ПІНЧУК-РУГАЛЬ ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА. Назва дисертаційної роботи: "РАДІАЦІЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ ПОЛІЄНОВИХ МАКРОРАДИКАЛІВ КОМПОЗИТІВ КАРБОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ"

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Пінчук-Ругаль Тетяна Миколаївна

УДК 538.91:535.3:535.375.54:

535.37:539.21:539.12.04

РАДІАЦІЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ ПОЛІЄНОВИХ МАКРОРАДИКАЛІВ

КОМПОЗИТІВ КАРБОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ

НАНОТРУБКАМИ

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:

Куліш Микола Полікарпович

доктор фізико-математичних наук,

член-кореспондент НАН України,

професор

Київ-2015

2

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ…………………………………………....... 4

ВСТУП………………………………………………………………………………..5

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Просторова ізомерія та структура карболанцюгових полімерів……………12

1.2. Коливні спектри карболанцюгових полімерів……………………………….17

1.3. Властивості карболанцюгових полімерів, наповнених вуглецевими

нанотрубками………………………………………….……………….…….……..30

1.4. Радіаційна модифікація карболанцюгових полімерів ………………………35

Висновки до розділу 1………………………………………………………….......49

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Отримання багатостінних вуглецевих нанотрубок та композитів

полімер/БВНТ………………………………………………………………………51

2.2. Методи досліджень БВНТ та полімерних нанокомпозитів……………........52

Висновки до розділу 2…………………………………………………………….. 55

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТА КОЛИВНІ СПЕКТРИ РАДІАЦІЙНО

ПОШКОДЖЕНИХ БАГАТОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

3.1. Радіаційно-стимульовані перетворення структури багатостінних

вуглецевих нанотрубок …………………………………………………………...56

3.2. Радіаційно-стимульовані перетворення коливних спектрів багатостінних

вуглецевих нанотрубок…………………………………………………………….66

Висновки до розділу 3…………………………………………………………….78

РОЗДІЛ 4. РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ БУДОВИ

НАНОКОМПОЗИТІВ ІЗОТАКТИЧНОГО ПОЛІПРОПІЛЕНУ З

БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

4.1. Радіаційна модифікація кристалічної структури нанокомпозитів і-ПП з

БВНТ…………………………………………………………………………….......80

4.2. Внутрішньо- та міжмолекулярна будова нанокомпозитів і-ПП з БВНТ…..87

4.3. Радіаційна модифікація внутрішньо- та міжмолекулярної будови

нанокомпозитів і-ПП з БВНТ………………………………………………….......91

3

4.4. Радіаційна модифікація електронної будови нанокомпозитів і-ПП

з БВНТ……………………………………………………………………………..101

Висновки до розділу 4………………………………………………………….....106

РОЗДІЛ 5. МЕХАНОХІМІЧНА ТА РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЇ

