

Литература

1. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н., Даценко В.В. Изучение фазообразования на меди в аммиачных растворах // Электрохимия, 1990. — Т. 26. — Вып.2. — С. 165.–170.
2. Хоботова Э.Б. Влияние режима потенциодинамического сканирования на пассивацию меди // Журн. прикл. химии, 1992. — Т. 65. — Вып.8. — С. 1761.–1768.
3. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Электрохимическое поведение меди в растворах хлорида меди (II) // Укр. хим. журнал, 1996. — Т. 62. — № 10. — С. 107–112.
4. Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И. Электрохимическое и химическое пассивирование поверхности меди в медноаммиачных растворах // Журн. прикл. химии, 2000. — Т. 73. — Вып. 11. — С. 1843–1849.
5. Ord J.L., Desmet D.J., Huang Z.Q. An ellipsometric study of the anodic oxidation of copper in pH 12 sodium carbonate // J. Electrochem. Soc., 1987. — Vol. 134. — № 4. — P. 826–832.
6. Кучеренко В.И., Сигал Л.Н., Флеров В.Н. О механизме травления меди в растворах хлорного железа // Электрохимия, 1970. — Т. 6. — № 11. — С. 1694–1698.
7. Исследование импеданса медного электрода в растворах хлорной меди / В.В.Исаев, Ю.А. Шмелев, В.И. Кучеренко и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977. — Т. 20. — № 8. — С. 1247–1249.
8. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. — М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. — 464 с.
9. Фотоэлектрохимические свойства электрода медь/ оксиды меди при импульсном возбуждении / А.В. Городыский, В.С. Кублановский, Г.Я. Колбасов и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б, 1989. — № 1. — С. 35–38.
10. Герурикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. — М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1960. — 564 с.
11. Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых материалах. — М.: Наука, 1987. — 158 с.
12. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. — М.: Metallurgia, 1974. — 280 с.
13. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В. Влияние проводимости оксидов меди на их электровосстановление в апротонных электролитах // Укр. хим. журнал, 1990. — Т. 56. — № 8. — С. 841–843.
14. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в металлах. — М.: Metallurgizdat, 1962. — 252 с.
15. Model studies of passive metal electrodes / T. Hurlen, C. Simon, W. Wilhelmsen and al. // Electrochim. Acta., 1989. — Vol. 34. — № 4. — P. 519–524.
16. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с.

*О Егорова Л. М. , Ларин В. И. , Хоботова Э. Б. , Даценко В. В. ,
Добряня М. А. , Красноперова А. П., 2008*

УДК 678.05+543.48

Мишуров Д.А., Авраменко В.Л. (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

В работе абсорбционным и люминесцентным методами исследовано проявление водородной связи в растворах поливинилового спирта в зависимости от состава растворителя. Проявление водородной связи оценивали по величине стоковского сдвига. Минимум значения стоковского

сдвига приходится на растворы, в которых мольное соотношение растворителей диметилсульфоксид (ДМСО)-вода 1:2.

Введение. Основные принципы спектроскопии межмолекулярных взаимодействий были сформулированы в работах [1–2]. На основании модели Онзагера была построена теория, описывающая сдвиги электронных спектров поглощения и люминесценции, обусловленные взаимодействием молекул растворенного вещества со средой. Распространение вышеуказанной теории на случай растворов полимеров в полярных растворителях позволяет определить влияние специфических взаимодействий в этих растворах [1].

Целью работы является изучение влияния полярного смешанного растворителя на образование водородных связей в растворах полярного полимера — поливинилового спирта.

Анализ влияния водородной связи в области электронной спектроскопии требует учета принципа Франка-Кондона. Одним из основных экспериментальных критериев, свидетельствующих о проявления водородной связи и вытекающих из принципа Франка-Кондона, служит резкое возрастание стоксовского сдвига спектра флуоресценции по отношению к спектру поглощения.

