

**ДИНАМІКА МОЛЕКУЛ У СИСТЕМІ
“ПОЛІВІНІЛХЛОРИД + ПРОПІЛЕНКАРБОНАТ + СІЛЬ”**

**М. В. Бурмістр¹, О. А. Василькевич, П. Г. Іваницький, В. В. Клепко²,
І. О. Корж, В. Т. Кротенко, В. І. Слісенко, К. М. Сухий¹, В. В. Шилов²**

¹ *Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ*
² *Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ*

Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів досліджено динамічні процеси в зразках полівінілхлориду з 20 %-ним вмістом у ньому чистого пропіленкарбонату та розчину LiClO₄ в пропіленкарбонаті. Встановлено, що в розчині солі порівняно з чистим пропіленкарбонатом внесок від одностинкових рухів D_F у повний коефіцієнт дифузії D не змінюється, тоді як внесок від рухів лагранжових частинок D_L значно зменшується. Запропоновано можливий варіант механізму транспорту заряду в системі “полівінілхлорид + пропілен карбонат + сіль”.

Унікальні функціональні властивості гелів обумовили їх широке застосування в медицині, виробництві фоточутливих матеріалів та джерел електричного струму. Особливість властивостей гелів полягає в здатності полімерів утворювати сполуки з великою кількістю пор різного розміру, які, зокрема, можна наповнювати рідиною. Динаміка молекул рідини в таких порах значною мірою впливає на функціональні властивості гелю.

Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів (КРПН) було досліджено такі зразки: зразок 1 - полівінілхлорид (ПВХ) з 20 %-ним вмістом у ньому пропіленкарбонату (ПК); зразок 2 - ПВХ + 20 % ПК + LiClO₄, кількість солі було взято з розрахунку 0,18 г на 1,5 мл ПК. Температура склування для зразка 1 складає 164 К, для зразка 2 спостерігались дві температури склування 167 і 261 К.

Спектри КРПН для різних кутів розсіяння (рис. 1) одержано при температурі 22 °С. З даних спектрів для кожного кута розсіяння φ визначалась ширина ΔE квазіпружного піка та його інтенсивність I₀. Основна інформація про дифузійні рухи частинок міститься якраз в експериментальній залежності енергетичного розширення ΔE квазіпружного піка від квадрата переданого імпульсу k² (від кута розсіяння φ). Подальші розрахунки характеристик динаміки молекул у даних системах здійснювались за схемою, наведеною нижче.

Залежність ΔE(k²) записується як

$$\Delta E(k^2) = \frac{h}{\pi\tau_0} \left[1 - \frac{\sin(k\lambda)}{k\lambda} \exp(-2W) \right] + \frac{h}{\lambda} D_L k^2, \quad (1)$$

де h – постійна Планка; τ₀ – час життя атомів (молекул) у коливному стані; D_L – коефіцієнт дифузії лагранжевої частинки; λ – довжина стрибка атома

$$\lambda^2 = 6D_F\tau_0. \quad (2)$$

Тут D_F – коефіцієнт дифузії стрибком.

Фактор Дебая-Валлера exp(-2W) враховує вклад коливань атомів (молекул) і пов'язаний з інтенсивністю розсіяння нейтронів I₀ співвідношенням

