

4. Su T., Hari P., Ahn E., Taylor P. C., Kuhns P. L., Moulton W. G., Sullivan N. S. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Art. no. 085203.
5. Корнева И. П., Синявский Н. Я., Ostafin M., Nogaj B. Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 9. С. 1120–1122.

#### REFERENCES

1. Bordovsky G. A. Marchenko A. V. Identifikaciya U<sup>-</sup>centrov v kristallicheskih i stekloobraznykh poluprovodnikakh i polumetallakh metodom Mossbauerovskoi spektroskopii. Spb.: Nauka, 2010. 290 s.
2. Seregin P. P. Fizicheskie osnovy Mossbauerovskoi spektroskopii. Spb.: SPbGPU, 2002. 169 s.
3. Elektronnye yavleniya v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh. Spb.: Nauka, 1966. 486 s.
4. Su T., Hari P., Ahn E., Taylor P. C., Kuhns P. L., Moulton W. G., Sullivan N. S. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Art. no. 085203.
5. Korneva I. P., Sinyavskii N. Ya., Ostafin M., Nogaj B. Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2006. Т. 40. Вып. 9. С. 1120–1122.

*Ю. А. Гороховатский, А. А. Гулякова*

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-02-01065-а)

*Приведены результаты исследования процессов релаксации заряда в пленках ударопрочного полистирола (УПС) без наполнителя и с добавлением диоксида титана (модификация рутил) при помощи методов, таких как: измерение токов термостимулированной деполаризации (ТСД), диэлектрическая релаксационная спектроскопия (ДРС), динамический механический анализ (ДМА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Диэлектрический спектр и спектр токов ТСД в исследуемых образцах обнаруживают два релаксационных процесса. Наличие низкотемпературного релаксационного процесса характерно для всех образцов и может быть соотнесено с переходом стекло–резина в УПС (что подтверждено данными ДСК и ДМА). Внедрение рутила в качестве наполнителя не влияет на температурное положение этого релаксационного пика. Высокотемпературный релаксационный переход обнаружен только для композитных пленок, величина пика токов ТСД и диэлектрических потерь растет с увеличением объемной концентрации наполнителя в образцах. Появление этого пика может быть связано с процессом формирования «квазидиполей» на границе раздела сред полимер–наполнитель. Для этого процесса были определены значения наиболее вероятной энергии активации и эффективного частотного фактора при помощи метода регуляризирующих алгоритмов Тихонова:  $W = 1,1$  эВ,  $\omega = 10^{11}$  с<sup>-1</sup>.*

**Ключевые слова:** ударопрочный полистирол, диэлектрическая спектроскопия, механическая релаксация.

*Yu. Gorokhovatskiy, A. Gulyakova*

### THE INVESTIGATION OF CHARGE RELAXATION IN HIGH-IMPACT POLYSTYRENE FILMS WITH TiO<sub>2</sub> INCLUSIONS

*The charge relaxation processes in pure high-impact polystyrene films (HIPS) and HIPS filled with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) inclusions of rutile modification are investigated by means of the combination of dynamic-mechanical and dielectric methods: thermally stimulated depolarization current (TSDC) measurements, dielectric relaxation spectroscopy (DRS), dynamic mechani-*

*cal analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC). The TSDC and the dielectric spectra show two well separated relaxation regions. The lower-temperature process appears in all films and can be attributed to the glass transition in HIPS as proved by DSC and DMA measurements. It is not influenced by addition of TiO<sub>2</sub>. The higher-temperature process is observed only for composite films, and the magnitudes of the corresponding TSDC or dielectric loss-factor peaks increase with increasing filler content. It is assumed to be related to charge migration at the polymer-filler interface due to the Maxwell-Wagner effect. For this process the values of most probable activation energy and effective frequency factor of EAD were determined using Tikhonov regularization method:  $W = 1,1 \text{ eV}$ ,  $\omega = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .*

**Keywords:** high-impact polystyrene, dielectric spectroscopy, mechanical relaxation.

В последние годы все больший интерес проявляется к созданию упаковочных материалов, позволяющих увеличить срок хранения продуктов питания и сохранить их качество длительное время, подавляя развитие микроорганизмов. Такими свойствами обладают, например, «активные» упаковочные материалы, созданные на основе электретирированных композитных полимерных пленок. Ударопрочный полистирол является одним из самых распространенных упаковочных материалов. В связи с этим актуальным представляется исследование его электрофизических свойств и, в частности, процессов релаксации заряда с помощью комплекса взаимодополняющих методов: диэлектрической, термоактивационной, механической спектроскопии и калориметрического анализа (дифференциальной сканирующей калориметрии) [2–5; 9–11; 17].

