

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 reshenija 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.

USING REFRACTION TO STUDY ELECTRETS IN POLYMER PHYSICS

*The article presents a refractive index-based method for determining the density and crystallization degree of pure polymer films as well as polymer composite films (containing dispersed nanoparticles). The refractive index is measured with an Abbe refractometer. The method is based on the Lorentz–Lorenz formula.*

**Keywords:** polymer electrets, refraction.

При изучении электретных свойств полимеров важно знать плотность и степень кристалличности материала. Определить эти параметры для полимерных материалов можно с использованием соотношения Лорентц–Лоренца. Рассмотрим расчет плотности и степени кристалличности полимерных электретов.

Из электростатики диэлектриков имеем следующие соотношения [3]:

$$\begin{aligned}
 D &= \varepsilon_0 E + P = \varepsilon \varepsilon_0 E \\
 P &= \sum p_i = \varepsilon_0 \chi E = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 E, \\
 p_i &= e x_i = \beta \varepsilon_0 E, \\
 \chi &= N \beta. \quad \varepsilon = 1 + \chi.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Здесь:  $D$  — электрическое смещение, Кл/м<sup>2</sup>;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — диэлектрическая постоянная вакуума;  $E = U/z$ , В/м — средняя напряженность электрического поля в полимерной пленке;  $U$  — разность потенциалов на электретной пленке, В;  $z$  — толщина электретной пленки;  $P$  — поляризация диэлектрика, Кл/м<sup>2</sup>;  $p$ , м<sup>3</sup> — дипольный момент молекулы;  $\beta$  — поляризуемость молекулы;  $e$  — заряд электрона, Кл;  $x_i$  — смещение электрона в атоме в электрическом поле, м;  $\chi$  — диэлектрическая восприимчивость;  $N$  — концентрация молекул;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды.

Из электростатики диэлектриков мы используем соотношение (1) для поляризации диэлектрика  $P$  в электрическом поле  $E$ , а также связь относительной диэлектрической проницаемости и относительного показателя преломления  $\varepsilon = n^2$ , справедливую, согласно теории Максвелла, для неполярного диэлектрика.

Согласно Клаузиусу и Мосотти, однако, дипольный момент атома в электрическом поле возникает под действием полного электрического поля в диэлектрике, учитывающего поляризацию диэлектрика в поле световой волны, в так называемом локальном поле:

$$E_{\text{лок}} = E + \frac{1}{3} \frac{P}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E.$$

В этом случае  $P = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 E = N \beta \varepsilon_0 E_{\text{лок}} = N \beta \varepsilon_0 \frac{\varepsilon + 2}{3} E$ . Отсюда получаем соотношение Клаузиуса–Мосотти, широко используемое в физике диэлектриков

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N \beta}{3}.$$

Аналогичное соотношение применительно к оптическим свойствам диэлектриков было получено Г. А. Лорентцом и Л. Лоренцом:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N \beta}{3}. \tag{3}$$

Выражение (3) преобразуем следующим образом:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{N} = \frac{\beta}{3} \quad \text{или} \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m_0}{\rho} = \frac{\beta}{3}, \quad (4)$$

где  $m_0$  — масса одного атома;  $\rho$  — плотность вещества. Умножив это выражение на число Авогадро  $N_A$ , получим

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{\beta \cdot N_A}{3} = R,$$

где  $R$  — молярная рефракция, которая отличается от молекулярной рефракции, определяемой формулой (4). Экспериментально установлено, что молярная рефракция является аддитивной величиной атомных рефракций.

Поляризуемость  $\beta$  находим из классической теории электронной дисперсии, дополненной квантовой теорией дисперсии [2]:

$$\beta = \frac{e^2 \cdot f}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)},$$

где  $f$  — «оптическая сила»;  $\omega_0$  — собственная частота колебаний электрона в атоме;  $\omega$  — частота, на которой проводится измерение показателя преломления на рефрактометре Аббе (соответствует желтой линии натрия).

В качестве примера применения теории можно привести способ определения плотности  $\rho$ , г/см<sup>3</sup> и степени кристалличности  $\eta_{кр}$ , % масс полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) по показателю преломления, измеренному на рефрактометре Аббе:

$$\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{R} \quad \text{и} \quad \eta_k = \frac{\rho_{кр} \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_{кр} - \rho_a)},$$

где  $M$  — молярная масса полимера, в г/моль;  $R$  — молярная рефракция, см<sup>3</sup>/моль; молярная масса является табличной величиной. Для ПЭ (СН<sub>2</sub>)  $M = 14,03$  г/моль и  $R = 4,647$ , для ПП (СН<sub>2</sub>СНСН<sub>3</sub>)  $M = 42,09$  г/моль и  $R = 13,941$ .