ПОЛІЄНОВИХ СТРУКТУР В ПОЛІВІНІЛХЛОРИДІ ТА ЙОГО

НАНОКОМПОЗИТАХ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ

НАНОТРУБКАМИ

5.1. Морфологія і кристалічна структура ПВХ і його нанокомпозитів

з БВНТ ……………………………………………………………………………110

5.2. Радіаційна модифікація механічних властивостей нанокомпозитів ПВХ з

БВНТ……………………………………………………………………………….120

5.3. Коливна структура механохімічно модифікованих полієнових структур в

нанокомпозитах ПВХ з БВНТ……………………………………………………124

5.4. Коливна структура радіаційно-модифікованих полієнових послідовностей в

нанокомпозитах ПВХ з БВНТ……………………………………………………129

5.5. Фотолюмінесценція механохімічно модифікованих полієнових структур в

нанокомпозитах ПВХ з БВНТ……………………………………………………134

5.6. Фотолюмінесценція радіаційно-модифікованих полієнових структур в

нанокомпозитах ПВХ з БВНТ……………………………………………………138

Висновки до розділу 5…………………………………………………………….143

ВИСНОВКИ………………………………………………………………………149

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ………………………………….......153

4

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПП-поліпропілен

і-ПП-ізотактичний поліпропілен

ПВХ-полівінілхлорид

ПЕ-поліетилен

ІЧ-інфрачервоне поглинання

КРС-комбінаційне розсіяння світла

РКРС-резонансне комбінаційне розсіяння світла

ОВНТ-одностінні вуглецеві нанотрубки

БВНТ-багатостінні вуглецеві нанотрубки

ФЛ-фотолюмінесценція

ЕПР-електронний парамагнітний резонанс

СЕМ-скануюча електронна мікроскопія

λзб-довжина хвилі збудження

Ее-енергія електронів

ЕTi-енергія іонів титану

5

ВСТУП

Актуальність теми. В умовах технологічного прогресу виникає потреба

створення сучасних матеріалів, які були б перспективними для широкого

застосування. Карболанцюгові полімери за рахунок значних механічних

властивостей зносостійкості, біосумісності, простоті обробки

використовуються в багатьох технічних пристроях та медицині. Разом з тим,

розширення сфер експлуатації термопластів вимагає покращення їх фізикохімічних властивостей, підвищення електропровідності та характеристик

зміцнення. Цього можна досягти шляхом створення композитів з

нанонаповнювачами. Такими наповнювачами є одно- та багатостінні вуглецеві

нанотрубки, що характеризуються унікальними фізико-механічними та

електротранспортними властивостями. Високі питома поверхня, жорсткість,

розмірне співвідношення, хімічна стійкість і низька питома вага дозволяють

нанотрубкам, на відміну від інших наповнювачів, змінювати структурні,

електротранспортні, термомеханічні, коливні, електронні властивості

нанокомпозитів за малих концентрацій. Водночас, властивості полімерних

композитів з нанотрубками сильно залежать не лише від їх вмісту, а також від

розподілу наповнювача в полімерній матриці, його спряження з молекулами

полімеру та багатьох інших факторів. Відомо, що нанотрубки схильні до

утворення агрегатів в полімерній матриці, і тому створення високодисперсних

нанокомпозитів є значною проблемою.

Особливе місце займає вплив вуглецевих нанотрубок на внутрішньо-та

надмолекулярну структуру полімерних макроланцюгів, яка змінюється як в

залежності від вмісту, так і гомогенності розподілу наповнювача. В свою чергу,

вказана перебудова структури визначає характер радіаційно-стимульованих

перетворень в полімерній матриці. При цьому важливо визначити радіаційну

стійкість нанотрубок до опромінення, в тому числі збереження sp

2

-

гібридизованої структури, можливість прищеплення між наповнювачем та

макроланцюгами.

6

Варто відмітити, що при вивченні перколяційних явищ в полімерних

композитах з нанотрубками роль матриці не розглядається, незважаючи на

можливість формування в ній поліспряжених структур з делокалізованими πелектронами. На даний час механізми впливу вуглецевих нанотрубок та

радіаційного дефектоутворення на зародження та перебудову таких

ненасичених структур досліджені недостатньо.

Вивчення змін структури та властивостей полімерних термопластів при їх

наповненні вуглецевими нанотрубками та після високоенергетичного

іонізуючого опромінення є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна

робота виконувалася в рамках бюджетних тем кафедри фізики функціональних

матеріалів фізичного факультету Київського національного університету імені

Тараса Шевченка 06БФ051-09 ‘’Радіаційна модифікація структури та

електронних властивостей функціональних матеріалів’’, номер державної

реєстрації 0106U006392 та 11БФ051-01 ‘’Фундаментальні дослідження в галузі

фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і

матеріалознавства для створення основ новітніх технологій’’ НДЛ ‘’Радіаційної

фізики’’ номер державної реєстрації 0106U006392.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення механізмів

формування і перебудови полієнових послідовностей в нанокомпозитах

карболанцюгових полімерів ізотактичного поліпропілену (і-ПП) та

полівінілхлориду (ПВХ), наповнених багатостінними вуглецевими

нанотрубками (БВНТ) після високоенергетичного іонізуючого опромінення.

