видовження при розтягуванні, модуля пружності і кут зсуву по фазі між напругою і деформацією у динамічних випробуваннях синусоїдальних чи інших формах навантаження.

При редакційних дослідженнях захитого фотополімеризаційноздатного копіювального шару на основі модифікованого полівінілового спирту при постійній деформації підтверджується достатня ступінь зв'язки фотополімеру.



## ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ ПОЛІАКРИЛАТІВ

Шут М.І., Дринь А.П.

Київський державний педагогічний інститут ім.М.П.Драгоманова,  
вул.Пірогова, 9, 252030, Київ, Україна

Типовими представниками чевпорядкованих систем є аморфні полімер-олігомерні композити, хімічне тверднення яких дає можливість досліджувати структуроутворення в його динаміці.

Абсолютним нестационарним методом нагрітої дротинки на зразках поліакрилатних полімер-олігомерних композитів досліджений процес формування теплофізичних властивостей та еволюції макромолекулярної структури полімерних неупорядкованих систем в широкому структурному інтервалі від рідини до твердого тіла.

Результати показують, що теплопровідність аморфних поліакрилатів при хімічному твердненні після короткого індукційного періоду в цілому збільшується і асимптотично прямує до деякого сталого значення. Разом з тим в областях часів, що відповідають екзотермічним змінам температури, на кінетичних кривих теплопровідності спостерігаються екстремальні відхилення, які вказують на метастабільність і деструктивний характер відповідних утворень. Зміни температуропровідності при цьому симпатні змінам теплопровідності. Зміни питомої об'ємної теплоємності - антипатні змінам тепло- і температуропровідності. Тобто, спонтанне структуроутворення в гелеперіоді відбувається через швидке руйнування аморфної структури в індукційному періоді, а структуроутворення при доотвердненні відбувається через повільне руйнування випадкових нестійких зв'язків гелеутворення.

Вазуючись на сиботаксичній схемі структуроутворення С.М.Межиковського, механізм ефектів, які спостерігаються, пояснюються взаємодією "глобули - мономерні молекули" та перебудовними процесами в ході радикальної полімеризації.

Припускається, що створення умов, які перешкоджають ефектам метастабільності, є одним із резервів поліпшення якості захисних поліакрилатних покриттів.

## ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ В ПАА ГІДРОГЕЛЯХ: ДАНІ НЕЙТРОННИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Пономарьова Т.М.

Інст. біокол.хімії АН України, вул.Фрунзе, 85 Київ 254072, Україна

Мельниченко Ю.Б.

Інст. Полімерних досліджень, ім. М.Планка, D-6500 Майнц, ФРН

Клепко В.В.

ІХВС АН України, Харківське шосе, 48 Київ 253660, Україна

Дифузійні та механічні властивості поліакриламідних (ПАА) гелів визначаються перш за все структурою полімерної сітки та станом розчинника (води) в них, що в свою чергу, залежить від характеру взаємодії її молекул з полімером. Відомо, що молекули води в ПАА гелях можуть існувати в трьох станах: "зв'язаному", "вільному" і "проміжному", які відрізняються між собою по структурі і тепловій рухливості.

В даному повідомленні представлені результати нейтронних досліджень самодифузії води в ПАА гелях за допомогою методів пропускання та квазіпружного розсіяння повільних нейтронів. На основі аналізу даних дифузії встановлено, що доля "вільної" води (яка відповідає за масоперенос рідини і характеризується коефіцієнтом макроскопічної дифузії) монотонно зменшується від 0,95 до 0 об'ємної долі зі зменшенням загального вмісту води в ПАА гелях від 90 до 40%. При концентраціях води ~ 40 % вся вода в гелях знаходиться в "зв'язаному" стані, що зв'язано з мікропросторовим ефектом, який спостерігався раніше для поліелектролітичних желатинових гелів. Одержані дані були порівняні з результатами аналогічних досліджень з використанням методів диференціальної калориметрії та даними динамічного механічного методу (обертаний крутильний маятник).

### III

## СТРУКТУРА ДЕЯКИХ ХЛОРСИЛІКАТКАЛЬЦІЄВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНОГРАФІЇ

А.К.Дорош, Б.А.Орлов

/Київський політехнічний інститут/

Модифікованими методами рентгенофазного, кінетичного хімічного, диференціально термічного та рентгеноструктурного аналізу досліджена структура, склад і густини твердих хлорсилікаткальцієвих розчинів, що мають велике народногосподарське значення. Запропонована технологія та визначені оптимальні параметри синтезу термостабільної модифікації алініту, що забезпечує вихід його до 90% маси / $T_{\text{опт.}} = 1418 \text{ K}$ / в лабораторних умовах, а у випадку використання промислових матеріалів - більше 70%. Представлено новий розроблений метод рентгенофазного аналізу хлорсилікаткальцієвих систем та принципово новий спосіб аналізу тонкої структури ліній 004-дебаєграм від вивчених зразків. Визначена хімічна формула та параметри кристалічної решітки алініту й встановлена кореляція їх з хімічним складом клінкеру, умовами технології його одержання, технологічними експлуатаційними характеристиками алінітових цементів.

АКУСТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ДИСПЕРСНОЇ СИСТЕМИ  
АЕРОСИЛ-ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЬ

Стрибулевич А.Л., Сперкяз В.С., Гамєра А.В., Остапченко С.Г.

Київський університет, пр. Глушкова, 6.  
252127, Київ, Україна

Вивчення акустичних властивостей дисперсних сис. ем две можли-  
вість отримати інформацію про механізми релаксаційних процесів, агре-  
гації частинок, сольватації дисперсної фази, взаємодію між час-  
тинками дисперсної фази.

В доповіді приводяться результати вимірювання поглинання те-  
швидкості звуку, густини і коефіцієнту зсувної в'язкості в диспе-  
рсній системі аеросил - поліпропіленгліколь в інтервалі температур  
від 293 до 353 К і діапазоні частот від 3 до 1250 МГц. Вимірювання  
проводились в інтервалі концентрацій дисперсної фази 0,5-10 об'єм-  
них процентів. Об'єкти досліджень отримувались за допомогою ультра-  
звукового диспергатора УЗДН-1 безпосередньо перед проведенням  
експериментів.

На основі проведених досліджень встановлено, що частинки твердої  
фази знаходяться у вигляді агрегатів. Базуючись на методиці по-  
рівняння теоретично розрахованих релаксаційних кривих поглинання  
звуку для різних розмірів агрегатів визначали їх розміри. Розрахо-  
вані нами значення середніх розмірів агрегатів в межах похибок їх  
визначення співпадають із середніми розмірами, отриманими методом  
світлорозсіювання. З'ясовано, що основний механізм, який обумовлює  
дисипацію звукової енергії в діапазоні частот 3-110 МГц, це - тертя  
агрегатів об дисперсійне середовище, а в діапазоні 400-1250 МГц -  
структурними перебудовами в дисперсійному середовищі.

