

УДК 539.173.84:678.675:655.227

В.М. Гринькевич, В.В. Шилов, В.А. Кравчук,
О.Г. Стельмах

ДИНАМІКА СОПОЛІАМІДНИХ НАСИЧЕНИХ ВОДОЮ СИСТЕМ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ТРАФАРЕТНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ

Однією з основних характеристик водорозчинних сополіамідів, необхідних для їх практичного застосування, є особливості молекулярної рухливості при взаємодії з водою [2]. Для визначення цих особливостей нами отримані спектри непружного розсіювання теплових нейтронів (НРТН) системою “адипінова кислота — гексаметиленадипамід (АГ) + етилендигліколева кислота — піперазин (ЕП) + H_2O ” для кута розсіювання $\Theta = 40,1^\circ$ (див. рис. 1). Енергія падаючих на зразок теплових нейтронів складала 13,1 меВ. Вимірювання проводили при кімнатній температурі.

Криві 1 і 2 (рис. 1) відповідають спектрам НРТН сполук АГ і ЕП, 3 — спектру НРТН чистої води, 4, 5, 6 — спектрам НРТН системою АГ + ЕП + H_2O з концентрацією води 10, 30 і 50% відповідно.

Як видно з рис. 1, спектри 1 і 2 простягаються до ~ 130 меВ і мають суцільну структуру, пов'язану з коливаль-

ними і обертовими ступенями свободи атомів і молекул. Досліджувані системи містять атоми водню, переріз розсіювання нейтронів на яких ~ 80 барн. Тому спектри НРТН міститимуть лише таку інформацію про динаміку досліджуваної системи, в якій вона відображена у рухах атомів водню.

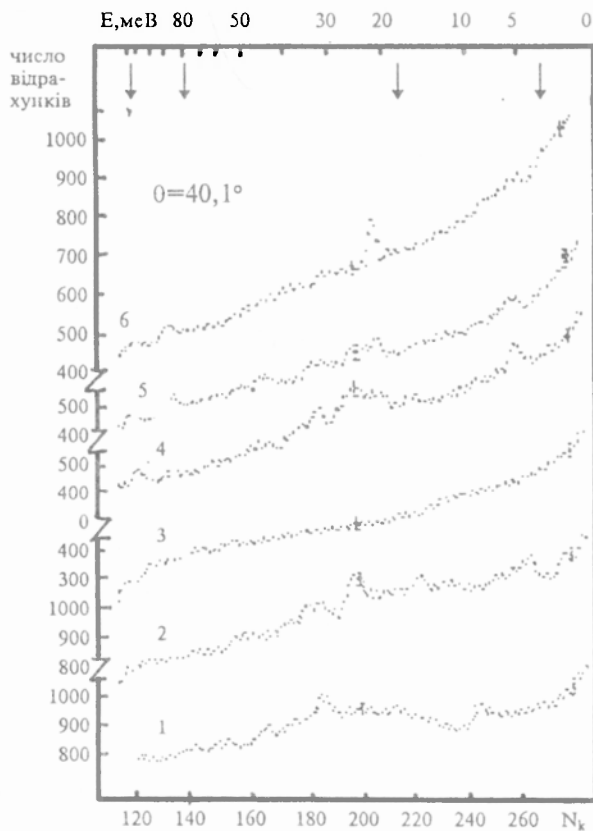


Рис. 1. Спектри непружного розсіювання теплових нейтронів на АГ (1), ЕП (2), чистої води (3) і системи АГ+ЕП з концентрацією води 10% (4), 30% (5), 50% (6).

Порівнюючи одержаний нами спектр НРТН на ЕП з даними роботи [4], бачимо, що піки в зоні енергій < 50 меВ можна віднести до коливань насиченого кільця. Піки в зоні енергій > 90 меВ пов'язані з коливальними рухами ланцюга С-О-Н. Зони енергій $70\text{--}80$ меВ характеризують міжмодові взаємодії коливань ланцюга і кільця.

Особливості в спектрах НРТН у системі АГ + ЕП + H_2O обумовлені як внутрішньомолекулярними коливаннями, що входять до складу сполук, так і загальмованими обертаннями і трансляцією молекул води. Вони визначаються, в основному, локальною симетрією оточення й інтенсивністю водневих зв'язків уздовж відповідних напрямів [4]. За порядком зростання енергії їх можна класифікувати як хвильові рухи гойдання та обертальних коливань. Пік у зоні 5 меВ пов'язаний з колективними збудженнями системи АГ + ЕП, а 19 меВ — із загальмованими трансляціями вільної води [4] як єдиного цілого і вказує на наявність її в системі. Особливості в зоні енергій $50\text{--}80$ меВ пов'язані як з міжмодовими взаємодіями в системі АГ + ЕП, так і з загальмованими коливаннями молекул води відносно найближчого оточення, що свідчить про існування зв'язаної води у системі. Піки при 85 та 115 меВ пов'язані з вібрацією молекул води, як було показано з допомогою інфрачервоної та нейтронної спектроскопії [3].

Одержані із спектрів НРТН дані щодо коливальних і оберткових ступенів свободи свідчать про особливості і співіснування ефектів між- і внутрішньомолекулярних взаємодій досліджуваної системи.

Трансляційні ступені свободи системи АГ + ЕП + H_2O було досліджено за допомогою методу квазіпружного розсіювання теплових нейтронів (КРТН).