Для досягнення даної мети були поставлені наступні задачі:

1. Приготування методом гарячого пресування чистого ізотактичного

поліпропілену (і-ПП) і його нанокомпозитів з багатостінними вуглецевими

нанотрубками (БВНТ) з концентраціями 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 ваг.% та

полівінілхлориду (ПВХ), а також його нанокомпозитів з вуглецевими

нанотрубками з вмістом 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 ваг.%.

7

2. Дослідження морфології, кристалічної структури вуглецевих нанотрубок, іПП, ПВХ та їх нанокомпозитів.

 3. Вивчення внутрішньо-та міжмолекулярної будови, електронної структури

полімерів і-ПП, ПВХ та їх нанокомпозитів з вуглецевими нанотрубками.

4. Встановлення механічних властивостей полімерів і-ПП, ПВХ та їх

нанокомпозитів з вуглецевими нанотрубками.

5. Опромінення БВНТ високоенергетичними електронами з енергією Ee=1,8

МеВ та дозами поглинання 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 МГр та іонами Ті+

з

енергією 130 кеВ і дозою поглинання 4,2×1014 іон/см2

, і-ПП, ПВХ та їх

нанокомпозитів з вуглецевими нанотрубками високоенергетичними

електронами з енергією Ee=1,8 МеВ і дозами поглинання 0; 0,2; 3,0 і 4,0 МГр

для і-ПП, та 0 і 0,05 МГр для ПВХ.

6. Визначення впливу радіаційних пошкоджень на структуру, коливні

властивості та радіаційну стійкість БВНТ.

7. Встановлення впливу високоенергетичного опромінення на морфологію,

кристалічну структуру, механічні та коливні властивості полімерів і-ПП, ПВХ

та їх нанокомпозитів з вуглецевими нанотрубками.

8. Дослідження механізмів впливу вуглецевих нанотрубок і радіаційних

пошкоджень на формування і перебудову поліспряжених структур в полімерах

і-ПП, ПВХ та їх нанокомпозитах.

Об’єкт дослідження – механізми впливу вуглецевих нанотрубок і

радіаційних пошкоджень на структуру і властивості полімерів і-ПП, ПВХ та їх

композитів з вуглецевими нанотрубками.

Предмет дослідження – морфологія, внутрішньо-, міжмолекулярна будова,

механічні властивості та електронна структура карболанцюгових полімерів іПП, ПВХ з поліспряженими системами та їх нанокомпозитів з багатостінними

вуглецевими нанотрубками.

Методи дослідження: скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська

дифрактометрія, мікротвердість, імпульсне визначення модуля Юнга,

комбінаційне розсіяння світла, ІЧ-спектроскопія, фотолюмінесценція.

8

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше показано, що в залежності від дози поглинання

високоенергетичного електронного опромінення (Ее=1,8 МеВ) в межах (1,0-

10,0) МГр може відбуватися не лише міжшарове зшивання багатостінних

вуглецевих нанотрубок, а також їх радіаційна деградація з аморфизацією

структури, які супроводжується різкою перебудовою спектру комбінаційного

розсіяння світла із розщепленням радіальної дихальної моди, сильним

зменшенням інтенсивностей D- і G-смуг, зростанням відношення інтегральних

інтенсивностей ID/IG, помітним внеском дефектних смуг біля 1533 см-1 і 1620

см-1.

У випадку іонного опромінення Ті+ радіаційна аморфизація відбувається за

проміжних значень енергії (Еті+=130 кеВ) та дози поглинання 4,2 ×1014 іон/см2 і

супроводжується не лише зменшенням інтенсивностей D-, G-, D\* смуг, а також

їх розщепленням.