## РІВЕНЬ СТРУКТУРНОЇ НЕВПОРЯДКОВАНОСТІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Аксiмeнтeвa O.I., Aртим B.T.

Львівський держуніверситет, фізичний факультет,  
290305, Україна, Львів. вул. Ломоносова, 8

Розуміння ролі структурних факторів в механізмі провідності та стабілізації органічних провідників під дією зовнішніх умов, зокрема температури, є актуальним для розробки реальних технологій їх одержання та використання.

Дана робота присвячена вивченню структури, термостабільності та температурної залежності провідності полімерних провідників, одержаних на базі ароматичних сполук, а саме: поліаніліну і поліпарафенілену. Досліджувались зразки у вигляді порошків і синтезованих хімічним шляхом та у вигляді електрохімічно синтезованих тонких плівок на поверхні пластин і графіту.

На основі рентгенодифракційних досліджень було встановлено, що струмопровідні поліаридати представляють собою систему з різним ступенем впорядкування структурних елементів. Кожна дифрактограма характеризується наявністю аморфного гало, притаманного полімерам, та від 2 до 7 дифракційних максимумів різної ширини і інтенсивності, що підтверджує наявність впорядкованих фрагментів структури на рентгенівському рівні. Використовуючи цей метод Метьюза була визначена відносна ступінь кристалічності досліджуваних полімерів. Як результат знайдено, що найбільш високою "кристалічністю" (до 70%) характеризуються зразки поліпарафенілену.

Результати диференційного термічного аналізу та термогравиметрії показують, що полімерні провідники одержані на базі поліароматичних структур характеризуються більш високою термічною стабільністю в порівнянні з іншими органічними провідниками. В інертній атмосфері /азот/ термічний розклад поліпарафенілену має місце при температурах, що перевищують 500°C, причому леговані форми поліпарафенілену виявляють більшу стійкість до дії температури. В атмосфері повітря температура розкладу даного полімеру майже не змінюється, що підтверджує високу стійкість матеріалу до окислення.

Завдяки одержаним даних виявлено, що наявність гетероатома в ланцюзі спряження приводить до зростання рівня структурної неупорядкованості та до пониження термостабільності полімеру. Нелеговані поліарилати проявляють напівпровідникові властивості з енергією активації переносу заряду 0,7-1,5 eВ, в той час як в електроосаджених плівках поліаніліну перенос заряду має низькоактиваційну природу.

## СТРУКТУРА И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА.

Бакай А.С. Брык В.В. Лазарева М.Б. Некльдов И.М. Стародубов Я.Д.  
Черняева Т.П. Горбатенко В.М.

Харьковский физико-технический институт, Академическая 1,  
310108, Харьков, Украина.

Путем деформации при комнатной температуре кристаллический никелид титана (Ti-Ni) может быть переведен в псевдоаморфный. В работе изучались механические свойства при 4,2-300 К, электросопротивление и изменение структуры псевдоаморфного никелида титана при отжиге в интервале температур 2-650 К. Установлено, что электросопротивление псевдоаморфного Ti-Ni превышает 200 мкОм·см. при 300 К, монотонно убывает с ростом температуры и имеет минимум при  $T=17-19$  К. Положение минимума не меняется при отжиге до 514 К, смещается в область более низких температур при  $T_{отж}=595$  К и исчезает полностью при  $T_{отж}=653$  К.

Предел прочности псевдоаморфного Ti-Ni при 77-300 К примерно в два раза выше, чем у кристаллического, причем в интервале температур 4,2-20 К обнаружена немонотонная температурная зависимость предела прочности. Наблюдаемый минимум предела прочности при 10 К, вероятно, связан с особенностями безактивационного скольжения в сплаве или с особенностями мартенситных превращений, имеющих место при деформации в этой области температур. Разрушение образцов в области минимума происходит одновременно в двух местах с образованием "гофр" у края разрыва, что свидетельствует о протекании пластической деформации в микрообъемах образца.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПРОЦЕСІ  
ОКИСЛЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВЛ.І.Іванків, І.В.Кецман  
Львівський університет

Дослідження взаємодії частинок газової фази з поверхнею твердого тіла викликане як теоретичним так і практичним інтересом. В багатьох випадках цінну інформацію щодо механізму взаємодії можна стримати з вивчення фізичних процесів в тонких плівках відповідних матеріалів.

В роботі приводяться результати досліджень зміни електрофізичних оптичних та структурних властивостей тонких плівок деяких перехідних металів, напилених на діелектричні підкладки, в процесі формування на їх поверхні окисного шару в атмосфері кисню.

Утворення та ріст шару оксиду на першій стадії визначається адсорбційно-десорбційними процесами на поверхні, наступною дифузією в об'єм і в значній мірі залежить від складу і структури вихідних плівок. Зокрема, структурні впорядкування після термічної стабілізації, як правило, знижують швидкість окислення.

Характер зміни електрофізичних та оптичних параметрів плівок дозволяють розрізнити лімітуючі стадії процесу формування оксиду та робити деякі висновки щодо механізму процесу.

Зміна електрофізичних та оптичних параметрів відображає процеси формування зонної структури оксиду та зміни його стехіометрії.

Відзначено стимулюючий вплив ультрафіолетового опромінення на швидкість росту оксидного шару, його залежність від енергії фотона та стадії окислення.

Вплив опромінення може проявлятися на стадії адсорбції - десорбції та дифузії, однак в першому випадку він сильніше виражений і може бути зв'язаний зі зміною рівноважного покриття поверхні адсорбованими частинками, а також з процесами їх фотодиссоціації на поверхні або в газовій фазі.

Обговорюються можливі механізми процесу формування оксиду та впливу ультрафіолетового опромінення.

ВПЛИВ ТИСКУ ТА МОДИФІКУЮЧИХ ДОМІШОК НА СТРУКТУРНИЙ ПЕРЕХІД У НЕВПОРЯДКОВАНИХ СПОЛУКАХ ВКЛЮЧЕННЯ ГРАФІТ - СІРЧАНА КИСЛОТА

Семенов Ю.І.\* , Коваль Л.Г.\* , Дідух В.П.\*\* , Складчук В.М.\*\*

\* Інститут хімії поверхні АН України

проспект Науки, 31, 252028, Київ, Україна

\*\* Інститут прикладної фізики Львівського університету

ім. Івана Франка, вул. Ломоносова, 8, 290005, Львів, Україна

Методами електропровідності та термо-ЕРС досліджено структурний перехід (розширення) неупорядкованих сполук включення графіт-сірчана кислота ( $\text{CBГ-H}_2\text{SO}_4$ ) під тиском та в присутності хлоридів заліза та цинку. Вивчалось вільне розширення, та розширення в сталій об'єм.

Встановлено, що при вільному розширенні структурний перехід супроводжується стрибком електропровідності та термо-ЕРС, але температурний інтервал різкої зміни величини цих характеристик помітно звужується.

Збільшення тиску зсуває температуру структурного переходу в область більших значень, що реєструється по стрибку, як електропровідності, так і термо-ЕРС.

При розширенні в сталій об'єм стрибки електронних властивостей не спостерігається, але на температурних залежностях провідності та термо-ЕРС реєструються точки перегину.

