ФИЗИКА

Л. Б. Анискина, Ю. А. Гороховатский, А. А. Гулякова, О. В. Чистякова

ГЛУБОКИЕ ЛОВУШКИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРЕТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ЧИСТОГО И КОМПОЗИТНОГО С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ ТІО₂

(Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 10-02-01065-а))

Приведены результаты исследования образцов полистирола (ПС) и ударопрочного полистирола (УПС), исходного и с наполнителем TiO_2 (модификация рутил) методом ИК-спектроскопии: анализировались спектры пропускания и спектры МНПВО (спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения). Обнаружено, что в образцах УПС происходит изменение химической структуры приповерхностного слоя, а именно — замена фенильных групп на группы СН₂. Показано, что в композитных пленках преобразование структуры приповерхностного слоя происходит более интенсивно. Установлено, что в приповерхностных областях происходит более интенсивно. Установлено, что в приповерхностных областях происходит формирование слоя, обогащенного глубокими ловушками. Обнаруженный дублет 4037,2 и 4052,7 см⁻¹, связанный с фундаментальными валентными колебаниями H – H в молекулах H₂, позволил иденти-фицировать глубокие ловушки носителей заряда в полимере. Показано, что повышение стабильности электретного состояния при введении наполнителя в концентрации до 4% включительно связано с образованием заряженных центров в приповерхностной области полимера и на границах с зернами наполнителя.

Ключевые слова: электреты, ИК-спектроскопия, ударопрочный полистирол, диоксид титана.

> L. Aniskina, Yu. Gorokhovatsky, A. Gulyakova, O. Chistyakova

DEEP TRAPS OF CHARGE CARRIERS IN HIGH-IMPACT POLYSTYRENE FILMS, PURE AND WITH TITANIUM DIOXIDE INCLUSIONS

Pure high-impact polystyrene films (HIPS) and HIPS filled with titanium dioxide (TiO₂) inclusions of rutile modification are investigated by means of the IR spectroscopy: transmittance spectra and attenuated total reflection spectra were analyzed. The chemical structure modification of the near-surface layer due to substitution of phenyl groups for CH₂ groups has been found in HIPS samples. It has been shown that in composite HIPS films this process is more pronounced. It was stated that the formation of the layer enriched with deep traps of charge carriers takes place in the near-surface region. The detected doublet 4037,2 u 4052,7 cm⁻¹ which represents the fundamental vibrations in H₂ molecules allows to identify the possible nature of deep traps of charge carriers in polymer. The increase of the thermal stability of the electret state in HIPS films with filler content up to 4 vol. % is assumed to be related to the charge center creation in the near-surface layer and at the polymer-filler interface.

Keywords: electrets, IR spectroscopy, high-impact polystyrene, titanium-dioxide.

В работах [4–7; 18; 19] представлены результаты исследования процессов релаксации заряда в пленках ударопрочного полистирола (УПС) без наполнителя и с добавлением диоксида титана (модификация рутил) при помощи комплекса методов термоактивационной спектроскопии. В частности, с помощью метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) было обнаружено, что введение наполнителя в концентрации, не превышающей 4%, приводит к улучшению температурной стабильности электретного состояния в исследованных образцах (рис. 1) и к увеличению концентрации центров захвата носителей заряда [5; 6; 19].



Рис. 1. Зависимость спада поверхностного потенциала от температуры для образцов чистого УПС, а также УПС с добавлением 2, 4 и 6 % диоксида титана [4; 6; 19]

Рассчитанное значение энергии активации ловушек в композитных пленках УПС с добавлением 4% рутила составило (1,12 ± 0,04) эВ. Возможное объяснение первоначального улучшения электретной стабильности в композитных пленках УПС может быть связано с тем, что введение наполнителя приводит к увеличению концентрации ловушек на поверхности и в приповерхностных областях пленки (предположительно — на границе УПС-рутил).

Полученные спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) (рис. 2), а также данные диэлектрической спектроскопии, в свою очередь, свидетельствуют о наличии второго (высокотемпературного) релаксационного процесса (р-пик), также связанного с внедрением наполнителя в образцы. Наблюдается практически линейная зависимость между величиной высокотемпературного пика на спектре токов ТСД и процентным содер-

жанием наполнителя в пленке. Величина ρ-пика диэлектрических потерь также растет с увеличением процентного содержания наполнителя в полимере [5; 7; 18; 19].