2. Вперше встановлено, що механохімічна і радіаційна деструкція,

викликані БВНТ і високоенергетичним електронним опроміненням з дозами

поглинання 0,2, 3,0 і 4,0 МГр, не впливають на кристалічну структуру

ізотактичного поліпропілену (і-ПП) та його нанокомпозитів. Водночас, в

залежності від вмісту нанотрубок та опромінення суттєвих змін зазнають

ступінь кристалічності, мікротвердість, конформаційний стан макромолекул та

структура зв’язків, обумовлені виникненням полієнових послідовностей різної

довжини. В результаті вказаних змін, які відбуваються в кристалічній і

аморфній складових нанокомпозитів, спостерігається перебудова спектрів

рентгенівської дифракції, ІЧ-поглинання, комбінаційного розсіяння світла

(КРС) та фотолюмінесценції (ФЛ), які свідчать про переважну роль в зміні

вказаних властивостей механохімічної деструкції макроланцюгів та

надмолекулярної організації структури нанокомпозитів. Опромінення

композитів електронами в більшій мірі проявляється при внутрішньо- та

міжмолекулярному зшиванні макроланцюгів, їх прищепленні до нанотрубок,

які накладаються на механохімічну деструкцію.

9

3. Вперше показано, що в полівінілхлориді (ПВХ) та його нанокомпозитах з

0,2, 0,5, 1,0 і 2,0 ваг.% БВНТ після високоенергетичного електронного

опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр орторомбічна структура

кристалічної фази зберігається, але відбувається зміна ізотактичного і

синдіотактичного конформаційних станів макромолекул.

4. Вперше встановлено, що для нанокомпозитів ПВХ з 0,2 і 0,5 ваг.%

нанотрубок, які виступають штучними центрами зародкоутворення, ступінь

кристалічності зростає майже вдвічі від 22 до 40 %, а з подальшим збільшенням

вмісту БВНТ до 1,0 і 2,0 ваг.% внаслідок агрегації нанотрубок ступінь

кристалічності падає до 37%. В результаті електронного опромінення при дозі

0,05 МГр, яке викликає деструкцію макромолекул та їх внутрішньомолекулярне

зшивання в кристалічних областях, відбувається різке падіння ступеня

кристалічності. Вміст макроланцюгів в ізотактичному стані досягає

максимального значення (~3%) для нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ і не

змінюється при опроміненні.

5. Вперше показано складний характер концентраційної та радіаційнообумовленої поведінки модуля Юнга та мікротвердості нанокомпозитів ПВХ з

БВНТ, який включає зростання цих механічних величин за меншого вмісту

нанотрубок та їх падіння для більших концентрацій вуглецевих нанотрубок. В

результаті опромінення модуль Юнга зменшується на ~20%, а мікротвердість

зростає на ~30%. Така поведінка механічних характеристик нанокомпозитів

обумовлена наявністю механохімічних та радіаційних пошкоджень, зміною

ступеня кристалічності, радіаційно-стимульованим спряженням компонент та

міжмолекулярним зшиванням.

6. Вперше з поведінки резонансного КРС встановлено, що в результаті

механохімічної деструкції та радіаційних пошкоджень відбуваються складні

перетворення полієнових структур в нанокомпозитах ПВХ з БВНТ. Особливо

активно відбувається формування поліспряжених структур внаслідок

механохімічної дії нанотубок з n=11 в нанокомпозиті з 0,5 ваг.% БВНТ, що

обумовлено високою дисперсністю наповнювача. Радіаційні пошкодження з

10

врахуванням механічного перенапруження С–С і С=С зв’язків, особливо в

нанокомпозитах з 0,5 і 1,0 ваг.% БВНТ, призводять до значної деградації

поліспряжених систем, що супроводжується виникненням нових смуг

резонансного КРС.

7. Вперше показано, що внаслідок механохімічної деструкції смуга

фотолюмінесценції, одержана від полівініленів в нанокомпозитах ПВХ з

нанотрубками, зміщується в бік довших хвиль по мірі зростання вмісту БВНТ

від 0,2, 0,5, 1,0 до 2,0 ваг.%, що вказує на перебудову полієнових ланок до πспряжених систем з більшими довжинами. Спряження макроланцюгів з

нанотрубками призводить до значного гасіння ФЛ, яке стає більш ефективним

для найбільш дисперсного нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ. В результаті

опромінення спектри ФЛ від полівініленів в ПВХ та його нанокомпозитів

зазнають суттєвих змін внаслідок накладання механохімічних і радіаційних

пошкоджень полівініленів, виникнення радіаційно-обумовленого прищеплення

компонент, що супроводжується появою додаткових складових смуг ФЛ, їх

гасіння, залежного від вмісту нанотрубок.