$$I_0(k^2) \sim \exp(-2W) \approx \exp(-x^2k^2). \quad (3)$$

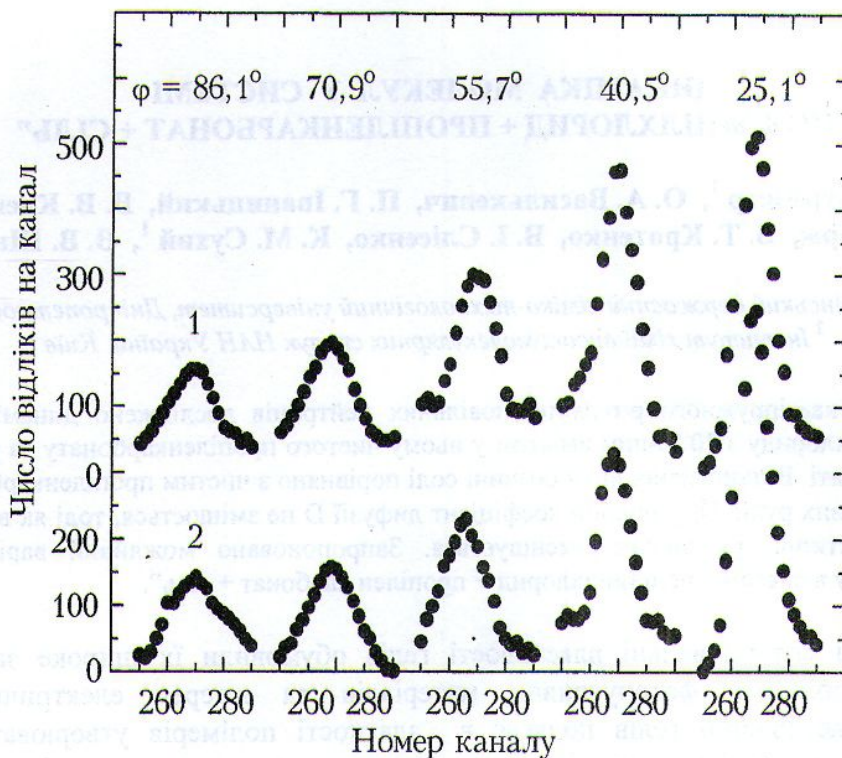


Рис. 1. Спектри КРПН на зразках ПВХ + 20 % ПК (1) і ПВХ + 20 % ПК + LiClO₄ (2).

Звідси можна визначити постійну x^2 як

$$x^2 = \frac{1}{1 + \dots + (n - 1)} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \frac{\ln I_0(k_j^2) - \ln I_0(k_i^2)}{k_i^2 - k_j^2}, \quad (4)$$

де n – кількість детекторів (число значень k^2), що використовуються в експерименті.

Далі при великих значеннях k^2 з формули (1) одержуємо

$$\Delta E(k^2) = \frac{h}{\pi\tau_0} + \frac{h}{\pi} D_L k^2. \quad (5)$$

Точність такого наближення $\geq 95\%$. Диференціюючи (5) по k^2 , одержуємо

$$D_L = \frac{\pi}{h} \cdot \frac{\partial(\Delta E)}{\partial(k^2)}, \quad (6)$$

Визначивши D_L , знаходимо значення τ_0 з формули (5).

При малих значеннях k^2 ($k^2 \rightarrow 0$), використовуючи формулу (1), можна одержати

$$\Delta E(k^2) = \frac{h\lambda^2 k^2}{6\pi\tau_0} + \frac{hD_L k^2}{\pi}, \quad (7)$$

а з врахуванням (2)

$$\Delta E(k^2) = \frac{\hbar}{\pi} (D_F + D_L) k^2 = \frac{\hbar}{\pi} D k^2, \quad (8)$$

де D – загальний коефіцієнт дифузії.

Диференціюючи (8) по k^2 , одержимо

$$D = \frac{\pi}{\hbar} \cdot \frac{\partial(\Delta E)}{\partial(k^2)}. \quad (9)$$

Точність наближення (7) $\geq 90\%$.

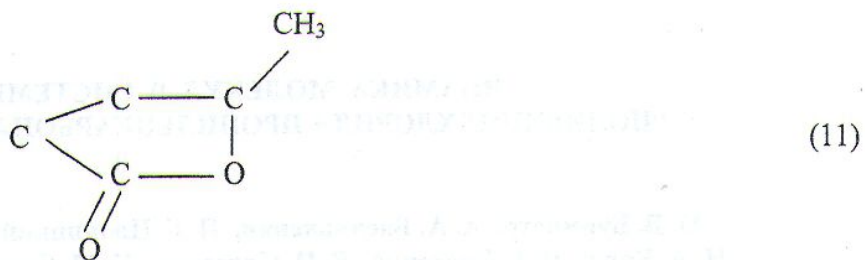
Одержані значення D_L , λ , τ_0 та χ^2 підставляємо в рівняння (1) і шляхом порівняння з експериментальними даними у всьому діапазоні переданих імпульсів (рис. 2) визначаємо їх скореговані значення.

Перш ніж приступити до аналізу одержаних результатів звертаємо увагу на специфіку розсіяння повільних нейтронів на молекулах, що включають у себе водень. Справа в тому, що переріз розсіяння нейтронів на водні (~ 80 барн) на порядок величини перевищує переріз розсіяння на інших атомах, що входять до досліджуваних систем. Таким чином, ми робимо висновок про динаміку молекул, або їх фрагментів, за рухами атомів водню.

Хімічна формула полівінілхлориду має вигляд



а пропіленкарбонату



Тобто ми досліджуємо тут рух атомів водню в полівінілхлориді й пропіленкарбонаті, а також рух молекул пропіленкарбонату.

Характеристики процесу дифузії молекул досліджуваних систем наведено в таблиці. Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок, що наповнювач полівінілхлориду знаходиться

Характеристики процесу дифузії атомів і молекул в ПВХ + 20 % ПК (1) і ПВХ + 20 % ПК + LiClO₄ (2) (похибка визначення біля 7,5 %).