Рис. 2. Спектр токов ТСД для образцов чистого УПС и УПС с различным объемным процентным содержанием
 TiO₂ (E_n = 1 MB/м, T_n = 110 °C, t_n = 10 мин, скорость нагрева β = 3 К/мин) [5; 18; 19]

Природа центров захвата носителей заряда в полимерных системах, однако, ранее не обсуждалась [2; 8]. В данной работе проведено исследование пленок полистирола (ПС) и УПС (исходных и композитных) методом ИК-спектроскопии. Анализировались спектры пропускания и многократного полного внутреннего отражения (МНПВО) с целью выяснения возможной природы центров, ответственных за повышение электретного состояния в образцах и появление высокотемпературных пиков ТСД.

Для уточнения соотнесения полос, наблюдаемых на ИК-спектрах, а также пространственного распределения свойств образцов УПС, исследовалась группа полимерных материалов (табл. 1).

Таблица 1

Материал	$Tолщина \pm 5$, мкм
ПС	12
УПС	50
УПС	240
УПС + 4% TiO ₂	240

Исследованные образцы

Тонкие образцы УПС толщиной 50 мкм использовались при исследовании методом пропускания. Для выявления специфических свойств пленок УПС было произведено сравнение полученных ИК-спектров со спектрами образцов УПС других толщин, композитных

пленок УПС с добавлением 4% диоксида титана и экструзионных пленок полистирола толщиной 12 мкм, изготовленных НПО «Пластполимер».

Ударопрочный полистирол (ГОСТ 28250–89Е) представляет собой сополимер стирола с полибутадиеном (97% ПС, 3% ПБ). В качестве наполнителя использовался диоксид титана (модификация рутил) марки P-01 (ГОСТ 9808-65) с удельной поверхностью 15 м²/г, средний размер частиц наполнителя — 0,1–0,8 мкм. Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при температуре 165 ± 5 °С, время смешения 3 мин. Пленки готовили прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 170 ± 5 °С. Образцы УПС были предоставлены Казанским государственным технологическим институтом (КГТУ).

ИК-спектры пропускания и отражения были получены на фурье-спектрометре ФСМ 1202 (спектры пропускания сняты в диапазоне 400...5000 см⁻¹). Спектры отражения измерялись с помощью приставки многократного полного внутреннего отражения горизонтального типа «МНПВО36». Призма МНПВО изготовлена из селенида цинка (ZnSe, показатель преломления n = 2,4). Длина призмы — 36 мм, толщина — 4 мм. Рабочая область спектра — 650-4000 см⁻¹. Входная и выходная грани призмы расположены под углом 45° к рабочим граням.

Спектры пропускания

На рисунках 3а и 3б представлены спектры пропускания для образцов экструзионного ПС толщиной 12 мкм. На спектре пропускания пленок ПС (рис.3а) присутствуют характерные полосы валентных колебаний С-Н фенильной группы (3001,4 см⁻¹, 3025,8 см⁻¹, 3059,9 см⁻¹, 3082,1 см⁻¹, 3102,7 см⁻¹), а также полосы, соответствующие валентным колебаниям групп CH₂ (2849,9 см⁻¹ и 2923,5 см⁻¹). Все эти характерные полосы присутствуют в спектрах пропускания [10; 12] всех исследованных образцов. На рис. 3б обозначены также характерные полосы 698,63 см⁻¹ и 756,94 см⁻¹, относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н фенильной группы, и полоса, характерная для валентных колебаний связей С === С фенильной группы (1601,2 см⁻¹).





Рис. 3. ИК-спектр пропускания пленки ПС: a — диапазон 3300–2600 см⁻¹; δ — диапазон 1800–400 см⁻¹

Полосы полибутадиена (ПБ) также согласуются с его спектрами, приведенными в [11; 12]. У рутила в используемом спектральном диапазоне имеется лишь слабая широкая полоса около 3400 см⁻¹ [12], связанная с привитыми к рутилу гидроксильными группами OH.