Практичне значення одержаних результатів. Результати можуть бути

використані для створення новітніх полімерних матеріалів та їх композитів з

покращеними фізико-механічними, оптичними та іншими властивостями, які

можна застосовувати в різних галузях промисловості, сільського господарства

та медицині.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку та аналізі

літературних джерел, участі в постановці завдань, виборі експериментальних

методик, аналізі та обговоренні отриманих результатів. Авторка приймала

участь у виготовленні полімерних нанокомпозитів, проведенні іонізаційного

опромінення, експериментальних дослідженнях скануючої електронної

мікроскопії, рентгенівської дифракції, механічних властивостей,

фотолюмінесценції, КРС, а також в підготовці матеріалів до конференцій та

написанні наукових статей.

11

Апробація результатів дисертації була здійснена на конференціях:

Нанорозмірні системи будова-властивості-технології НАНСИС-2007, 2013’’;

XVIII международная конференция по физике радиационных явлений и

радиационному материаловедению.-2008; Первая международная конференция

‘’ Наноструктурные материалы Беларусь-Россия-Украина’’.-2008; International

Young Scientists Conference “Optics and High Technology Material Science” (Київ,

2008); 3-rd International conference “Radiation interaction with materialand its use

in technologies 2010” (Kaunas, Lithuania, 2010); X International Conference Physics

and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2009), 9th Biennial

International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters 2009’’; International

Conference for Young Scientists ‘’Low Temperature Physics 2010’’; ‘’Clusters and

Nanostructured Materials CNM-2’’ (Ужгород, Україна, 2009); VІІ Відкрита

українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ,

2010).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи викладені в 20

публікаціях, з яких 8 статей у наукових фахових виданнях, 5 у реферованих

збірниках наукових праць; 7 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти

розділів, висновків та списку використаних джерел (156 найменувань).

Загальний об’єм дисертації становить 168 сторінок, 70 рисунків, 8 таблиць.