При вычислении степени кристалличности были использованы следующие значения плотностей кристаллической и аморфной фаз ПЭ и ПП:  $\rho_{кр}$  (ПЭ) = 1,00 г/см<sup>3</sup> — орторомбическая ячейка,  $\rho_a$  (ПЭ, ПП) = 0,8525 г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{кр}$  (ПП) = 0,947 г/см<sup>3</sup> — моноклинная ячейка. Плотность аморфной фазы ПЭ и ПП одинакова.

Плотность, вычисленная по показателю преломления, сравнивалась с плотностью пленки, измеренной классическим методом (изготавливались растворы спирта в воде с плотностью, равной плотности пленки) — см. табл.

Исследуемый материал	Показатель преломления $n$	Плотность, классический метод	Плотность вычисленная	Степень кристалличности
ПЭ	1,520	0,917	0,917	0,514
ПП	1,510	0,903	0,903	0,743

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность точного (три значащих цифры) определения плотности и степени кристалличности полимерных пленок методом рефрактометрии с использованием формулы Лоренц–Лорентца и известных табличных

значений рефракций водорода (1,028) и углерода (2,591) или рефракций связи С—С (1,296) и С—Н (1,676) (таблицы Фогеля) [4, с. 394–397].

С помощью соотношения Лорентц–Лоренца можно определить также плотность и степень кристалличности композитной пленки:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = R_n \frac{\rho_n (1 - \eta)}{\mu_n} + R_n \frac{\rho_n \cdot \eta}{\mu_n},$$

где  $n$  — показатель преломления пленки,  $\rho_n$  — плотность полимера,  $\rho_n$  — плотность наполнителя, г/см<sup>3</sup>;  $R_n$  и  $R_n$  — молярные рефракции полимера и наполнителя, см<sup>3</sup>/моль;  $\mu_n$  и  $\mu_n$  — молярные массы полимера и наполнителя,  $\eta$  — содержание (по массе) наполнителя. Исследовались изотропные пленки полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), изготовленные из расплавленных гранул ПЭВД и ИПП (Россия). Толщины пленок — в пределах 150 — 200 мкм. Измерялись показатель преломления (на рефрактометре Аббе) и плотность (классическим методом [1]) для каждой пленки с точностью до четырех значащих цифр.

Для пленок без наполнителя ( $\eta = 0$ ) молярная рефракция вычислялась с использованием независимо измеренных  $n$  и  $\rho$ :  $R$  (ПЭ) = (4, 6475 ± 0,00005) см<sup>3</sup>/моль и  $R$  (ИПП) = (13, 9425 ± 0,00015) см<sup>3</sup>/моль. Найденные значения согласуются с рефракциями как для атомов водорода Н и углерода С, так и для связей СН в таблицах Фогеля [4, с. 394–397], и, применительно к полимерам, дополняют их.

В качестве наполнителя использовался аэросил А — 300 ( $\eta = 0,02$ ), для которого  $R$  (SiO<sub>2</sub>) = 7,45 см<sup>3</sup>/моль вычислена по известным величинам:  $\mu = 60,06$  г/моль,  $n_D = 1,4586$ ,  $\rho = 2,202$  г/см<sup>3</sup>.

Найденное значение  $R$  (ПЭ) было использовано для определения плотности ПЭ в структуре композита ПЭ с аэросилом. Установлено, что введение аэросила при  $\eta = 0,02$  приводит к повышению плотности ПЭ в составе композита и к существенному повышению стабильности пленочных электретов, изготовленных из композита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бати Х., Принч А. Минералогия для студентов / Пер. с англ. М.: Мир, 2001. 429 с.
2. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 608 с.
3. Савельев И. В. Курс общей физики. Т. 2. М.: Наука, 1970.
4. Справочник химика / Гл. ред. Б. П. Никольский. М.; Л.: ГНТИХЛ, 1962. 2-е изд. Т. 1. 1071.

#### REFERENCES

1. Bati H., Princh A. Mineralogija dlja studentov / Per. s angl. M.: Mir, 2001. 429 s.
2. Blejkmor Dzh. Fizika tverdogo tela / Per. s angl. M.: Mir, 1988. 608 s.
3. Savel'ev I. V. Kurs obvej fiziki. T. 2. M.: Nauka, 1970.
4. Spravochnik himika. / Gl. red. B. P. Nikol'skij. M.; L.: GNTIHL, 1962. 2-e izd. T. 1. 1071 s.