На всех экспериментально исследуемых пленках обнаружены очень слабые дублеты, связанные с фундаментальными валентными колебаниями H — H в молекулах H₂ [15] (рис. 4, полосы 4037,2 и 4052,7 см⁻¹) и в алкинных группах $-C \equiv C-$ в полимерных цепях [14] (рис. 5, полосы 2185 см⁻¹ и 2255,3 см⁻¹). Фундаментальное колебание в молекуле H₂ (не имеющей собственного дипольного момента) ранее наблюдалось только в спектре комбинационного рассеяния (КР) [3; 15]. Проявление же этого колебания в ИК-спектре полимера свидетельствует о вхождении молекул H₂ в состав заряд-дипольных комплексов $+H_2$ н $-H_2$



Рис. 4. ИК-спектр пропускания пленки УПС толщиной 50 мкм (диапазон 4500...2800 см⁻¹)



Рис. 5. ИК-спектр пропускания пленки УПС толщиной 50 мкм (диапазон 2600...1200 см⁻¹)

Таблица 2

Частоты полос в спектрах пропускания пленок УПС

Полимер	+-H ₂	+ − C≡ <u>C</u> −
УПС (50 мкм)	дублет 4037,2 см ⁻¹ 4052,7 см ⁻¹	дублет 2185,3 см ⁻¹ 2255,3 см ⁻¹

Отнесение обнаруженного дублета (2185,3 и 2255,3 см⁻¹) к колебаниям – $C \equiv C$ – сделано на основе данных, приведенных в работе [14] для частоты колебаний этой группы в олигомерах R — C = C — R, где R — алкинные группы. Очевидно, что и в нашем случае ИК-активность группы – $C \equiv C$ – связана с наведенным дипольным моментом в этих группах:

$$\sim CH_2 - C^+H - C \equiv C - CH_2 \quad \text{или} \sim CH_2 - C^-H - C \equiv C - CH_2 \sim \tag{1}$$

или с кулоновским взаимодействием заряженных центров
$$\sim CH_2 - C^+H - C \equiv C - C^-H - CH_2 \sim. \tag{2}$$

По литературным данным, энергия заряд-дипольной связи в этих комплексах многократно превышает энергию слабых водородных и других межмолекулярных связей и составляет около 0,5...2 эВ [16].

Глубина ловушек в заряд-дипольных комплексах была оценена по формуле (3) [15]:

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \alpha E^2,$$
(3)
где $E = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r^2}$ — напряженность кулоновского поля; $r = r_{kC} + r_{kH}$ — сумма размеров

молекулы H₂ и ковалентного радиуса атома углерода C, α — поляризуемость молекул H₂ (дипольный момент молекулы $P = \varepsilon_0 \alpha E$).

Энергия, оцененная по этой формуле, составляет около 1 эВ. Высокая энергия связи носителей заряда в комплексах позволяет идентифицировать упомянутые комплексы как глубокие центры захвата.

Спектры отражения

На рис. 6 приведен спектр отражения для образцов экструзионного ПС толщиной 12 мкм. Спектры отражения экструзионных пленок полистирола (рис.6) качественно согласуются со спектрами пропускания (рис. 3, а). В частности, на спектрах отражения пленок ПС сохранились полосы, соответствующие колебаниям групп CH₂ (2849,9 см⁻¹ и 2923,5 см⁻¹) и характерные полосы валентных колебаний С–Н фенильной группы: 3001,4 см⁻¹, 3025,8 см⁻¹, 3059,9 см⁻¹, 3082,1 см⁻¹, 3102,7 см⁻¹.



Рис. 6. ИК-спектр отражения пленки полистирола

Однако в спектрах пленок УПС (рис.7 и 8) наблюдаются резко выраженные особенности: в спектрах отражения пленок УПС в области валентных колебаний С–Н фенильной группы (полосы 3001,4 см⁻¹,3025,8 см⁻¹, 3059,9 см⁻¹, 3082,1 см⁻¹ 3102,7 см⁻¹) интенсивности полос очень сильно ослаблены (рис. 7), а в спектрах композитных пленок УПС с добавлением 4% TiO₂ полосы, характерные для валентных колебаний С–Н фенильной группы, полностью отсутствуют (рис. 9). Таким образом, можно сделать вывод о том, что особенности, наблюдаемые на ИК-спектрах отражения в исходных и композитных образцах УПС, связаны с тем, что происходит изменение химического состава приповерхностного слоя пленки (исчезновение фенильных групп).