ВИСНОВКИ

Показанощовзалежностівіддозипоглинаннявисокоенергетичного

електронногоопроміненняЕеМеВвідбуваєтьсяміжшаровезшиваннята

радіаційнадеградаціябагатостіннихвуглецевихнанотрубокБВНТРозглянуті

механізмивпливуопроміненняпідтверджуютьсяпідвищеннямінтенсивності

дифракційногорефлексуасиметрієюпікупов’язанихз

міжшаровоюкореляцієютасильноюперебудовоюспектрівкомбінаційного

розсіяннясвітлаКРСзменшеннямінтенсивностейісмугзростанням

відношенняізбільшеннямвідноснихінтенсивностейдефектнихсмугбіля

смісмУвипадкуіонногоопроміненняЕтікеВрадіаційні

пошкодженнябагатостіннихвуглецевихнанотрубокзростаютьщо

підтверджуєтьсярізкимзбільшеннямінтенсивностісмугитаїїзначним

уширеннямприякомусмугиімайженерозділяютьсяСмуга

атакож

всісмугивобластідругогопорядкурозсіяннязникають

ВстановленощовзалежностівідконцентраціїБВНТта

високоенергетичногоелектронногоопроміненняздозамипоглинанняі

МГрвізотактичномуполіпропіленііППтайогонанокомпозитах

кристалічнафазащовідповідаєαмодифікаціїмоноклінноїструктури

зберігаєтьсяВодночассуттєвозмінюєтьсяступінькристалічностіЗамалого

вмістунанотрубоківагпереважаємеханохімічнеруйнування

кристалічноїструктуриякепризводитьдопадінняступенякристалічностіЗі

зростаннямконцентраціївуглецевихнанотрубокдовагступінь

кристалічностізбільшуєтьсяОпроміненняпризводитьдопадінняступеня

кристалічностівіППінанокомпозитахпривсіхдозахпоглинанняЇї

мінімальнезначенняспостерігаєтьсядлянанокомпозитузвагБВНТта

дозипоглинанняМГрщообумовленонакладаннямпроцесівзародження

кристалічноїфазинацентрахзародкоутворенняякимивиступаютьБВНТта

механохімічноїірадіаційноїдеструкціймакроланцюгіватакожїх

внутрішньомолекулярногозшивання



ВстановленощомікротвердістьіППтайогонанокомпозитівв

неопроміненомустанімайженезмінюєтьсядлявсіхконцентраційБВНТПісля

електронногоопроміненняздозоюпоглинанняМГрмікротвердістьзростає

якдляіППтакійогонанокомпозитівувсьомудіапазоніконцентрацій

вуглецевихнанотрубокзавиняткомнанокомпозитузвагБВНТВказане

зростаннямікротвердостіпояснюєтьсяформуваннямваморфнійобласті

просторовоїсіткимакромолекултанаявністюзшивокміжвуглецевими

нанотрубкамитамакромолекуламиполімерівПадіннямікротвердості

пояснюєтьсяруйнацієюмакромолекулвтомучислівкристалічнихобластях

створеннямдефектіврегулярногопакуваннямакроланцюгів

Показанощовзалежностівідконцентраціїбагатостіннихвуглецевих

нанотрубоктависокоенергетичногоелектронногоопроміненнявіППтайого

нанокомпозитахсуттєвозмінюєтьсяструктуравнутрішньомолекулярних

зв’язківобумовленавиникненнямнезначноїкількостіполієнових

послідовностейрізноїдовжиниЦепідтверджуєтьсяперебудовоюспектрів

рентгенівськоїдифракціїІЧпоглинанняПрицьомуспостерігаєтьсясуттєве

зменшенняінтенсивностісмугІЧпоглинаннябіляісмтаїї

зростаннядлясмугбіляісмпов’язанихзколиваннями

ненасиченихССзв’язківЗамалоговмістунанотрубоківаг

відбуваєтьсяпошкодженняС–Сзв’язківщовикликаєзменшення

інтенсивностейлініїКРСбілясматакожзростанняінтенсивностісмуг

біляісмІззбільшеннямконцентраціїнанотрубокдовагБВНТ

внанокомпозитахіППзростаєчислополієновихпослідовностейізбільшими

довжинамипрощосвідчитьрозширеннясмугиКРСбілясмта

перебудоваспектрівфотолюмінесценціїФЛЗпідвищеннямконцентрації

нанотрубоквнанокомпозитахіППспостерігаєтьсязростанняінтенсивності

смугиФЛтаїїзміщеннявбікбільшихдовжинхвильщовказуєназростання

кількостіспряженихпослідовностейбільшихрозмірівврезультатіперебудови

зв’язківвмакроланцюгахобумовленоїмеханохімічноюдеструкцієюПри



радіаційномуопроміненніздозоюпоглинанняМГрспектрФЛне