На температурній залежності електропровідності, при розширенні неупорядкованих  $\text{CBГ-H}_2\text{SO}_4$  в сталій об'єм в присутності хлориду заліза III, на відміну від хлориду цинка, спостерігається ступінчасте збільшення провідності. Періодичний характер температурної залежності провідності відтворюється і на температурних залежностях термо-ЕРС. Такий вигляд температурної залежності провідності можна пояснити вторинним включенням хлориду заліза в матрицю графіта з утворенням сполук включення.

Дослідження взаємодії природного графіту з розливом кристалогідрату хлориду заліза III, показало, що цей процес приводить до утворення неупорядкованих сполук включення графіт-солі заліза в температурному інтервалі 400-700°C.



## ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ.

Титов И. Н., Запорожский госуниверситет,  
330600, г. Запорожье, Жуковского, 66.

Известно, что на поверхности жидкого диэлектрика, помещенного во внешнее постоянное вертикальное электрическое поле, при определенных условиях возможно образование различных пространственных структур [1].

Данный процесс оказывается возможным корректно описать в рамках эволюционного уравнения для амплитуд собственных мод среды, анализ которого позволяет установить следующий сценарий формирования и эволюции пространственных структур на поверхности диэлектрической жидкости:

— на начальной стадии образуется крупномасштабная (с размерами  $|\Delta k_c|^{-1}$ , где  $|\Delta k_c|$  — ширина области неустойчивости в пространстве волновых векторов) аксиально-симметричная пространственная структура (АСПС), которая является короткоживущим промежуточным состоянием и описывается так называемой  $S$  — теорией;

— в дальнейшем, вследствие перенормировки (уменьшения) частот собственных мод среды за счет воздействия внешнего электрического поля, происходит заметное уменьшение частот возбуждаемых в результате параметрической неустойчивости сателлитов и оказывается возможной мелкомасштабная гексагональная модуляция образовавшегося ранее промежуточного состояния.

В заключение отметим, что процесс модуляции начинается в области где амплитуды крупномасштабной АСПС максимальны.

### Литература.

1. Кузнецов Е. А., Спектр М. Д. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. Вып. I (7). С. 262

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ КРИСТАЛІЧНИХ ГРАТОК  
КУБІЧНИХ СТРУКТУР

Я.І.Федишин, Д.І.Вадець, Б.Р.Ціж

Львівська академія ветеринарної медицини  
/вул.Пекарська 50, 290010, Львів, Україна /

Наш незабутній Ярослав Йосипович Дутчак постійно піклувався про розвиток нових аспектів експериментальної матеріалознавства, одним з яких в 60-70 роках стало дослідження динаміки кристалічних ґраток кубічних структур. Ці дослідження відіграли позитивну роль при створенні нових матеріалів з складним комплексом фізичних і хімічних властивостей. Тому що саме характером коливань атомів кристалічних ґраток визначаються електропровідність, теплопровідність, дифузійні процеси та ряд інших кінетичних параметрів.

Під керівництвом Ярослава Йосиповича проведені багаточисленні дослідження з використанням методу високотемпературної рентгенографії, результатами яких було вивчення ангармонізму теплових коливань широкого класу твердих кристалів.

Переходячи поступово від дослідження ангармонізму теплових коливань гранецентрованої кубічної ґратки типу *NaCl* до складніших кубічних ґраток типу *CaF<sub>2</sub>*, *UV<sub>2</sub>*, алмазу, нітриту бору і інших, було доведено гнучкість застосування удосконаленої теорії Дебая-Валлера для різноатомних кубічних ґраток. Методика високотемпературного рентгенографування, яка була застосована при дослідженнях представлялась особливо доцільною при порівнянні фізичних властивостей в фазах ізоструктурних сполук певного класу і рядів твердих розчинів металів. Поряд з цим були співставлені експериментальні і теоретичні дані дослідження різних кубічних структур, позначено особливості їх теплових властивостей.

Температурні залежності прилежно виміряних періодів кристалічних ґраток, коефіцієнтів термічного розширення, рентгенівської характеристичної температури, середньоквадратних динамічних і статичних зміщень атомів з положення рівноваги дали можливість оцінити міру ангармонічності досліджуваних матеріалів та їх міцність.

Таким чином, 20-літні дослідження з використанням методу високотемпературної рентгенографії для вивчення динаміки кристалічних ґраток стали джерелом важливої інформації про характер міжатомної взаємодії в кубічних структурах.

## ВПОРЯДКОВАНІ ТА НЕВПОРЯДКОВАНІ СТАНИ У ЗМІШАНИХ КРИСТАЛАХ KADP

Гопков Ю. А., Ванькевич О. В., Савченко О. М.

Харківський університет, пл. Свободи, 4  
310077, Харків, Україна

Вивчені спектри комбінаційного розсіяння світла та подвійного заломлення у змішаних кристалах  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  (KADP,  $x = 0+1$ ) у діапазоні температур 4,2К + 300К. Проведено ідентифікацію спектрів та класифікацію смуг - виділені внутрішні коливання груп  $PO_4$  та  $NH_4$  та зовнішні коливання ґратки. Показано, що більшість смуг спектра має одномодову поведінку. Виявлено аномальну поведінку спектрального положення декількох смуг спектру та їх півширин при переході як в упорядковані стани (фероелектричне, ФЕ при  $x < 0,23$  або антифероелектричне, АФЕ при  $x > 0,72$ ), так і у стан структурного скла. У критичних точках спостерігаються особливості подвійного заломлення досліджуваних монокристалів. Вперше отримані гарно поляризовані спектри кристалів у антисегнетоелектричній фазі. Це стало можливо завдяки тому що в кристалах з  $x = 0,72+0,8$  АФЕ перехід відбувається без руйнування (чисті кристали руйнуються у порошок). Виявлено розширення смуги з частотою поблизу  $920\text{ см}^{-1}$ , що відповідає повносиметричному коливанню групи  $PO_4$ , при переході в антисегнетоелектричну фазу. Це розширення пов'язане, мабуть, з топологічним непорядком у розміщенні амонійних груп та їх впливом на групи  $PO_4$  по О-Н зв'язкам. При цьому, перехід у ФЕ фазу супроводжується зменшенням напівширини цієї смуги, а при переході до стану скла напівширина її практично не змінюється. Показано, що сильно передемпфована м'яка фононна мода присутня в усьому діапазоні концентрацій, у тому числі й у стані структурного скла. Проведено обробку її поведінки з використанням релаксаційної формули Дебая та моделі загасаючого гармонічного осцилятора. Результати вказують на складний характер фазових перетворень у змішаних кристалах KADP за участю усіх структурних груп. Побудовано фазову діаграму для системи KADP та обговорено стани, які виникають у різних концентраційних діапазонах.

## ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА ТЕРМІЧНА І СТРУКТУРНА НЕВПОРЯДКОВАНІСТЬ

В.І.Соколенко, О.І.Соколенко

Одеський державний педагогічний інститут ім.А.Д.Ушинського

Наші дослідження показали, що електропровідність в твердотільній речовині визначається у загальному випадку виключно кореляціями електронного і атомного розподілів-дисперсій та положень найбільш імовірних значень в електронному розподілі та високосиметричних, включаючи трансляцію, точок ближнього оточення у атомному розподілі. Саме області ближнього оточення зумовлюють те, що навіть у сильно неупорядкованих аморфних речовинах мають місце властивості, інтерпретовані у зонних уявленнях.