В работе исследовались пленки ударопрочного полистирола (УПС) с 0, 2, 4, 6 и 8%-ным содержанием диоксида титана (TiO<sub>2</sub>, модификация рутил), средний размер частиц наполнителя 0,1–0,8 мкм. Образцы толщиной  $400 \pm 50$  мкм представляли собой структуру металл-диэлектрик-металл с напыленными с обеих сторон алюминиевыми электродами (диаметр электродов 12 мм).

Измерение тока термостимулированной деполяризации (ТСД) проводилось в режиме короткого замыкания при помощи чувствительного электрометра Keithley 6517. Образцы поляризовались при приложении электрического поля ( $E_n = 1 \text{ МВ/м}$ ) в течение 10 минут при температуре поляризации  $T_n = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ , превышающей температуру стеклования, характерную для исследуемых образцов. Охлаждение образцов до  $T_0$ , соответствующей комнатной температуре, проводилось в присутствии электрического поля со скоростью  $\beta_1 = 5 \text{ К/мин}$ . Последующее измерение тока деполяризации проводилось в режиме линейного нагрева образца со скоростью  $\beta = 1 \div 3 \text{ К/мин}$  при отсутствии внешнего электрического поля. Процедура измерения тока ТСД представлена графически на рис. 1.

Диэлектрический спектр был получен в температурном диапазоне 20–180 °C и в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц на оборудовании Novocontrol Alpha high-resolution dielectric analyzer и Novocontrol QUATRO cryosystem (шаг измерения по температуре 5 К).

Температура стеклования исследуемых образцов была определена при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) со скоростью нагревания и охлаждения 20 К/мин на оборудовании Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA.

Исследование механической релаксации (деформация растяжения) проводилось на частоте 1 Гц со скоростью нагрева 1 К/мин в температурном диапазоне 20–160 °C на установке Perkin Elmer Dynamic Mechanical Analyzer (DMA 8000).

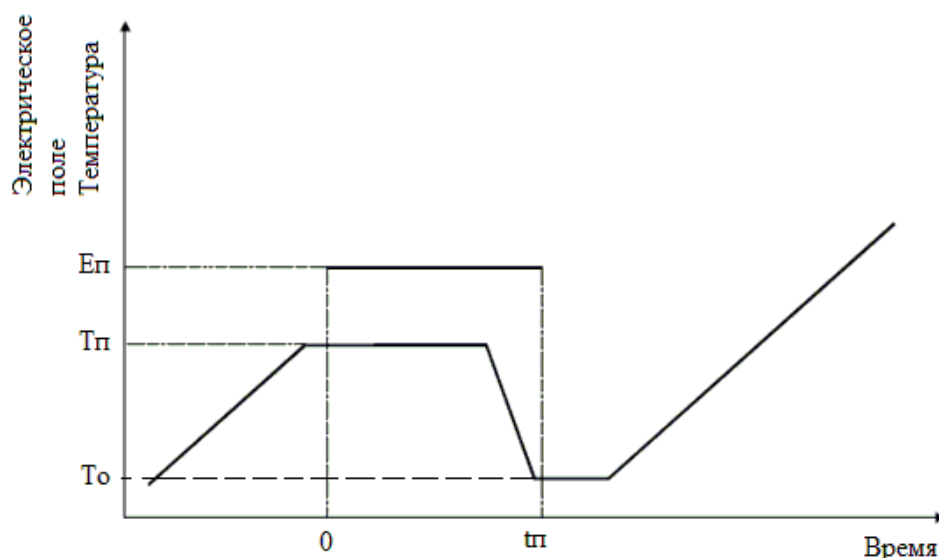


Рис. 1. Процедура измерения тока термостимулированной деполяризации ( $E_p$  — приложенное электрическое поле;  $T_p$  — температура поляризации;  $t_p$  — время поляризации;  $T_o$  — комнатная температура)

На рис. 2 представлены кривые ТСД для пленок чистого УПС и с добавлением рутила. Измеренный ток деполяризации направлен в сторону, противоположную направлению поляризующего напряжения.