Методика эксперимента. Электронные спектры поглощения в области 200–500 нм снимали с помощью спектрофотометра Hitachi U3210. Источником света служила дейтериевая лампа мощностью 50 Вт.

Спектры люминесценции в области 300–900 нм получали с помощью флуоресцентного спектрофотометра Hitachi F4010. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт.

Приготовление пленок. Концентрированные растворы поливинилового спирта (ПВС) марки 16/1 в смешанном растворителе диметилсульфоксид (ДМСО)-вода готовили на водяной бане при температуре 85–90°C, при постоянном перемешивании. Пленки готовили поливом приготовленных растворов на стеклянные подложки с последующей сушкой при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Кривые спектров поглощения в ближней ультрафиолетовой области для поливинилового спирта (ПВС) имеют практически одинаковый крутой спуск [3], по которому была оценена граница собственного поглощения полимера. Для образцов толщиной 1 мкм она регистрируется при значении волнового числа 168 нм. На краю фундаментального поглощения проявляются несколько перекрывающихся полос малой интенсивности. Известно,

что в этом спектральном диапазоне поглощение обусловлено присутствием в полимере функциональных групп (карбонильных, карбоксильных, ацетатных и др.) [4–6].

Анализ полученных электронных спектров поглощения концентрированных растворов поливинилового спирта в смешанном растворителе ДМСО-вода, при различном соотношении соразтворителей (рис.1) показывает, что кривые спектров поглощения имеют такую же геометрическую форму, как и спектры исходного полимера, но смещены в

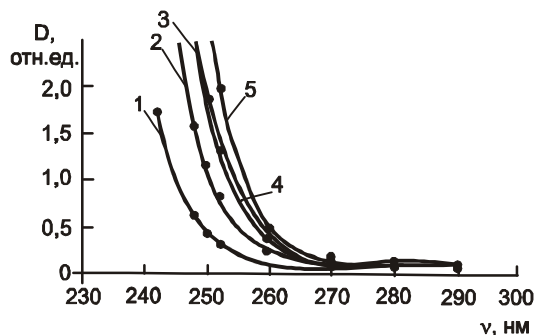


Рис.1. Спектры поглощения растворов ПВС в смешанном растворителе ДМСО-вода при соотношении соразтворителей: 1 — 25:75; 2 — 50:50; 3 — 65:35; 4 — 75:25; 5 — 90:10 соответственно

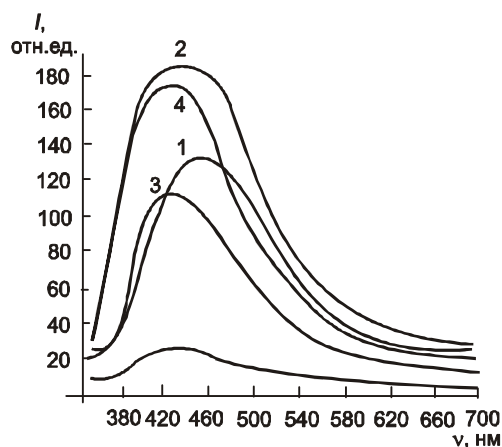


Рис. 2. Спектры флуоресценции концентрированных растворов ПВХ в смешанном растворителе ДМСО–вода при разном соотношении соразтворителей: 1 — 25:75; 2 — 50:50; 3 — 65:35; 4 — 75:25; 5. 90:10

Результаты исследования люминесцентных свойств показали (рис.2), что при комнатной температуре наблюдается свечение пленок, полученных из исследуемых концентрированных растворов поливинилового спирта в области 340–550 нм.

Спектральные положения максимумов спектров люминесценции приведены в табл.1.