змінюєтьсяоскількидеградаціямакроланцюгівнезначна

ПоказанощоорторомбічнаструктуравполівінілхлоридіПВХзберігається

длявсіхнанокомпозитівзконцентраціямиівагБВНТтау

випадкуелектронногоопроміненняздозоюпоглинанняМГрВодночас

відбуваєтьсязмінаізотактичноїісиндіотактичноїпросторовихконформацій

макроланцюгівтаступенякристалічностіДоляізотактичноїконформації

виявляєтьсянайбільшоюдлянанокомпозитузвагБВНТідосягає

ПісляелектронногоопроміненняздозоюпоглинанняМГрзалежність

відносноговмістукристалітівзізотактичноюконформацієюПВХзберігається

Ступінькристалічностідлянанокомпозитівзівагмайжевдвічі

зростаєазізбільшеннямвмістуБВНТдоівагтаопроміненніздозою

поглинанняМГррізкопадаєщообумовленодеструкціюмакромолекулв

областяхкристалічноїфазиРазомзтимзависокоговмістунанотрубокі

вагруйнуваннякристалічноїфазивідбуваєтьсяякрезультатнакладання

двохмеханізмівдеструкціїмакроланцюгівівнутрішньомолекулярного

зшивання

ВстановленощоконцентраційнізалежностімодуляЮнгатамікротвердості

ПВХтайогонанокомпозитівзБВНТєподібнимиМодульЮнгазростаєза

меншоговмістунанотрубоківагтаспадаєдлявеликих

концентраційБВНТвагщоєрезультатомформуванняв

нанокомпозитахструктуризрізнимзначеннямступенякристалічностіПри

опроміненніздозоюпоглинанняМГрмодульЮнгазменшуєтьсяна

амікротвердістьзростаєнаПоведінкамікротвердостіпояснюється

відмінностямимеханохімічноїдеструкціїмакроланцюгівваморфнійфазіза

різноговмістуБВНТ

Показанощоврезультатімеханохімічноїдеструкціїтависокоенергетичного

електронногоопроміненнявПВХтайогонанокомпозитахзБВНТвідбувається

складнаперебудоваполієновихпослідовностейЦіпослідовностіпризводятьдо

виникненнярезонансногоКРСзінтенсивнимисмугамиколиваньС–Сνта



ССνзв’язківїхобертонівтаскладенихмодРазомзтимсуттєво

змінюютьсяположеннятаінтенсивностіколивнихсмугщовідносятьсядо

карбонільнихгруп–СОЗізбільшеннямвмістуБВНТвідбуваєтьсязміна

наборуполієновихпослідовностейвнаслідокмеханохімічноїдеструкціїяка

найбільшепроявляєтьсядлянанокомпозитузвагвуглецевих

нанотрубокПриконцентраціяхнанотрубоківагпроцеси

механохімічноїдеструкціїпродовжуютьсящопідтверджуєтьсязменшенням

інтенсивностірезонансногоКРСтавиникненнямсмугвалентнихколивань

групСНПриелектронномуопроміненніздозоюпоглинанняМГросновні

смугирезонансногоКРСзберігаютьсяалеспостерігаєтьсязменшенняйого

інтенсивностіувсьомудіапазонічастотіпоявадодатковихсмугщосвідчить

прорадіаційніпошкодженняС–СіССзв’язківвполіспряженихсистемах

якієнайбільшпомітнимивнанокомпозитахзівагБВНТДовжини

полієновихпослідовностейпереважновідповідаютьі

Встановленощополієновіпослідовностіпризводятьдовиникненняширокої

смугифотолюмінесценціївПВХтайогонанокомпозитахзБВНТПри

збільшенніїхвмістудовагвказанасмугаФЛзміщуєтьсявдовгохвильову

областьщовказуєназначнуперебудовуполієновихпослідовностейдоπспряженихсистемзбільшимидовжинамивнаслідокдодатковоїмеханохімічної

деструкціїПВХнанотрубкамиВнанокомпозитахПВХзрізнимвмістомБВНТ

спостерігаєтьсясуттєвегасінняфотолюмінесценціїякеємаксимальнимдля

нанокомпозитуПВХзвагБВНТіпояснюєтьсяспряженнямполімерних

макроланцюгівзнанотрубкамиПривисокихконцентраціяхБВНТта

ваггасінняФЛзменшуєтьсяУвипадкувисокоенергетичногоелектронного

опроміненняздозоюпоглинанняМГрінтегральнаінтенсивністьсмугиФЛ

вПВХрізкозростаєазнаповненнямПВХнанотрубкамивідбувається

зміщенняіасиметріясмугФЛатакожвиникаєїхзначнегасінняНайбільше

гасінняспостерігаєтьсядлянанокомпозитузвагБВНТієнаслідком

накладаннямеханохімічноїірадіаційноїдеструкціїполівініленіватакож

взаємногоспряженнякомпонентнанокомпозитів