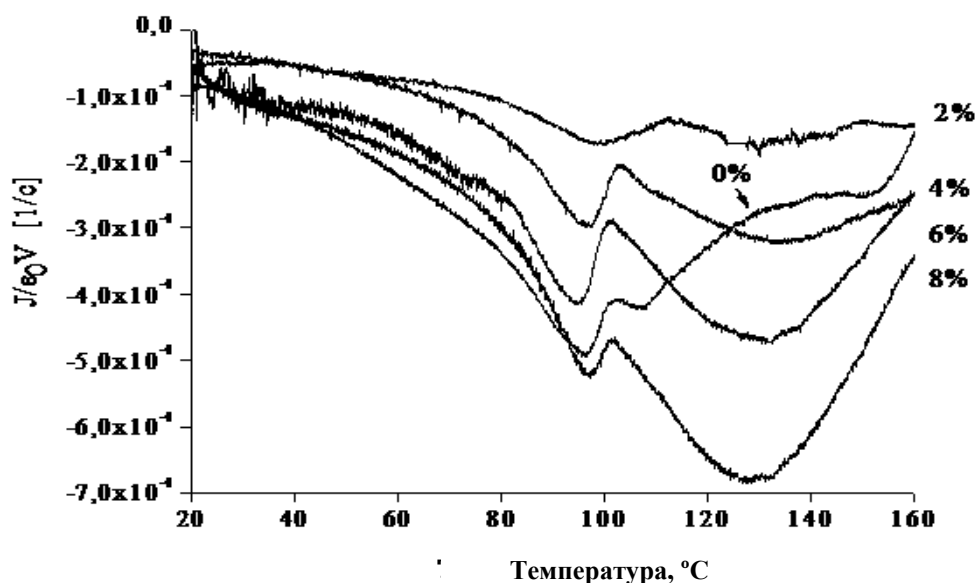


Рис. 2. Спектр токов ТСД для образцов чистого УПС и УПС с различным объемным процентным содержанием  $TiO_2$  ( $E_p = 1$  МВ/м,  $T_p = 110$  °С,  $t_p = 10$  мин, скорость нагрева  $\beta = 3$  К/мин)

В исходных образцах (без наполнителя) наблюдается один четко выраженный релаксационный процесс при температуре порядка 100 °С. В композитных образцах с различным объемным содержанием  $TiO_2$  на спектре ТСД появляется второй высокотемпературный пик (при температуре порядка 140 °С). Положение низкотемпературного пика соответ-

ствуует температуре стеклования ( $T_c = 97^\circ\text{C}$ ), установленной для УПС в литературе [10; 13–15; 17]. Эти результаты были подтверждены в нашей работе при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии (полученные значения температуры стеклования для исследуемых образцов находятся в пределах  $97,1$  и  $99,4^\circ\text{C}$  и приведены в таблице 1).

Таблица 1

Температура стеклования, определенная для образцов УПС с добавлением различной объемной концентрации  $\text{TiO}_2$

Объемное содержание наполнителя, %	Температура стеклования, $\pm 0,2^\circ\text{C}$
0	98,7
2	97,1
4	99,0
6	99,4
8	97,9

Температура стеклования, определенная для образцов чистого УПС и с добавлением рутила, практически не изменяется при увеличении концентрации наполнителя.

Результаты механических измерений на частоте 1 Гц (рис. 3) также выявляют процесс, соответствующий релаксационному переходу стекло–резина.