На рис. 2 показана залежність енергетичного розширення ΔE квазіпружного піку від квадрата переданого імпульсу χ^2 для води (крива 1) і системи АГ + ЕП + H_2O з концентрацією води 50% (крива 2), 30% (крива 3) і 10% (крива 4). Крапки відповідають експериментальним значенням, а суцільна крива — це розрахунок у рамках моделі Оскотського з розділенням вкладів у повний коефіцієнт самодифузії від одночасткових і колективних рухів молекул води. Залежність отриманих коефіцієнтів самодифузії, а саме повного коефіцієнта самодифузії D і вкладів у цей

коефіцієнт, від одночасткових D_{ϕ} і колективних D_l рухів молекул води різної концентрації показана на рис. 3 крапками. Як бачимо, значення D плавно, а D_l різко збільшуються із зростанням концентрації води. Коефіцієнт самодифузії D_{ϕ} зменшується з підвищенням концентрації води.

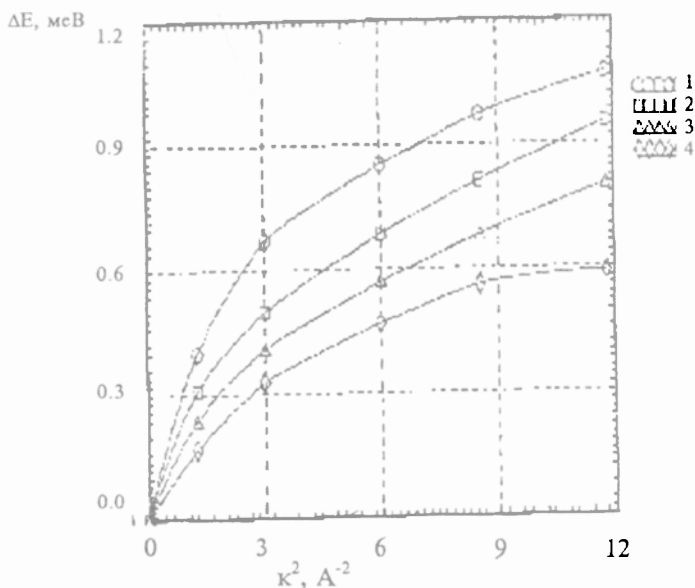


Рис. 2. Залежність енергетичного розширення ΔE від квадрата переданого імпульсу κ^2 для системи АГ+ЕП+Н₂О з різною концентрацією води.

Розраховані концентраційні залежності D_{ϕ} , D_l і D показані на рис. 3 неперервними лініями. Зважаючи на отримані експериментальні дані та висновки теорії ефективного середовища [1], доходимо висновку, що імобілізація колективних дифузійних мод, які являють собою колективні рухи молекул води у складі кластерів, відбувається в основному через розсіювання останніх на перешкодах, а гідромеханічні ефекти виявляють основні впливи на дифузію окремих молекул води.

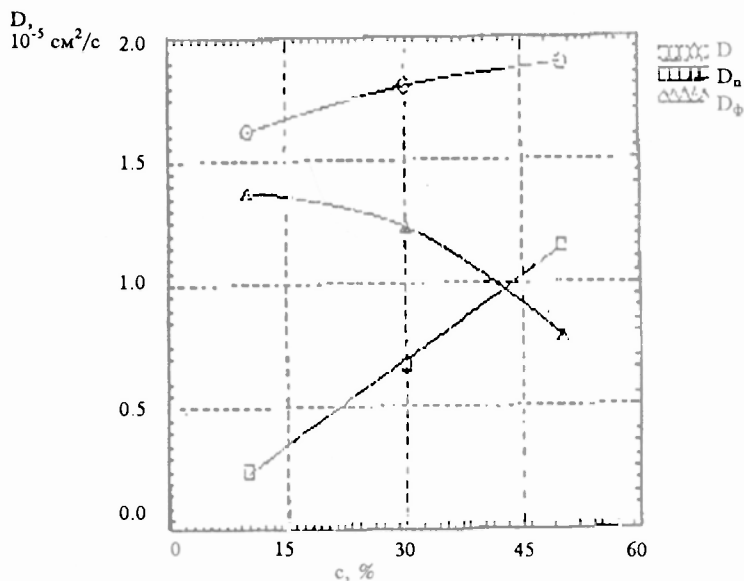


Рис.3. Концентраційні залежності коефіцієнтів самодифузії для системи АГ+ЕП+Н₂О.

Одержані експериментальні значення дозволяють розглядати досліджувані системи як наближені до гідрогелів і цілком придатні для виготовлення трафаретних друкарських форм.

1. Altenberger A.R., Tirrel M. On the theory of self-diffusion in a polymer gel // J. Chem. Phys. 1984, Vol. 80, № 5. P. 2208-2213.
2. Gabrys B., Dong Huang, Nardi F., Peiffer D.G., and Tomkinson J. Dynamics of sulfonated ionomers in the solid state: inelastic neutron scattering studies // Macromolecules. 1993, Vol.26. № 8. P. 2007-2011.
3. Prask H.J., Boutin H. Low-frequency motions of H₂O molecules in crystals // J. Chem. Phys. 1966, Vol.45, № 2. P. 699-705.
4. Thaper C.L., Sequeira F., Dassannacharya B.A., Iyengar P.K. Neutron inelastic scattering studies in crystal hydrates // Phys. State Sol. 1969, Vol.34, № 27. P. 279-291.

Стаття надійшла до редколегії 27.01.97