Рис. 8. ИК-спектр отражения пленки УПС (диапазон 1100-650 см⁻¹)

Полосы 698,63 см⁻¹ и 756,94 см⁻¹ в спектре отражения пленок УПС (рис. 8), соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям С–Н в фенильной группе, сохранились.



Рис. 9. ИК-спектр отражения пленки УПС с 4% TiO₂ (полосы, характерные для валентных колебаний С–Н фенильной группы, полностью отсутствуют)

Дублет валентных колебаний группы CH₂ (полосы 2849,9 и 2923,5 см⁻¹ на рис. 7) в пленках УПС с добавлением 4% TiO₂ не только сохранился, но и усилился (рис. 9, б).





Рис. 9. ИК-спектр отражения пленки УПС с 4% TiO₂: а) диапазон 1100...650 см⁻¹; б) диапазон 3600...2200 см⁻¹

Интенсивность полос, соответствующих колебаниям этих групп в образцах УПС, оцененная по оптическим плотностям по методике Харрика и Золотарева [17], возросла приблизительно в два раза (ниже приведен соответствующий расчет).

Интенсивность полосы характеризуется коэффициентом поглощения α:

$$\alpha = N \times S,\tag{4}$$

где *N* — концентрация поглощающих центров (группы CH₂), *S* — сечение поглощения. Коэффициент поглощения α полосы 2849,9 см⁻¹ в спектре пропускания экструзионной

пленки ПС толщиной 12 мкм был найден и составил $\alpha = 310$ см⁻¹.

Глубина проникновения излучения d при полном внутреннем отражении может быть рассчитана по формуле:

$$d = \frac{\lambda_0 n_{21}}{4\pi \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}},$$
(5)

где λ_0 — длина волны ИК-излучения; n_{21} — относительный коэффициент преломления образца и призмы НПВО; $\theta = 45^{\circ}$ — угол падения; $n_{21} = 0,62$. Для $\lambda_0 = 3,5$ мкм (полоса 2850 см⁻¹) d = 0,528 мкм = 5×10⁻⁵ см.

Коэффициент поглощения α этой же полосы 2849,9 см⁻¹, но в спектре отражения для образцов УПС был рассчитан по методу Харрика — Золотарева.

$$\alpha = \frac{D}{z_{abb}},\tag{6}$$

где D = 0,0756 — оптическая плотность полосы 2849,9 см⁻¹; $z_{3\phi\phi}$ — эффективная глубина проникновения, определяемая числом отражений N.

$$z_{2\phi\phi} = N \times d,\tag{7}$$

где N = 3, d — расчетная глубина проникновения излучения.

Отсюда получаем $\alpha = 585 \text{ см}^{-1}$, что примерно в два раза превышает значение коэффициента поглощения для этой полосы в спектре пропускания пленки ПС. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в приповерхностном слое пленки УПС фактически про-изошла замена фенильных групп на группы CH₂.

Толщина приповерхностного слоя была оценена путем сравнения спектра пропускания пленки ПС (содержание ПС — 100%) и пленки УПС (содержание ПС — 97%) [9].

Величина оптической плотности D в характерной полосе 756,94 см⁻¹ в спектре пропускания пленки ПС равна 1,240. При таких исходных данных коэффициент поглощения определяется следующим образом (рис. 3, б):

$$\alpha = \frac{D}{z} = 1063 \text{ cm}^{-1},\tag{8}$$

где *z* — толщина пленки.