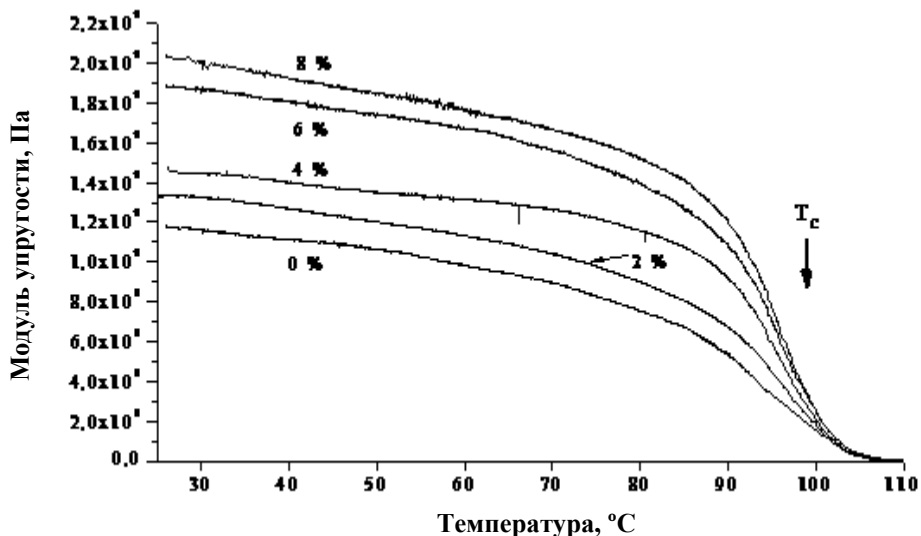


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости исходных и композитных пленок УПС

При температуре порядка  $98^\circ\text{C}$  наблюдается резкое падение модуля упругости, что говорит о процессе перехода вещества в стеклообразное состояние. Видно, что увеличение содержания наполнителя в образце ведет к увеличению модуля упругости, то есть к улучшению механических свойств материала. Этот результат согласуется с литературными данными [13;16].

Практически линейная зависимость между величиной второго (высокотемпературного) пика на спектре токов ТСД и объемным содержанием наполнителя в образце (рис.4) позволяет предположить, что его появление связано с «макродиполями», возникающими в электрическом поле на частицах наполнителя. Разделение зарядов происходит на границе

раздела фаз УПС-рутил и вызывает появление поляризации (эффект Максвелла-Вагнера) [4; 16;18].

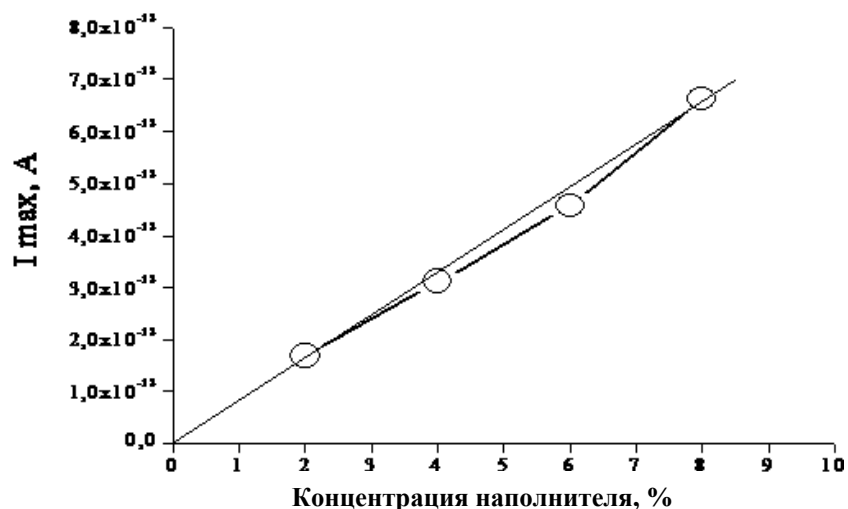


Рис. 4. Зависимость величины высокотемпературного пика тока ТСД от процентного содержания наполнителя в пленках УПС

На рис. 5 приведены токи ТСД для образцов УПС с добавлением 6 об.%  $TiO_2$ , полученные для двух различных скоростей нагрева ( $\beta_1 = 1$  К/мин,  $\beta_2 = 2$  К/мин).