Класифікація на провідники, напівпровідники, діелектрики, як і енергетичні щільності прямих електронних переходів визначається виключно відносним положенням вказаних характеристичних точок. Показано, що як власні, так і слабо леговані домішкові напівпровідники не можуть бути надпровідниками. Однак додаткова типу фотопровідності при температурах нижче критичних буде мати надпровідні властивості.

Основними корелюючими факторами є термічні дії та зовнішній або внутрішній тиск. Останній суттєво визначається введенням домішок - легуванням в області вродження.

Тепловий рух, як і структурна неупорядкованість визначають не тільки дисперсії, але і зміщення електронного розподілу відносно трансляційно симетричних точок вздовж кристалографічних напрямків. Збіг положень максимумів електронного розподілу та ука-заних точок симетрії можливий нижче критичних температур. Зовнішній та внутрішній тиски, зменшуючи зміщення, підвищують критичну температуру.

Ступенем зміщення визначаються властивості електропровідності. Можна пояснити чому у ряді високопровідних металів не спостерігаються переходи у надпровідний стан. Показано чому зміщенням зумовлені характеристичні параметри у вигляді енергетичних зон. При цьому енергетичні зазори переходу у надпровідний стан і енергія термічної активації носіїв у напівпровідниках непря-мих переходів мають псевдохарактер.

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ДИФУЗІЇ ТА ШВИДКОСТІ ДЕСОРБЦІЇ У  
ВАКУУМ ДЕЙТЕРІЯ В УМОВАХ ОПРОМІНЮВАННЯ  
ТИТАНОВИХ МІШЕНЕЙ ІОННИМИ ПУЧКАМИ ВОДНЬ.

Дехтяр М.І., Неплюєв В.М., Применко Г.І.,

Седов Ю.А., Тараканов В.К.

Київський університет ім. Тараса Шевченка, пр-т Глушкова,  
6, 252127, Київ, Україна.

Одним із способів одержання інформації про фізичні характеристики опромінюваних об'єктів є вивчення за весь час процесу опромінювання ділячки якої-небудь доступної для вимірювання фізичної величини, яка залежить від інтересуючих характеристик як від параметрів і яка може бути теоретично змодельована. Далі, вирішуючи задачу ідентифікації "експериментальних" параметрів з параметрами теоретичної моделі, можна робити висновки про фізичні характеристики досліджуваних об'єктів.

В цій роботі така схема використовувалась для вилучення інформації про коефіцієнти дифузії та швидкості десорбції дейтерія для титанових мішеней, напшлених на мідну та молибденову підкладку. Пучок дейтронів, прискорених до енергії 220 кеВ падав на мішені. Вимірювався вихід протонів з ядерної реакції  $D(d,p)T$ , який перераховувався на вихід нейтронів з реакції  $d(d,n)^3He$ , для якого була побудована теоретична модель. За допомогою програми параметри моделі методом найменших квадратів добирались таким чином, щоб дати найкраще узгодження з експериментальною кривою.

Для титану, напшленого на мідну підкладку, при струмі дейтронів  $I=75\text{мкА}$ ,  $t=20^\circ\text{C}$  було знайдено для коефіцієнту дифузії дейтерія в титані  $D_{Ti}=(1,2\pm 0,3)\cdot 10^{-11}\text{см}^2/\text{с}$  швидкість десорбції дейтерія в вакуумі  $a=(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-7}\text{см}/\text{с}$ , а для титану, напшленого на молибденову підкладку, при струмі дейтронів  $I=20\text{мкА}$ ,  $t=20^\circ\text{C}$  було знайдено  $D_{Ti}=(9,2\pm 3,7)\cdot 10^{-11}\text{см}^2/\text{с}$ ,  $a=(3,1\pm 4,5)\cdot 10^{-8}\text{см}/\text{с}$ . Ці результати узгоджуються по порядку величини з даними для коефіцієнтів дифузії водню в титані, що є в літературі [1].

1. Wasilewski R.J., Kehi G.I. "Metallurgia", 1954, v.56, p.225.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ДЕНКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
МОДИФІКОВАНИХ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН

Махова М.Ф., Піпко А.К., Тельбіз Г.М.

Науково-дослідна лабораторія базальтових волокон  
Інституту проблем матеріалознавства АН України

Наведені результати дослідження структури, сорбційних характеристик та природи активних центрів базальтових ультратонких волокон, модифікованих неорганічними та органічними кислотами. Методом інфрачервоної спектроскопії в дифузно-розсіяному світлі встановлено, що на поверхні модифікованих волокон існують гідроксильні групи двох типів, кислотність яких ідентична кислотності силанольних груп аморфних кремнеземів. Тип, концентрація та властивості OH-груп залежать від хімічного складу вихідного волокна, режиму модифікації та типу модифікуючого агента. Показано, що на поверхні модифікованих волокон, відтєнованих при високих температурах, відсутні кислотні центри Льюїса та координаційно-ненасичені катіони металів.

Показаний вплив модифікації на пористість та адсорбційні властивості отриманого матеріалу.

## ТЕХНОЛОГІЯ В СУЧАСНИХ УМОВАХ ОДЕРЖАННЯ І НАНЕСЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЗНОСОСТІЙКИХ СИСТЕМ

ЧЕРНОВ В.О., ГОЛУБЧАК І.В., ЯКИМІВ І.М.

Україна, Івано-Франківськ, інститут нафти і газу.

Знос... Одна з найбільших вад процесу буріння. Знос бокових поверхонь замкових деталей, є основною причиною відбракування бурильних труб - 70 % із всіх їх ремонтів припадає на заміну цих деталей.

Використання наплавлення, напилення, струмів високої частоти для зміцнення зовнішньої поверхні бурильних замків через ряд важливих причин не знайшли широкого застосування.

А сьогоднішній час додає ще ряд причин: дороговизну, а то і повну відсутність легуючих і наплавочних матеріалів, багаторазове подорожчання енергетичних затрат.

Розроблено спосіб впровадження в зміцнювальну поверхню композиційного матеріалу, використавши при цьому, як електрод обробки, поки що не надто ефективний звичайний алюмінієвий дріт (ГОСТ 6132-72).

Дане рішення дає можливість обробити металічну поверхню композиційним матеріалом "алюміній - окис алюмінію". Причому композиційний матеріал, що наноситься, одержується під час самого процесу обробки. Пропонований шлях забезпечує можливість зміни в композиційному матеріалі співвідношення "алюміній - окис алюмінію", тобто забезпечує можливість одержання після обробки металічних поверхонь з наперед заданою твердістю і, що саме головне, без підвищення крихкості.

Частинки алюмінієвого електроду попадають на оброблюючу поверхню завдяки полю електричної дуги. Встановлено, що в одержаному покритті окис алюмінію, будучи складовою частиною такого твердого матеріалу, як корунд, приводить до збільшення твердості, а наявність алюмінію запобігає збільшенню крихкості оброблюваної поверхні.

