ФИЗИКА

Л. Б. Анискина, Р. А. Кастро, Е. А. Карулина, Б. А. Тазенков

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ TiO_2 (РУТИЛ) И ЕЕ СВЯЗЬ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

В работе установлено, что диэлектрическая проницаемость исследованных пленок ударопрочного полистирола (УПС) мало изменяется во всем диапазоне исследуемых частот и температур и при введении дисперсного наполнителя (рутил) существенно увеличивается. Кроме того, приводится методика расчета диэлектрической восприимчивости композитов с использованием формулы Лоренц — Лоренца и показано, что значение диэлектрической проницаемости композитных пленок УПС с рутилом, рассчитанное по данной методике, совпадает с измеренной диэлектрической проницаемостью.

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, рутил, композитные пленки, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая восприимчивость.

L. Aniskina**, **R. Castro, E. Karulina, B. Tazenkov

Dielectric Relaxation of Composite Polymer Films Impact Polystyrene with Dispersed Fillers TiO_2 (Rutile) and its Relationship with Molecular Structure

It is highlighted in the paper that permittivity of the investigated impact polystyrene films (HIPS) is changing insignificantly at the entire range of studied frequencies and temperatures, and with adding the dispersed filler (rutile) it increases significantly . The method of calculating the dielectric susceptibility of composites is presented using the formula of Lorenz — Lorentz, and it is shown that the value of the permittivity of composite impact polystyrene films with rutile, calculated by this method, coincides with the measured permittivity

Keywords: rutile, composite film, the dielectric constant and dielectric susceptibility.

В связи с бурным развитием электроники возрастает потребность в пассивных элементах. Это конденсаторы, трансформаторы, индуктивности и прочие изделия, основная задача которых — выполнение простейших операций (накопление заряда, сопротивление протекающему току, концентрация электромагнитной энергии и т. п.). Большой интерес представляют конденсаторы, в которых широко используются органические соединения, в качестве электроизоляционных материалов. Такие конденсаторы используются в силовой электронике, в частности, в частотно управляемых приводах различной мощности, в исполнительных блоках аппаратуры, в схемах подавления электромагнитных помех, распространяющихся по цепям питания, а также как емкостные накопители энергии самого различного назначения напряжением до десятков киловольт. Для реализации специальных

требований к точности, к температурной и частотной стабильности емкости (многоканальная телефония) были разработаны специальные полистирольные конденсаторы [4].

В последнее время создаются новые полимерные композиционные материалы. В отличие от классических органических соединений, полимерные композиционные материалы, состоящие из полимерного связующего и наполнителей различной природы, имеют более широкие возможности для управления электрофизическими свойствами за счет варьирования процентного содержания наполнителей в полимерных структурах. Однако общие закономерности изменения диэлектрических свойств полимеров при введении в них наполнителей не определены, и природа электрических процессов в них до конца не изучена. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния дисперсного наполнителя на диэлектрические свойства ударопрочного полистирола (УПС).

В работе исследовались изготовленные в Казанском государственном технологическом университете композитные пленки УПС с различной концентрацией включений диоксида титана марки Р-01 (ГОСТ 9808-65; 2%, 4%, 6% и 8% по массе) с удельной поверхностью 15 $м^2/г$, средний размер частиц наполнителя — 0,1–0,8 мкм. Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при температуре 165 ± 5°С в течение 3 мин. Образцы готовили прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 170±5°С. Толщина исследуемых образцов составляла 50 и 200 ± 5 мкм.

Отметим, что структурно УПС представляет собой трехфазную систему, состоящую из ПС (полистирол), и каучука (ПБ) с привитым стиролом в виде частиц, распределенных по объему УПС. В исследуемых образцах УПС содержится 2,7% ПБ по массе.