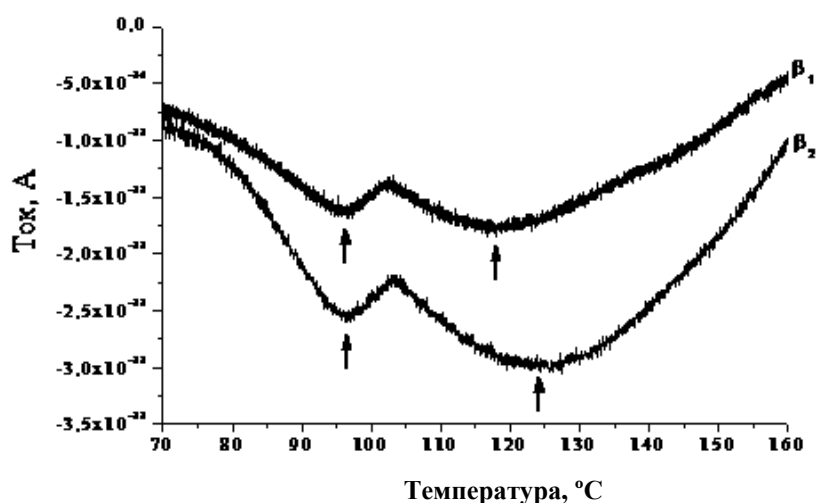


Рис. 5. Спектр токов ТСД в образцах УПС с добавлением 6%  $TiO_2$  при двух скоростях нагрева:  $\beta_1 = 1$  К/мин,  $\beta_2 = 2$  К/мин

Из спектра токов ТСД видно (см. рис. 5), что положение первого (низкотемпературного) пика не зависит от скорости нагревания, а положение второго пика, напротив, сдвигается в область более высоких температур при увеличении скорости нагревания. Этот результат подтверждает версию о том, что первый (низкотемпературный) пик связан с релаксационным переходом стекло–резина, а второй (высокотемпературный) — описывается закономерностями термоактивационных процессов. Данные ТСД для второго пика были обработаны численными методами на основе регуляризирующих алгоритмов Тихонова [4; 8; 12].

На рисунке 6 приведены восстановленные версии энергетического распределения релаксационных процессов, ответственных за высокотемпературный пик тока ТСД для разных предполагаемых значений эффективного частотного фактора. Сопоставление версий функций распределения позволило определить правильное значение эффективного частотного фактора исследуемого релаксационного процесса ( $\omega=10^{11}\text{c}^{-1}$ ) \* и соответственно значение энергии активации  $W=1,10 \pm 0,03$  эВ.