Таблица 1. Положения максимумов полос поглощения и люминесценции растворов ПВХ

№ п/п	Количество ДМСО в растворителе, % об.	Граница поглощения ПВХ, нм	Максимум спектров флуоресценции растворов, нм	Стоксовский сдвиг, нм
1	25	168	460	292
2	50	168	440	272
3	65	168	420	252
4	75	168	425	257
5	90	168	430	263

Выводы. Анализ спектров поглощения в ближней ультрафиолетовой области позволяет сделать вывод о том, что в исследуемых концентрированных растворах ПВХ в сдвигах максимумов границ спектров поглощения участвуют одни и те же функциональные группы полимера, количество которых меняется в зависимости от состава смешанного растворителя.

Анализ исследуемых электронных спектров показывает, что наименьшее значение стоксовского сдвига спектра флуоресценции по отношению к спектру поглощения в исследуемых концентрированных растворах поливинилового спирта приходится на растворы, в которых мольное соотношение между компонентами смешанного растворителя ДМСО–вода составляет 1:2, при котором происходит максимальное пространственное блокирование гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей.

сторону больших значений волнового числа, что объясняется границами поглощения растворителя.

Математическая обработка полученных спектров привела к выводу, что положения максимумов границ поглощения исследуемых растворов неодинаковы. Это обусловлено различным составом смешанного растворителя в растворах поливинилового спирта, приводящим к смещению максимумов границ поглощения. По этому, по нашему мнению, значение стоксовского сдвига целесообразно оценивать по отношению к границе собственного поглощения поливинилового спирта.

Литература

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. — Л.: Наука, 1972. — 264 с.
2. Сольватохромия: проблемы и методы. /Под ред. Н.Г.Бахшиева. — Л.: ЛГУ, 1989. — 319 с.
3. The electronic absorption spectra of poly(vinyl alcohol)/ P.A. Babin, A.V. Gavrilov, L.A. Trofimova // Polym. Sci. Part. B, 2002. — V. 44. — № 3. — P. 57–60.
4. Липатов Ю.С. и др. Справочник по химии полимеров. — Киев: Наук. думка, 1971. — 536 с.
5. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.
6. Сперанская Т.А., Тарутина Л.И. Оптические свойства полимеров. — Л.: Химия, 1976. — 136 с.

Обишуров Д.А., Авраменко В.Л., 2008

УДК 546.192

Погибко В.М., Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Сидак И.Л. (Государственное Учреждение Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАНУ), **Константинова Т.Е., Волкова Г.К., Горох А.В.**, (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ), **Ищук В.М., Вовк Е.Г.** (Институт монокристаллов НАНУ)

ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ ПАВ НА МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $TiO_2 \cdot nH_2O - TiO_2$

Экспериментально установлено, что в результате хемосорбции ПАВ на поверхности частиц метатитановой кислоты происходит ингибирование процесса кристаллизации нанопорошков диоксида титана при термическом синтезе. В результате чего спектры тепловых эффектов сдвигаются относительно друг друга, что позволяет решить задачу «разделения спектров» тепловых эффектов.

В конденсированных системах наноразмерные кристаллы различных аллотропных модификаций диоксида титана получают двумя основными методами — гидротермальным синтезом и гидролитическим осаждением с последующей термообработкой [1–4]. И в том, и в другом случае процесс синтеза состоит из трех основных стадий:

- образование гидроксидной системы в результате обменной реакции;
- дегидратация и полимеризация гидроксидной системы;
- нуклеация и рост частиц кристаллических фаз;

Главное отличие гидротермального синтеза заключается в том, что все три основные стадии протекают одновременно в более жестких условиях и в зависимости от значений физико-химических параметров образуются различные кристаллические фазы TiO_2 — брукит, анатаз, рутил [1]. Цель наших исследований заключается в детальном изучении механизмов реакций дегидратации и фазовых переходов, протекающих при формировании наномасштабных кристаллических порошков диоксида титана. С нашей точки зрения наиболее приемлемым для проводимых исследований является способ гидролитического осаждения, поскольку он позволяет детально изучить основные стадии процесса. Показано [7], что на свойства образующихся при химическом осаждении гидроксидных систем существенно-значимое влияние оказывает химическая природа аниона исходной соли, в нашем случае титана.