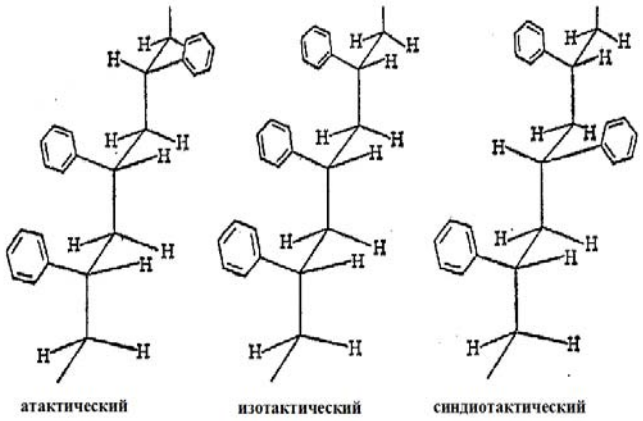

Рис 1. Конфигурации атактического, изотактического и синдиотактического полистирола

Полистирол имеет молекулярную цепь преимущественно линейного строения с небольшим количеством разветвлений. Встречается несколько модификаций полистирола (изотактический, атактический, синдиотактический (рис. 1)) [3]. Физические свойства данных полимеров существенно различаются. Например, атактический полистирол представляет собой аморфный полимер, который не может быть закристаллизован (плотность ρ = 1,05 $г/см^3$[6]). Изотактический (ρ = 1,127 $г/см^3$[9]) и синдиотактический (ρ=1,21–1,44 $г/см^3$[9]) полистиролы являются частично кристаллическими полимерами.

В работе в качестве наполнителя для пленок УПС использовался диоксид титана в модификации рутил. В качестве вспомогательного материала (эталона) для уточнения отнесения полос исследуемых пленок, наблюдаемых на ИК-спектрах, использовались образцы экструзионного полистирола (ПС) толщиной 12 мкм, изготовленные НПО «Пластполимер».

Исследование композитных пленок проводилось методами диэлектрической спектроскопии и ИК-спектроскопии (идентификации полимера). Измерения диэлектрических параметров проводились в диапазоне частот от 1Гц до 1МГц на спектрометре «Concept 41»

(Novocontrol Technologies) в температурном диапазоне 20–160 ^{o}C. При измерениях температура стабилизировалась с точностью порядка 0,3 C^0 и изменялась с шагом 10 C^0. На исследуемые образцы подавалось переменное напряжение 1 В. Использовались медные прижимные электроды диаметром 1см.

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии проводилось на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 в спектральном диапазоне 400–3600 см$^{-1}$ с разрешением 0,5 см$^{-1}$ и отклонением линии 100% пропускания от номинального значения не более 0,5 %. Из сравнения спектров пропускания чистого ПС и УПС видно, что в спектрах всех образцов УПС (чистого и с различным содержанием рутила) присутствуют характерные полосы ПС: 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 CH_2 (2849,9 см$^{-1}$ и 2923,5 см$^{-1}$) [10] (рис. 2 и 3). Кроме того, отчетливо видны две полосы 698,63 см$^{-1}$ и 756,94 см$^{-1}$ (внеплоскостные деформационные колебания С–Н фенильной группы) и полоса валентных колебаний C ---- C фенильной группы –1601,2 см$^{-1}$, характерные для ПС.

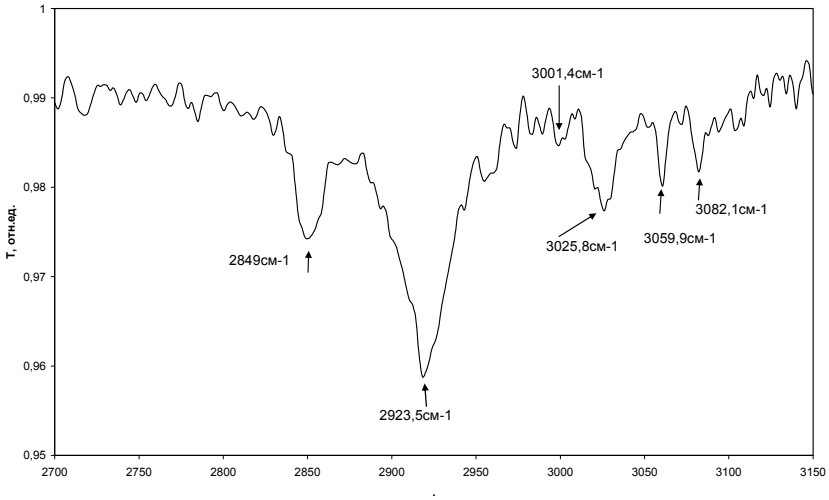

Рис. 2. ИК-спектр пропускания пленки УПС +4% TiO_2, 50 мкм (диапазон 2700–3200 см$^{-1}$)