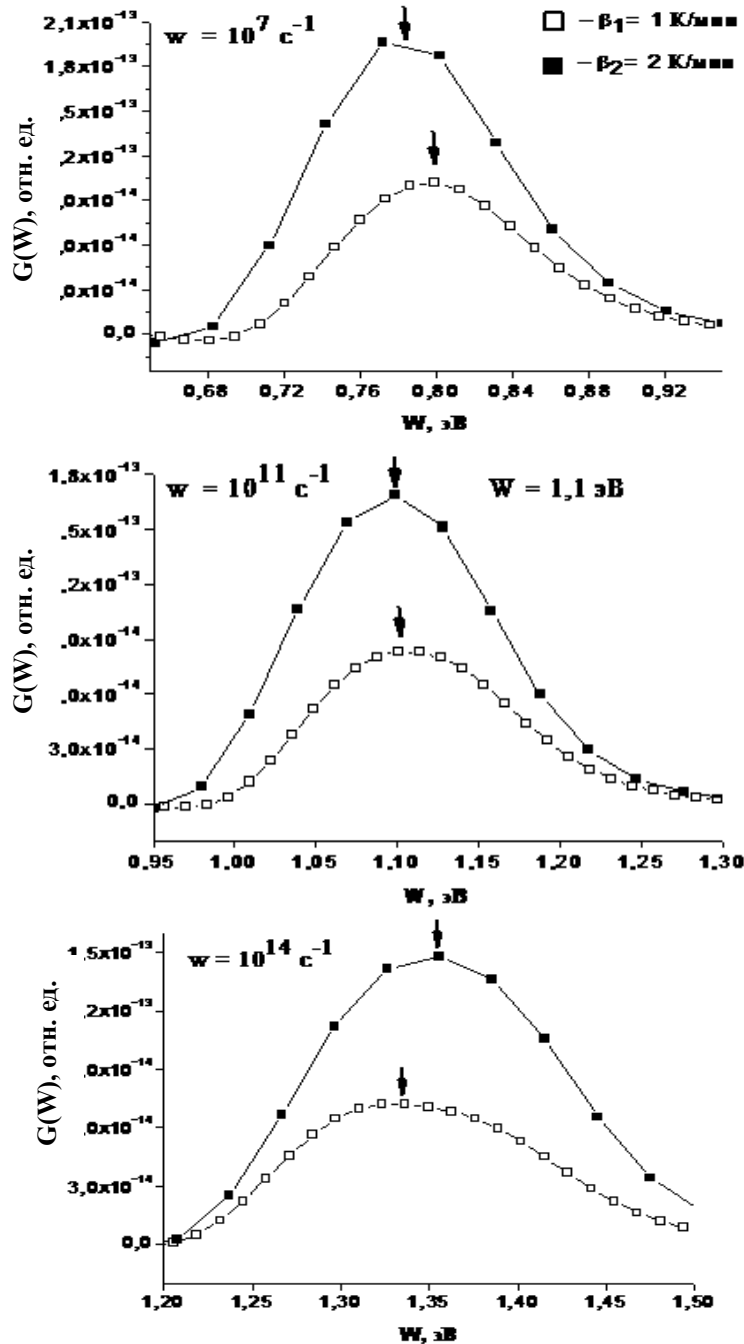


Рис. 6. Версии распределения релаксационных процессов по энергиям при различных значениях частотного фактора, восстановленные по кривым ТСД для пленок УПС с добавлением 6%  $\text{TiO}_2$  (Высокотемпературный пик, скорость нагрева:  $\beta_1 = 1$  К/мин,  $\beta_2 = 2$  К/мин)

Данные токов ТСД хорошо согласуются с результатами, полученными методом диэлектрической спектроскопии. На рис. 7 приведена температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для образцов чистого УПС и с добавлением  $\text{TiO}_2$ , полученная на частоте 1 кГц.

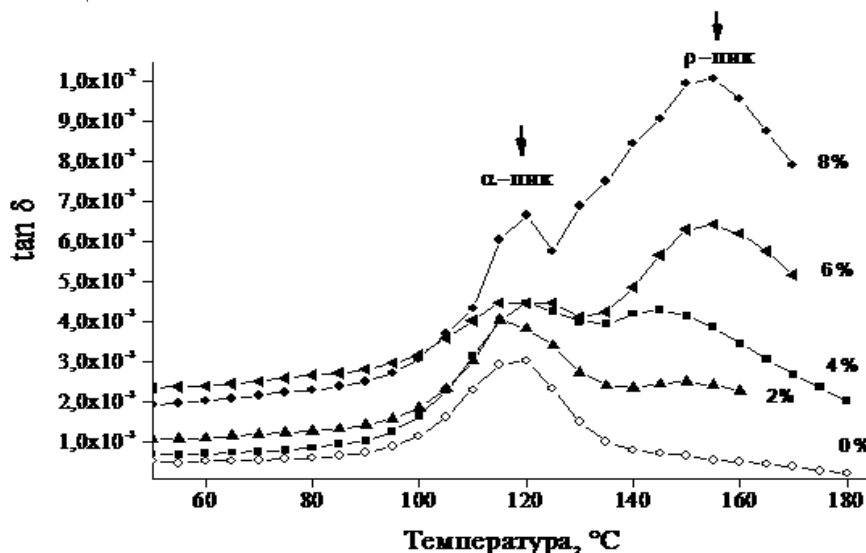


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1 кГц для образцов чистого УПС и с различным объемным процентным содержанием рутила

Низкотемпературный процесс ( $\alpha$ -релаксация) при температуре порядка  $120^\circ\text{C}$  присутствует во всех исследуемых образцах и представляет собой процесс возникновения микроброуновского движения сегментов полимерной цепи при температуре стеклования [1; 6]. Высокотемпературная релаксация ( $\rho$ -пик) возникает при температуре порядка  $150^\circ\text{C}$  и характерна только для композитных образцов. Величина  $\rho$ -пика потерь также растет с увеличением объемного содержания наполнителя в образцах (рис. 8).