Зразок	D	D _F	D _L	τ ₀ ·10 ¹² , с	λ, ° А	⟨x ² ⟩, ° А
	·10 ⁵ , см ² /с					
1	0,32	0,2	0,12	5,76	0,82	0,122
2	0,24	0,2	0,04	5,80	0,84	0,090

у рідкому стані. Тобто це або пропіленкарбонат, або ж розчин солі в ПК. Про це свідчить наявність в обох випадках трансляційних рухів молекул. Введення солі в ПК значно зменшує величину коефіцієнта дифузії лагранжових частинок

порівняно з чистим пропіленкарбонатом у порах ПВХ. Одним з основних чинників, що впливають на рухливість молекул ПК у розчині, є фактор перешкод. Він обумовлений сольватацією іонів розчиненої солі. Причому ступінь сольватації і, таким чином, роль фактора перешкод визначається розміром і зарядом іонів у розчині [1, 2]. На це також вказує зменшення розміру теплової хмаринки, викликаного коливаннями атомів (молекул). Так,

вплив розчиненої в ПК солі викликає зменшення амплітуди коливань від $u = (6x^2)^{1/2} = 0,86 \text{ \AA}$

до $u = 0,74 \text{ \AA}$. Коефіцієнт дифузії D_F при цьому не змінюється, вказуючи цим на те, що

головну роль у формуванні механізму дифузії стрибком грає ПВХ і ПК. Про це свідчить також приблизно однаковий час життя атомів (молекул) у коливному стані та приблизна

рівність довжини стрибка λ в обох зразках. Тобто атом водню частину часу коливається в складі ПВХ, а частину - в складі ПК, переходячи стрибком від одного центра коливань

(-CHCL-) до іншого (O = C). Це в свою чергу вказує на існування зв'язку між наповнювачем ПВХ, що знаходиться в різних порах. Таким чином, якщо транспортні функції в порах

полімеру здійснюють молекули, то в самому полімері - атоми водню. У результаті транспорт заряду в системі ПВХ + ПК здійснюється за такою схемою: колективні рухи молекул

наповнювача в порі ПВХ → одночастинкові рухи атомів водню {ПВХ↔ПК} → колективні рухи молекул у наступній порі ПВХ → одночастинкові рухи атомів водню {ПВХ↔ПК} →...

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Булавин Л.А., Василькевич А.А., Дорош А.К. и др. // УФЖ. – 1986. – Т. 31, № 11. – С. 1703.
2. Кротенко В.Т., Дорош А.К., Іваницький П.Г. и др. // Журнал структурной химии. - 1992. – Т. 33, № 1. – С. 72.

ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ В СИСТЕМЕ “ПОЛИВИНИЛХЛОРИД + ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ + СОЛЬ”

**М. В. Бурмистр, А. А. Василькевич, П. Г. Іваницький, В. В. Клепко,
И. А. Корж, В. Т. Кротенко, В. И. Слисенко, К. М. Сухий, В. В. Шилов**

Методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов исследованы динамические процессы в образцах поливинилхлорида с 20 %-ным содержанием в нем чистого пропиленкарбоната и раствора LiClO₄ в пропиленкарбонате. Обнаружено, что в растворе соли по сравнению с чистым пропиленкарбонатом вклад от одночастичных движений D_F в полный коэффициент диффузии D не изменяется, тогда как вклад от движений лагранжовых частиц D_L значительно уменьшается. Предложен возможный вариант механизма транспорта заряда в системе “поливинилхлорид + пропиленкарбонат + соль”.

**DYNAMICS OF MOLECULES IN THE SYSTEM
"POLYVINYLCHLORIDE + PROPYLENE CARBONATE + SALT"**

**M. V. Burmistr, O. A. Vasilkevich, P. G. Ivanitsky, V. V. Klepko,
I. O. Korzh, V. T. Krotenko, V. I. Slisenko, K. M. Sukhy, V. V. Shilov**

Dynamical processes in polyvinyl chloride systems with contents of 20 % pure propylene carbonate and LiClO_4 solution in propylene carbonate were studied by means of the slow neutron quasi-elastic scattering method. It is found that in a salt solution compared to a pure propylene carbonate the contribution D_F from single particle motions in the total diffusion coefficient does not alter, while contribution D_L ensured by the motion of Lagrange particles grows considerably. Possible version of the charge transfer mechanism in the system "polyvinylchloride + propylene carbonate + salt" is proposed.