Також розроблена технологія і визначені режими, що дозволяють одержати рівномірний шар нанесеного матеріалу з досить високим зчепленням з основним металом, твердість якого результати обробки зросла в 2,5 - 2,7 раза. Збільшилась при цьому також і корозійна стійкість обробленої металічної поверхні.

В процесі будівництва нафтових і газових свердловин проходить інтенсивне зношення зовнішньої поверхні бурильних замків. Нами була проведена обробка їх зовнішньої поверхні. Випробування показали підвищення працездатності бурильних замків в 3 - 3,2 раза.

Техніко-економічна ефективність застосування даного способу полягає в технологічній простоті виконання, у використанні широко доступних матеріалів і обладнань для його проведення, в тому, що можлива обробка як циліндричних, так і плоских металевих виробів, а також в тому, що він є менш енергозатратним і більш екологічно чистим порівняно з відомими.

Впровадження даного способу забезпечує досягнення достатнього економічного ефекту.

Пропонований спосіб захищений авторським свідоцтвом.

ВАЛЕНТНА НЕСТАБІЛЬНІСТЬ ІОНІВ Ce та Yb  
В СПОЛУКАХ  $\text{RM}_4\text{Al}_8$ .

Щерба І.Д., Кушнір А.П., Синюшко В.Г.,  
Істерлін М.Д., Шпак А.П., Яцик Б.М.

Львівський університет ім. Ів. Франка,  
вул. Ломоносова 8, 290005 Львів.

Для сполук  $\text{RM}_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) нами досліджено вплив заселеності  $d$ - та  $f$ -рівнів на валентний стан Ce і Yb та встановлено особливості формування електронно-енергетичного спектра. Сполуки належать до структурного типу  $\text{ThMn}_{12}(\text{I4/mmm})$  з ікосаедральною координацією атомів найменшого радіусу. Наявність в найближчому оточенні R-елемента 8 атомів  $d$ -металу і 12 атомів алюмінію, які екранують його від інших R-елементів, дозволяє шляхом заміни  $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$  ефективно впливати на локальні характеристики кристалів в області R-елемента і прослідкувати за їх впливом на формування станів з валентною нестабільністю (ВН). З використанням домішкової моделі Андерсона проведена інтерпретація рентгеноелектронних Ce  $3d$ -спектрів. Встановлено, що сполука  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  у порівнянні зі сполуками з Cu та Fe характеризується слабкою ковалентною гібридизацією  $4f$ -станів зі станами валентної зони.

Валентність ( $U_R$ ), яка визначена з експериментального  $L_{III}$ -спектра поглинання становила для сполук з Mn ( $U_{\text{Ce}} = 3.18 \pm 0.05$ ) і Fe ( $U_{\text{Ce}} = 3.28 \pm 0.05$ ). У сполуках з ітербієм ВН спостерігається в Yb  $\text{Ce}_4\text{Al}_8$  та Yb  $\text{Cu}_4\text{Al}_8$  ( $U_{\text{Yb}} = 2.47 \pm 0.03$ ). Зменшення заселеності  $3d$ -оболонки в ряді  $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$  ініціює в сполуках  $\text{CeM}_4\text{Al}_8$  ВН церію і стабільний магнітний стан ітербію  $\text{Yb}^{3+}$ . Отримані результати добре узгоджуються з температурними залежностями магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$ , які в широкому інтервалі температур відповідають закону Кюрі-Вейса.

Встановлено, що структура К-краю поглинання міді в сполуках  $\text{RCu}_4\text{Al}_8$  за своїм характером є практично однаковою, за винятком сполуки з ітербієм, де в області головного К-краю спостерігається додаткова особливість, генезис якої може бути пов'язаний з перебуванням ітербію у валентно-нестабільному стані.



ОСОБЛИВІСТЬ В НАКОПИЧЕННІ ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНІВ  
ТРИТІЮ В НІОБІІ.

Дехтяр М.І., Неплюев В.М., Применко Г.І., Седов Ю.А.,  
Тараканов В.К.

Київський університет ім.Тараса Шевченка, пр.Глушкова, 6,  
252.27, Київ, Україна.

Для дослідження процесів вбивання іонів тритію в метали використовувалась методика, що базується на вимірі виходу нейтронів з реакції  $T(t, Zn)^{4}He$ . Вбиті іони тритію були мішенню для наступних грізів, бомбардуючих поверхню металу. Нейтрони реєструються сцинтиляційним лічильником. Мішень із ніобію являла собою пластинку  $\varnothing$  28 мм і товщиною 1 мм. Зворотню сторону мішені охолоджувалась проточною водою. Густина струму іонів тритію становила  $2,5 \mu A \cdot cm^{-2}$ , а енергія - 120 к.В. На кривій залежності виходу нейтронів від часу набивчення мішені тритієм спостерігається максимум. Ухід з максимуму на кривій насичення ніобію тритієм свідчить про те, що він переходить в іншу фазу, рівень насичення якої тритієм значно нижчий. Оціночні розрахунки, проведені для системи тритій-ніобій по експериментальному значенню виходу нейтронів з реакції T-D, дають відношення атомів тритію до атомів ніобію 0,8 і 0,3 відповідно для стану максимуму та рівноважного насичення. Згідно з роботою [1], концентрація водню в ніобії в інтервалі від  $NbH_{0,88}$  до  $NbH_{0,57}$  має  $\beta$ -фазу, а концентрацію від  $NbH_{0,57}$  до  $NbH_{0,1}$  займає двофазна область.

Таким чином, в даному експерименті маємо факт виявлення концентраційного ефекту фазового перетворення в системі ніобій-тритій, викликаного вбиванням іонів тритію, тобто маємо справу з не рівноважною системою.

1. Галактионова Н.А. // Водород в металлах. - М: Металлургия. - 1967. - 303 с.

СТРУКТУРНІ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У  
НЕВПОРЯДКОВАНИХ СПОЛУКАХ ВКЛЮЧЕННЯ  
ГРАФІТ-СІРЧАНА КИСЛОТА

Черниш І.Г., Семенцов Ю.І.

Інститут хім. поверхні АН України  
проспект Науки, 31, 252028, Київ, Україна

Проведено дослідження структурних та фазових перетворень в неупорядкованих сполук : включення графіт-сірчана кислота (СВГ- $H_2SO_4$ ) під впливом нагріву.

Методами рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії вказано, що вихідна система, яка утворюється під час гідролізу бісульфату графіта  $C_2^+H_2SO_4^- + 2,5H_2SO_4$ , являє собою гетерогенну систему, до складу якої входять кристалічні області графіту, а також області СВГ- $H_2SO_4$ -внутрішньокрист. ітна вода різного ступеню впорядкованості. Нагрів при температурах 250, 400, 1000°C, під час якого спостерігається розірвання графіту і частковий вихід інтеркаданту, приводить до утворення, принаймні, двох фаз залишків сірчаної кислоти, які відрізняються щільністю та характером розміщення в матриці графіту: по межах кристалітів і в базальній площині, та структурні перетворення областей неупорядкованих СВГ- $H_2SO_4$  по типу розшарування.