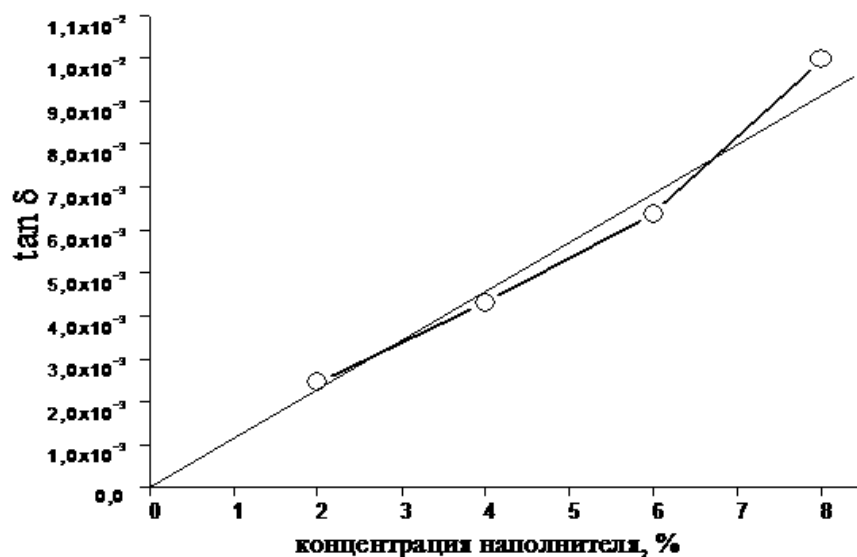


Рис. 8. Зависимость величины высокотемпературного пика  $\tan \delta$  от процентного содержания наполнителя в пленках УПС

Появление второго пика на спектре диэлектрической релаксации также может быть объяснено «квазидипольной» поляризацией с миграцией заряда в районе вкраплений рутила. Небольшое наблюдаемое различие в температурном положении пиков диэлектрических потерь по сравнению с пиками токов ТСД обуславливается тем, что данные, полученные с помощью метода ТСД, относятся к области инфранизких частот, а результаты диэлектрической спектроскопии соответствуют выбранной частоте измерения 1 кГц [16; 18].

### Заключение

Таким образом, установлено, что в полимерных композитных пленках на основе ударопрочного полистирола с включениями диоксида титана проявляются два релаксационных процесса. Низкотемпературный процесс связан с переходом стеклообразное – высокоэластическое состояние, появление же высокотемпературных пиков, отвечающих закономерностям термоактивационных процессов, может быть связано с процессом формирования «квазидиполей» на границе раздела сред полимер — наполнитель. Наиболее вероятное значение энергии активации этого процесса  $W=1,10 \pm 0,03$  эВ, а эффективного частотного фактора  $\omega = 10^{11} \text{с}^{-1}$  (погрешность определения частотного фактора не превышает полдекады) [7].

### ПРИМЕЧАНИЕ

\* Критерием правильного выбора эффективного частотного фактора является совпадение энергетического положения максимумов энергетического распределения, рассчитанного для разных скоростей нагревания.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В.* Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа. 1983.
2. *Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Дебердеев Р. Я.* Активный упаковочный материал для яблок // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 12. С. 163–167.
3. *Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Дебердеев Р. Я., Крыницкая А. Ю., Сотников В. А.* Активная упаковка для масла // Пищевая промышленность. 2005. №7. С. 18–19.
4. *Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991.
5. *Малкин А. Я., Вольфсон С. А., Кулезнев В. Н., Файдель Г. И.* Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975.
6. *Тагер А. А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1968.
7. *Темнов Д. Э.* Механизмы релаксационных процессов в поливинилхлориде: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 1999.
8. *Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
9. *Brown M. E., Gallagher P. K.* Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 5. Elsevier, 2008.
10. *Craver D. and Charles E. Carraher Jr.* Applied Polymer Science 21<sup>st</sup> Century, Elsevier, 2000. P. 94.
11. *Frübing P.* The thermally stimulated depolarization current technique and its relation to dielectric spectroscopy. WinTSC 1.43. Issue 3/2009.
12. *Gorokhovatskiy Yu., Temnov D., Marat-Mendes J. N., Das-Gupta D. K.* Environmental effects on polarization behavior in PET (Polyethylene terephthalate) // J. Appl. Phys. V. 83. Issue 10, 1998.
13. *Goyanes S. N.* Dynamic mechanical behavior of atactic and high-impact polystyrene // Journal of applied polymer science. 2000. V. 75. P. 865–873.
14. *Rieger J.* The glass transition temperature of polystyrene. Results of a round robin test // Journal of thermal analysis. 1996. V. 46. P. 965–972.