В пленке УПС (толщина 50 мкм) в той же полосе 756,94 см⁻¹ оптическая плотность *D* равна 4,95 и соответствующий коэффициент поглощения

$$\alpha = \frac{D}{z_0} = 0,97 \times 1063 = 1031 \text{ cm}^{-1},$$
(9)

откуда $z_0 = \frac{D}{\alpha} = 48$ мкм — толщина поглощающего слоя. Тогда толщина поверхностного

слоя $z_{\text{пов}}$, определенная с погрешностью ±0,1 мкм, равна:

$$z_{\text{nob}} = \frac{50 - 48}{2} = 1 \text{ MKM.}$$
(10)

В спектрах пленок УПС (рис.8) и композитных пленок УПС (рис. 9, а) хорошо заметен также характерный для полиэтилена дублет 719,41–729,05 см⁻¹, необходимым условием появления которого является наличие повторяющихся звеньев CH₂ при n > 4, где n — число звеньев. В образцах УПС с 4% TiO₂ произошло усиление интенсивностей полос маятниковых колебаний групп CH₂ в этом дублете (рис. 9, а) по сравнению с этими полосами в исходных пленках УПС без наполнителя.

На основе приведенных результатов можно сделать вывод, что в приповерхностных областях пленок УПС, в процессе их изготовления, протекали реакции с участием заряддипольных комплексов, результатом которых явилось изменение химического состава и молекулярной структуры этих областей.

Для УПС в фазе ПС:

$$\begin{array}{c} Ph \\ H_2; H_2 O \\ -CH_2 - C - CH_2 - \longrightarrow CH_2 - C^+ - CH_2 \rightarrow -CH_2 - CH_2 - CH_2 - + C_6H_6 - \end{array}$$
(11)

(Вдали от поверхности реакции образования молекулярного бензола (11) обратимы, вблизи поверхности бензол вследствие диффузии испаряется).

Для УПС в фазе ПБ:

$$\begin{array}{c} H_2; H_2 O \\ -CH_2 - CH = CH - CH_2 - \longrightarrow CH_2 - CH^{\pm} - CH_2 - \sim -CH_2 - CH_2 - CH_2 \cdots \end{array}$$
(12)

Необходимый для протекания реакций молекулярный водород всегда присутствует в пленках ПС и УПС в результате термической диссоциации этилбензола на стирол и

молекулярный водород в технологическом процессе полимеризации ПС и УПС [1,9]. В результате реакций (11) и (12) вблизи поверхности произошла замена винильных групп в фазе ПС и виниленовых групп в фазе ПБ на группы CH₂. В случае образов УПС с концентрацией наполнителя 4% TiO₂ такая замена произошла практически полностью.

Таким образом, в приповерхностной области полимера, и особенно вблизи зерен наполнителя, образуется слой, обогащенный глубокими ловушками, связанными с заряженными группами (13) и (14):

$$-CH_2 - \begin{bmatrix} C^{\mp}H \end{bmatrix} - CH_2 - (13)$$

 $-CH_2 + \begin{bmatrix} C^{\mp}H - C \equiv C \end{bmatrix} + CH_2 (14)$

Центрами сорбции молекул H_2O на поверхности зерен TiO_2 являются группы OH, которые связывают молекулы воды водородными связями. На поверхности рутила группы Ti-OH сорбируют воду в объеме полимера, между этими группами и молекулами воды образуются водородные связи. При нагревании полимера с наполнителем до температуры в интервале 150...250°C водородные связи разрушаются и происходит дегидратация зерен TiO₂ [13]. Таким образом, процесс активации наполнителя в процессе изготовления композитных пленок сопровождается генерацией глубоких ловушек носителей заряда (13), (14) в приповерхностных областях полимера, и особенно на границах зерен TiO₂.

Таким образом, повышение стабильности электретного состояния в композитных пленках УПС (с содержанием рутила, не превышающим 4%) может быть связано с повышением концентрации глубоких ловушек на границах полимер — наполнитель и в приповерхностных областях полимера.

Известно, что увеличение содержания наполнителя в композитных пленках УПС более 4% ведет к ухудшению стабильности электретного состояния в исследуемых образцах при одновременном росте величины пиков тока ТСД [5; 7; 18; 19]. Можно предположить, что указанное снижение стабильности электретного состояния в композитных пленках УПС связано с повышением вероятности образования проводящих кластеров в результате агломерации частиц наполнителя (что приводит к росту проводимости композитных пленок) [4; 6; 19].