Дослідження методами ОЖЕ-спектроскопії та вторинної іонної маспектроскопії підтвердило наявність залишків сірчаної кислоти у вигляді двох типів сполук: сульфатної сірки, та сірки зв'язаної з вуглецем графіту. З деякою імовірністю можна вважати, що сульфатна сірка представлена сірчаною кислотою та діоксидом сірки, а сірка, хімічно зв'язана з вуглецем входить у вуглецеві структури з поверхневими функціональними групами  $HS-C<$  та  $S-C<$ .

Попередня термообробка неупорядкованих СВГ- $H_2SO_4$  зменшує ступень розширення графітової матриці під час наступного термоудару. Загальна втрата маси зразка сягає  $\approx 20\%$ . Здатність до розширення зберігається навіть після нагріву до 360°C.

Дослідження структурного переходу неупорядкованих СВГ- $H_2SO_4$  методом ДТА при швидкості нагріву 20°/хв. дає температуру перетворення  $\approx 170^\circ C$ , в той час як температура максимальної швидкості втрати маси сягає 200°C.

ПРО ОДИН МОЖЛИВИЙ МЕТОД ВИМІРЮВАННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ДИФУЗІЇ ТА ШВИДКОСТІ ДЕСОРБЦІЇ В ВАКУУМ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ В УМОВАХ ОПРОМІНЮВАННЯ МІШЕНЕЙ ІОННИМИ ПУЧКАМИ ВОДНЮ.

Дехтяр М.І., Куріло Л.І., Применко Г.І.  
Київський університет ім. Тараса Шевченка, пр-т Глушкова, 6,  
252127, Київ, Україна.

Для підвищення ресурсу тривалості роботи джерела D-D нейтронів використовуються мішені багатошарові металічні матеріали, зовнішні шари яких мають малу проникність для водню, наприклад, мідь, алюміній чи молібден. В роботі представлені результати теоретичного дослідження задачі про розподіл імплантованих іонів ізотопів водню по глибині товстої мішені, коли іони проходять захисний шар і закінчують свій пробіг в другому активному шарі мішені, в залежності від часу набивання мішені.

Получені аналітичні формули для глибинних профілей концентрації іонів для достатньо тривалого часу опромінювання двохшарової мішені, зручні для швидких числових розрахунків концентрації в випадку, коли відомі коефіцієнти дифузії іонів в різних шарах мішені  $D_1$  та  $D_2$ , швидкість десорбції іонів з поверхні мішені у вакуум  $a$ , товщина першого шару мішені  $L$ , середній проєктивний пробіг падаючих на мішень іонів  $\lambda$ .

Виходячи з формул для усталеної концентрації іонів в обох шарах мішені:

$$C_1(x) = i/a + (1/D_1) \cdot x;$$

$$C_2(x) = i/ka + L/kD_1 - L/D_2 + (1/D_2) \cdot x,$$

де  $x$ -координата вздовж глибини мішені,  $i$ -густина струму іонів,  $k$ -коефіцієнт сегрегації, можна запропонувати метод експериментального визначення коефіцієнтів дифузії  $D_1$ ,  $D_2$ , та швидкості десорбції  $a$ . Якщо провести вимірювання глибинних профілей концентрації  $C_1(x)$  та  $C_2(x)$  іонів водню, то з наклону  $C_1(x)$  та  $C_2(x)$  можна знайти коефіцієнти дифузії, а по величині  $C_1(x)$  поблизу поверхні мішені - швидкість десорбції  $a$ .

ФОРМУВАННЯ ЗАЛИШКОВИХ НАПРУГ I та II РОДУ  
В ЛИСТАХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ  $Ti-Al-V$

І.І. Захарченко, О.Р. Гожман, А.О. Бреханов, М.О. Царенко  
Одеський державний педагогічний Інститут Ім. К.Д. Ушинського

Розроблено метод визначення рентгеновських пружних сталей, який дозволяє розрахувати компоненти тензора макро- та мікронапруг в полікристалах з зовнішньою симетрією та внутрішньою гексагональною симетрією кристалітів. При обчисленні компонент тензора підатливості полікристалів текстура враховується при допомозі прямої польської фігури (0002), яка визналась методом на відображення на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-2М.

Одержано відхилення від лінійного закону залежності залишкової деформації  $\varepsilon$  від  $\sin^2 \psi$  ( $\psi$  - кут нахилу зразка), справедливого для ізотропних матеріалів. Показано, що переважним фактором для формування залишкових макронапруг являється пружне, а не пластична анізотропія кристалітів. З фізичного уширення ліній розраховувались компоненти тензора напруг II роду, значення яких було на порядок вище ніж напруги I роду. Встановлена кореляція орієнтаційної залежності фізичного уширення та анізотропії коефіцієнта Пуассона.

ОЦІНКА ПОТЕНЦІАЛІВ ВЗАЄМОДІЇ ДЛЯ  
ІОНІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ З ВЛАСНИМИ АТОМАМИ

Синицький О.М.

Львівський держуніверситет, фізичний факультет  
290005, Драгоманова, 50, Львів, Україна.

Для вибору моделі потенціалу, адекватно описуючого експериментальні інтегральні перерізи розсіювання, були проаналізовані відомі аналітичні функції типу:

1) кусково-неперервну Бора (в області відштовхування) і Морзе (в області притягання),

$$V(R) = \begin{cases} R^{-1} [1 + 2 \exp(-2.36/R)] \{ \exp(-0.63R) + 2 \exp(-2.36R) \} & (R < 1.85 \text{ \AA}) \\ 1.24 \exp[4.18(1-R/3.02)] - 2 \exp[2.09(1-R/3.02)] & (1.85 < R < 3.02) \\ 1.24 \{ \exp[3.26(1-R/3.02)] - 2 \exp[1.63(1-R/3.02)] \} & (R > 3.02) \end{cases} \quad (1)$$

2) трьохчлен Вукішчема

$$V(R) = A e^{-2R} - K_0 R^{-6} - K_4 R^{-4} \quad (2)$$

3) степеневий трьохчлен (S-6-4)

$$V(R) = K R^s - K_0 R^{-6} - K_4 R^{-4} \quad (3)$$

4) кусково-неперервну

$$V(R) = \begin{cases} A & (R \leq R_0) \\ K R^4 + C R^3 + D R^2 - \varepsilon & (R_0 \leq R < R_m) \\ \varepsilon / (s-4) 4z^3 - sz^4 & (R \geq R_m) \end{cases} \quad (4)$$

де  $z = R - R_m$ ,  $\varepsilon = \Phi R_m / R$ ,  $\Phi = 1 + G (1 - \exp[-(R - R_m)^2])$ . В досліджуваних функціях коефіцієнти  $K$ ,  $A$ ,  $\alpha$ ,  $s$  є параметрами відштовхування, а  $K_0$  і  $K_4$  - диполь-дипольного і поляризаційного притягання відповідно. В випадку потенціалу (3) параметри  $K$ ,  $s$ ,  $K_0$  приймалися рівними відповідним параметрам із нашої попередньої роботи:  $K = \varepsilon / 2 (1 + \gamma) R_m^{12}$ ,  $s = 12$ ,  $K_0 = 2 \varepsilon \gamma R_m^6$ ,  $K_4 = 3 \varepsilon / 2 (1 - \gamma) R_m^4$ . Для потенціалів (2) і (4) параметри  $A$  і  $\alpha$  визначались із умови рівності потенціалів відштовхування: ступеневій  $V_1(R) = K R^s$  і експоненціальній  $V_2(R) = A \exp(-\alpha R)$  в точності.