15. *Scheirs J., Priddy Duane B.* Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers. Wiley, 2003.
16. *Sessler G. M.* (ed.). Electrets, 3<sup>rd</sup> ed. Vol. 1. Morgan Hill (Laplacian Press), 1998.
17. *Strobl G.* The physics of polymers. Concepts for understanding their structures and behavior. Springer, 2007.
18. *Turnhout J.* Thermally stimulated discharge of polymer electrets. Printed by Krips Repro B. V. Meppel, 1972.

## REFERENCES

1. *Bartenev G. M., Zelenev Ju. V.* Fizika i mehanika polimerov. M.: Vysshaja shkola, 1983.
2. *Galihanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. Ja.* Aktivnyj upakovochnyj material dlja jablok // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2004. № 12. S. 163–167.
3. *Galihanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. Ja., Krynickaja A. Ju., Sotnikov V. A.* Aktivnaja upakovka dlja masla // Pishchevaja promyshlennost'. 2005. № 7. S. 18–19.
4. *Gorohovatskij Ju. A., Bordovskij G. A.* Termoaktivacionnaja tokovaja spektroskopija vysokoomnyh poluprovodnikov i dielektrikov. M.: Nauka, 1991.
5. *Malkin A. Ja., Vol'fson S. A., Kuleznev V. N., Fajdel' G. I.* Polistirol. Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya i pererabotki. M.: Himija, 1975.
6. *Tager A. A.* Fiziko-himija polimerov. M.: Himija, 1968.
7. *Temnov D. Je.* Mehanizmy relaksacionnyh processov v polivinilhloride: Dis. ...kand. fiz.-mat. nauk. SPb., 1999.
8. *Tihonov A. N., Arsenin V. Ja.* Metody resheniya nekorrektnykh zadach. M.: Nauka, 1979.
9. *Brown M. E., Gallagher P. K.* Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 5. Elsevier, 2008.
10. *Craver D. and Charles E. Carraher Jr.* Applied Polymer Science 21st Century, Elsevier, 2000. P. 94.
11. *Frübing P.* The thermally stimulated depolarization current technique and its relation to dielectric spectroscopy. WinTSC 1.43. Issue 3/2009.
12. *Gorokhovatskiy Yu., Temnov D., Marat-Mendes J. N., Das-Gupta D. K.* Environmental effects on polarization behavior in PET (Polyethylene terephthalate) // J. Appl. Phys. V. 83. Issue 10, 1998.
13. *Goyanes S. N.* Dynamic mechanical behavior of atactic and high-impact polystyrene // Journal of applied polymer science. 2000. V. 75. P. 865–873.
14. *Rieger J.* The glass transition temperature of polystyrene. Results of a round robin test // Journal of thermal analysis. V. 46. 1996. P. 965–972.
15. *Scheirs J., Priddy Duane B.* Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers. Wiley, 2003.
16. *Sessler G. M.* (ed.). Electrets, 3<sup>rd</sup> ed. Vol. 1, Morgan Hill (Laplacian Press), 1998.
17. *Strobl G.* The physics of polymers. Concepts for understanding their structures and behavior. Springer, 2007
18. *Turnhout J.* Thermally stimulated discharge of polymer electrets. Printed by Krips Repro B. V. Meppel, 1972.

**Б. А. Тазенков, Л. Б. Анискина, Е. А. Карулина, О. В. Чистякова**

## РЕФРАКЦИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-02-01065-А

*Авторами предложена методика определения плотности и степени кристалличности полимерных пленок — как чистых, так и композитных (с различными нанодисперсными наполнителями), по показателю преломления пленок, который определяется с помощью рефрактометра Аббе. В основе методики — соотношение Лорентц-Лоренца.*

**Ключевые слова:** полимерные электреты, рефракция.