Выводы

В ходе исследования установлено, что в образцах УПС происходит изменение химического состава приповерхностного слоя. Сравнение спектров отражения образцов ПС и УПС позволяет заключить, что в приповерхностном слое пленки УПС фактически про-Рh

изошла замена винильных групп – *сH* – на группы CH₂ и повысилась концентрация глубоких ловушек. Замена винильных групп на группы CH₂ происходит и в объеме полимера, однако этот процесс является обратимым, а вблизи поверхности бензол вследствие диффузии испаряется. Сравнение спектров образцов исходных пленок УПС (без наполнителя) и композитных пленок УПС с добавлением 4% TiO₂ показывает, что введение наполнителя ведет к усилению процесса формирования приповерхностного слоя и к более полному преобразованию его структуры.

Обнаруженные в процессе исследования дублеты 4037,2 и 4052,7 см⁻¹, связанные с фундаментальными валентными колебаниями *H* – *H* в молекулах H₂, позволили идентифицировать глубокие ловушки носителей заряда в полимере.

Можно предположить, что повышение стабильности электретного состояния в композитных пленках УПС при введении наполнителя в концентрации до 4% включительно связано с образованием заряженных центров в приповерхностной области полимера и на границах с зернами наполнителя. Это позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты исследования образцов УПС методами ТСРП и ТСД. Снижение температурной стабильности электретного состояния композитных пленок УПС при внедрении наполнителя в концентрации, превышающей 4%, может быть объяснено образованием проводящих кластеров в результате агломерации частиц наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бардик Дональд Л., Лефермер Уильям Л. Нефтехимия. 3-е изд., перераб. и доп. / Пер. с англ. М.: Олимп-Бизнес, 2007. 496 с.

2. Блайт Э. Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров/ Пер. с англ. М.: Физматлит, 2008. 376 с.

3. Вальтер Е. М. Лазерная спектроскопия атомов и молекул. М.: Мир, 1979. 432 с.

4. Галиханов М. Ф., Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А., Темнов Д. Э., Фомичева Е. Е. Исследование стабильности электретного состояния в композитных полимерных пленках с дисперсным наполнителем // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб.: Издво РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. № 138. С. 25–35.

5. Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А. Исследование релаксации заряда в пленках ударопрочного полистирола с добавлением диоксида титана // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. № 141. С. 25–37.

6. Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А. Исследование термостимулированной релаксации поверхностного потенциала в пленках ударопрочного полистирола с наполнителем TiO₂ // Физика диэлектриков (Диэлектрики–2011): Материалы XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г. Т. 2. СПБ.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. С. 78–81.

7. Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А. Исследование электрической релаксации в композитных полимерных материалах на основе УПС методами диэлектрической и термоактивационной спектроскопии // Материалы международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб–2011), Гомель, Беларусь: ИММС НАНБ, 2011. С. 73.

8. Дженкинс А., Ледвис А. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 645 с.

9. Егорова Е. И., Коптенармусов В. Б. Основы технологии полистирольных пластиков. СПб.: Химиздат, 2005. 272 с.

10. Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова В. Е. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. Л.: Химия, 1984. 215 с.

11. Кромптон Т. Анализ пластиков / Пер.с англ. М.: Мир, 1988. 679 с.

12. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров: Справочник. М.: Физматлит, 2001. 582 с.

13. Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.

14. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; Мир, 2006. 440 с.

15. *Радиинг А. А.* Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 343 с.

16. *Стид Д. В., Этвуд Д. Л.* Супрамолекулярная химия / Пер. с англ.: В 2 т. М.: Академкнига, 2007. Т. 1. 480 с.

17. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 336 с.

18. *Gulyakova A., Frübing P., and Gorokhovatskiy Yu.* Relaxation processes in high-impact polystyrene films with titanium dioxide inclusions: Материалы XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. Т. 2. С. 56–59.

19. *Gulyakova A., Frübing P., and Gorokhovatskiy Yu.* Relaxation processes and electrets properties of titanium-dioxide filled high-impact polystyrene films // Proceedings of 14th International Symposium on Electrets, Montpellier, France, 2011. P. 139–140.

REFERENCES

1. Bardik Donal'd L., Lefermer Uil'jam L. Neftehimija. 3-e izd., pererab. i dop. / Per. s angl. M.: Olimp-Biznes, 2007. 496 s.