Показано, що модель потенціалу (3) є найбільш простою і достатньо добре описує експериментальні інтегральні перерізи розсіювання в області енергій 20-1000 еВ.

ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР АМОРФНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК  $NB$ ,  $NB-Pb$ ,  $W$  ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.С.Башев, Ф.Ф.Доценко<sup>a</sup>, О.М.Гриб, А.В.Краснокутський,  
Б.О.Мерісов<sup>б</sup>

<sup>a</sup>/ 320623, Україна, м. Дніпропетровськ, ГСП-10, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровський держуніверситет, фізичний факультет.

<sup>б</sup>/ 310077, Україна, м. Харків, майд. Свободи, 4, Харківський держуніверситет, фізичний факультет.

Вимірювання електричного опору відпалених аморфних сплавів дає можливість з'ясувати зміни головних механізмів розсіювання електронів при релаксації аморфної структури.

Ми дослідили температурну залежність електричного опору  $\rho(T)$  відпалених при температурі 773 К та невідпалених плівок у діапазоні 2-300 К. Зразки виготовлялись триелектродним іонно-плазменним розпиленим методом ішенией. Для збільшення швидкості осадження застосовувався оригінальний прискорюючий блок, який дозволяв одержувати однорідну структуру /аморфну/ в системах, що не зміщуються, а також аморфні плівки чистих тугоплавких металів при кімнатній температурі. Аморфність зразків контролювалась рентгеноструктурним методом.

Електричний опір всіх невідпалених зразків має надпровідний перехід. Температура переходу зразків добре узгоджується з літературними даними. При відпалі температура надпровідного переходу зменшується. Вплив відпалу на  $\rho(T)$  плівки  $N$  незначний, але для інших зразків відпал приводить до зміни температурного коефіцієнту електричного опору з позитивного на негативний у діапазоні 20-300 К.

Получені результати пов'язані, вірогідно, з перебудовою в координаційній структурі плівки при відпалі./I/.

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СУБМОНОШАРЬОВИХ  
МЕТАЛЕВИХ ПЛІВКАХ, АДСОРБОВАНИХ НА ГРАНІ (112) КРИСТАЛІВ  
ВОЛЬФРАМУ І ТАНТАЛУ

Т.П.Смерека, Ф.М.Гончар, І.М.Убогий, С.І.Степановський,  
Р.Р.Каменецький

Університет, 290005, Львів, Драгоманова, 50, Україна

Структура адсорбованого шару визначається потенціальним рельєфом підкладки, поверхневою концентрацією адсорбату, характеристиками взаємодії між адатомами і температурою. В даній роботі методом дифракції повільних електронів і контактної різниці потенціалів в умовах надвисокого вакууму ( $P \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  Торр) вивчена послідовність структурних станів, які реалізуються в металоплівкових системах ряду лужних (Li), лужноземельних (В:) і рідкісноземельних елементів (La, Gd, Tb, Dy, Ho, Sm), робота виходу  $\varphi$  і теплота адсорбції при зміні концентрації адсорбатів на грані (112) кристалів W і Ta. Відомості про розпорядкування плівок були одержані при дослідженні температурної залежності інтенсивності рефлексів відповідних структур. Виявлено, що плівки лужних елементів, як на кристалі вольфраму, так і танталу є неупорядкованими при кімнатних температурах і вище. Для впорядкування цих плівок і спостереження структур необхідно охолоджувати підкладку до температури рідкого азоту. Температура фазового переходу порядок-беспорядок (плавлення двошарних кристалів), наприклад, структури р(1x2) адплівки Li на грані Ta (112)  $\sim 150$  К. Термостабільність структур першого шару зростає при ущільненні плівки адсорбату, що пов'язується з посиленням латеральної взаємодії адатомів. Інтенсивність рефлексів від структури заповненого першого шару адсорбатів зменшується при підвищенні температури тільки за рахунок коливань адатомів (фактор Дебая-Валлера). Показано, що переходи порядок-беспорядок не впливають на зміну  $\varphi$  металоплівкової системи, тобто  $\varphi$  залежить в основному від ближнього порядку в плівці.

Термостабільність структур плівок зростає при переході від лужних до лужноземельних і рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Температури розпорядкування суттєво залежать від конкретної будови електронних оболонок адатомів РЗЕ і є більш високими для елементів, які мають у вільному стані електрон на  $5d$ -оболонці.

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ШАРАХ ІНТЕРКАЛЯНТА В  
СПОЛУКАХ ГРАФІТУ З  $\text{SbCl}_5$

Мацуй Л. Ю., Вовченко Л. П., Ільїн П. П., Коцюба А. М.,  
Цворкіна І. В.

Київський університет ім. Тараса Шевченка, фізичний  
факультет, проспект Глушкова, 6, 252127, Київ, Україна

Метою роботи було комплексне дослідження акустичними, електроннографічними та електрофізичними методами фазових переходів в шарах інтеркалянту в сполуках графіту з  $\text{SbCl}_5$ . Дослідження проводились на зразках неупорядкованого графіту УПВ ( $d_{002} = 3.42 \text{ \AA}$ ), інтеркальованого  $\text{SbCl}_5$ . Інтеркалювання проводилось за двотемпературною методикою при температурах  $220^\circ\text{C}$  та  $440^\circ\text{C}$ .

В результаті проведених досліджень встановлено, що інтеркалянт у сполуці є сумішшю двох фаз, а саме:  $\text{SbCl}_5^-$  та  $\text{SbCl}_5^+$ , які знаходяться в квазірідкому стані при кімнатній температурі. При температурі приблизно  $220 \text{ K}$  спостерігається перехід інтеркалянту  $\text{SbCl}_5$  у твердий кристалічний стан, що знаходить відображення в появі чітких рефлексів кристалічної фази на електроннограмах, в різкому падінні затухання хвиль Ленба  $\alpha(T)$ , аномаліях на кривих електроопору  $\rho(T)$  та термоЕРС  $\text{ECS}(T)$ . Дані дають проміну вказаних характеристик від швидкості охолодження та часу видержки зразків при  $T \sim 220 \text{ K}$  вказує на те, що інтеркалянт, який знаходиться в квазідвоірному рідкому стані при кімнатній температурі, при швидкому охолодженні (з швидкістю  $\sim 0.3 \text{ K/хв.}$ ) кристалізується в дрібнозернисту аморфну фазу, а видержка при низькій температурі призводить до росту кристалітів інтеркалянту. Виявлено, що в зразках УПВ з  $\text{SbCl}_5$ , отриманих при  $440^\circ\text{C}$ , на відміну від зразків, отриманих при  $220^\circ\text{C}$ , крім вказаного структурного переходу при  $T \sim 220 \text{ K}$ , спостерігається поява локального максимуму на кривих  $\alpha(T)$ , різке зростання термоЕРС та електроопору при  $T \geq 270 \text{ K}$ , що за припущенням може бути пов'язано з фазовим переходом  $\text{SbCl}_5^-$  в шари інтеркалянту.



## ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ШПИНЕЛИ ПРИ НАГРЕВЕ И ОБЛУЧЕНИИ

Грицына В.Т.

Харьковский госуниверситет, пл. Свободы, 4  
310077, Харьков, Украина

Магнийалюминиевая шпинель  $MgO \cdot n Al_2O_3$  представляет твердый раствор с широким интервалом мольных соотношений  $1 \leq n \leq 7,5$ . Стехиометрические кристаллы шпинели с  $n = 1$  ( $MgAl_2O_4$ ), выращенные в лабораторных условиях, обладают большой степенью катионного разупорядочения — до 20 % ионов  $Al^{3+}$  располагаются в тетраэдрических позициях, столько же ионов  $Mg^{2+}$  идет в октаэдры. Для нестехиометрических кристаллов с  $n > 1$  в шпинельной структуре образуется дополнительное число октаэдрических вакансий. Распределение  $Mg^{2+}$  по окта-, а  $Al^{3+}$  по тетраэдрам, а также тетраэдрических вакансий нестехиометрической шпинели является многовариантным, что ведет к позиционному разупорядочению кристаллов.

В работе исследованы зависимости как ионного разупорядочения в кристаллах шпинели различного состава от скорости их выращивания. Предложенный диффузионный механизм распределения ионов с учетом различий в энергиях предпочтения  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  к октаэдрическим позициям позволяет объяснить позиционное разупорядочение шпинельной структуры. Проведены исследования возможности уменьшения разупорядочения при нагреве и облучении. Наблюдаемое увеличение подвижности катионов при  $T \approx 0,3 T_{пл}$  является следствием изменения зарядности ионов, захвата или высвобождения носителей заряда, приводящих к повышенной миграции ионов по подрешеткам с последующей стабилизацией  $Mg^{2+}$  в тетра-,  $Al^{3+}$  в октаэдрах, что дает уменьшение разупорядочения.

Изучено также влияние степени разупорядочения на вероятность образования радиационных дефектов под действием нейтронов. Показано, что для стабильных дефектов в анионной подрешетке, сохранившихся после нейтронного облучения, составляет по сравнению с расчетными по ударному механизму 0,1 для кристаллов с  $n = 1$  и 0,5 для  $n = 2$ . Введение в кристаллы  $MgO \cdot n Al_2O_3$  примесей переходных металлов приводит к уменьшению позиционного разупорядочения, но появляется композиционное, в результате вероятность образования стабильных дефектов при нейтронном облучении повышается.

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ І ТЕМПЕРАТУРИ НАГРІВУ НА СТРУКТУРНІ  
ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СПОЛУК  
ВКЛЮЧЕННЯ ГРАФІТУ

Вовченко Л. П.<sup>\*</sup>, Мацуї Л. Ю.<sup>\*</sup>, Лисов В. І.<sup>\*</sup>, Семенов Ю. І.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Київський університет ім. Тараса Шевченка, фізичний  
факультет проспект, Глушкова, 6, 252127, Київ, Україна

<sup>\*\*</sup>Інститут хімії поверхні АН України,  
проспект Науки, 31, 252028, Київ, Україна

Досліджено фазові та структурні перетворення в сполуках включення графіту (СВГ) в залежності від швидкості і температури нагріву. Вивчались особливості цих перетворень в залежності від структури графітової матриці, типу інтеркаланту та ступеню впорядкованості сполук включення.

В результаті проведення гравіметричних, металографічних, рентгеноструктурних та електрофізичних досліджень встановлено, що нагрів з низькою швидкістю ( $1^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) до температур трохи вищих за температуру розкладу сполук включення призводить до процесу часткової деінтеркаляції. Причому СВГ з хлоридани металів ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ) на основі неупорядкованого графіту ( $d_{002} = 3.42 \text{ \AA}$ ) не розширюються, в той час як СВГ з хлориди металів та з  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на основі природного графіту або ВОПГ, розширюються з невеликим коефіцієнтом розширення (2-3). Нагрів із швидкістю  $300-500^\circ\text{C}/\text{хв}$  призводить до незначного розширення (у 2-3 рази) СВГ на основі неупорядкованого графіту і розширення у 200-300 разів СВГ на основі природного та ВОПГ. В обох випадках в матриці графіту залишається помітна кількість залишків інтеркаланту.

Проведено аналіз зміни фазового складу, структурних та електрофізичних властивостей вказаних вище сполук включення на основі неупорядкованого та природного графіту в залежності від температури відпалу ( $200-2000^\circ\text{C}$ ). Взаємний вплив швидкості зростання температури та температури відпалу на характер структурних та фазових перетворень СВГ обговорюється.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНІ ТА МЕССБАУЕРІВСЬКІ ДОСЛІДЖЕННЯ  
 НІКЕЛЕВИХ ФЕРИТІВ З ДОБАВКАМИ АЛЮМІНІЮ

Бакума Т.Д., Подвальних Г.С., Бакума М.О., Зарін П.П.

Івано-Франківський інститут нафти і газу

Проведено дослідження будови енергетичного спектра валентної зони твердих розчинів із структурою шпінелі на основі комплексного рентгеноспектрального дослідження в системі  $M_i - Al$ .

Вміст нікелю постійний, заліза та алюмінію змінюється.

Зареєстровано енергетичний зсув  $K-K$  із поглинання заліза в сторону більших енергій, що, згідно правила Кундлі, свідчить про незначне збільшення густини  $3d$  електронів  $Fe$  і має бути пояснено електронним переходом  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Непрямим підтвердженням такої трактовки може служити зростання питомого електроопору в системі нікелевих феритів із збільшенням вмісту іонів алюмінію.

В мессбауерівських спектрах нікелевих феритів така структура є результатом суперпозиції двох земанівських схем розщеплення. Збільшення кількості іонів алюмінію в октаедричних позиціях призводить до поширення крайніх ліній мессбауерівського спектра поглинання заліза їх розщеплення та зменшення інтенсивності. Розщеплення першої та шостої ліній спектра обумовлено наявністю магнітонееквівалентних положень тетраедричних іонів заліза при заміщенні іонів заліза іонами нікелю.

Із аналізу параметрів мессбауерівських спектрів видно, що ефективні магнітні поля на ядрах заліза в тетраедричних та октаедричних позиціях зменшуються при збільшенні кількості іонів алюмінію в системі нікель-алюмінієвого ферита. Пониження магнітного поля на ядрах заліза в октаедричній підґратці фероалюмінату нікеля обумовлено зменшенням кількості магнітних іонів заліза в октаедричних позиціях за рахунок введення іонів алюмінію. Симетричність оточення октаіонів заліза зростає, а тетраіонів заліза падає.

Зменшення ізомірного зсуву в тетраедричних позиціях свідчить про збільшення густини електронного заряду на ядрах внаслідок змін ступені екранування  $3d$  електронами  $s$ -електронів ліза.