2. Blajt E. R., Blur D. Elektricheskie svojstva polimerov / Per. s angl. M.: Fizmatlit, 2008. 376 s.

3. Val'ter E. M. Lazernaja spektroskopija atomov i molekul. M.: Mir, 1979. 432 s.

4. Galihanov M. F., Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A., Temnov D. E., Fomicheva E. E. Issledovanie stabil'nosti jelektretnogo sostojanija v kompozitnyh polimernyh plenkah s dispersnym napolnitelem // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Estestvennye i tochnye nauki: Nauchnyj zhurnal. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. № 138. S. 25–35.

5. Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A. Issledovanie relaksatsii zarjada v plenkah udaroprochnogo polistirola s dobavleniem dioksida titana // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Estestvennye i tochnye nauki: nauchnyj zhurnal. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. № 141. S. 25–37.

6. *Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A.* Issledovanie termostimulirovannoj relaksacii poverhnostnogo potenciala v plenkah udaroprochnogo polistirola s napolnitelem TiO2 // Fizika dijelektrikov (Dijelektriki–2011): Materialy XII Mezhdunarodnoj konferentsii, Sankt-Peterburg, 23–26 maja 2011 g. SPB.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. T. 2. S. 78–81.

7. Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A. Issledovanie elektricheskoj relaksatsii v kompozitnyh polimernyh materialah na osnove UPS metodami dijelektricheskoj i termoaktivatsionnoj spektroskopii: Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoj konferencii «Polimernye kompozity i tribologija» (Polikom-trib–2011), Gomel', Belarus': IMMS NANB, 2011. S. 73.

8. *Dzhenkins A., Ledvis A.* Reaktsionnaja sposobnosť, mehanizmy reakcij i struktura v himii polimerov / Per. s angl. M.: Mir, 1977. 645 s.

9. Egorova E. I., Koptenarmusov V. B. Osnovy tehnologii polistirol'nyh plastikov. SPb: Himizdat, 2005. 272 s.

10. Zolotarev V. M., Morozov V. N., Smirnova V. E. Opticheskie postojannye prirodnyh i tehnicheskih sred: Spravochnik. L.: Himija, 1984. 215 s.

11. Krompton T. Analiz plastikov / Per. s angl. M.: Mir, 1988. 679 s.

12. Kuptsov A. H., Zhizhin G. N. Fur'e-KR i Fur'e-IK spektry polimerov: Spravochnik. M.: Fizmatlit, 200./ 582 s.

13. Lisichkin G. V., Fadeev A. Ju. Himija privityh poverhnostnyh soedinenij. M.: Fizmatlit, 2003. 592 s.

14. Prech E., Bjul'mann F., Affol'ter K. Opredelenie stroenija organicheskih soedinenij / Per. s angl. M.: BINOM. Laboratorija znanij; Mir, 2006. 440 s.

15. Radcing A. A. Parametry atomov i atomnyh ionov: Spravochnik. M.: Jenergoatomizdat, 1986. 343 s.

16. *Stid D. V., Jetvud D. L.* Supramolekuljarnaja himija / Per. s angl.: V 2 t. M.: Akademkniga, 2007. T. 1. 480 s.

17. Harrik N. Spektroskopija vnutrennego otrazhenija / Per. s angl. M.: Mir, 1970. 336 s.

18. *Gulyakova A, Frübing P., and Gorokhovatskiy Yu.* Relaxation processes in high-impact polystyrene films with titanium dioxide inclusions: Materialy XII Mezhdunarodnoj konferentsii, Sankt-Peterburg, 23–26 maja 2011 g. SPB.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. T. 2. S. 56–59.

19. *Gulyakova A., Frübing P., and Gorokhovatskiy Yu.* Relaxation processes and electrets properties of titanium-dioxide filled high-impact polystyrene films // Proceedings of 14th International Symposium on Electrets, Montpellier, France, 2011. P. 139–140.

> Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, М. Ю. Кожокарь, А. С. Налетко

МЕССБАУЭРОВСКИЕ U⁻-ЦЕНТРЫ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА И ГЕРМАНИЯ

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119mm}Sn(^{119m}Sn) показано, что примесные атомы олова в PbS и PbSe находятся в регулярных узлах катионной подрешетки и являются двухэлектронными донорами: центры двухвалентного