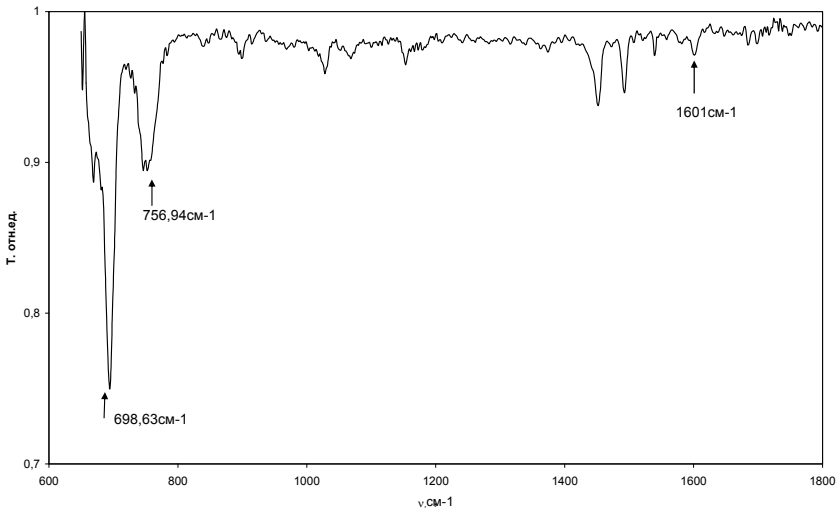

Рис. 3. ИК-спектр пропускания пленки УПС +4% TiO_2, 50 мкм (диапазон 1700–600 см$^{-1}$)

В связи с малым процентным содержанием рутила на спектре не наблюдается полоса 3400 $см^{-1}$, связанная с привитыми к рутилу гидроксильными группами ОН [10].

На рис. 4, а, 4, б и 4, в представлены частотные и температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε'. Для всех образцов УПС наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости с увеличением процентного содержания рутила, при этом, как следует из экспериментальных данных, диэлектрическая проницаемость мало изменяется во всем диапазоне исследуемых частот и температур.

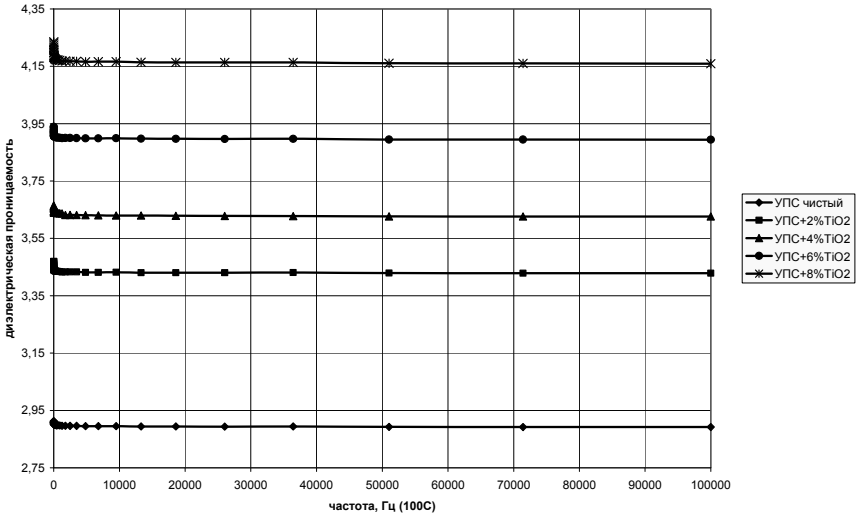

Рис. 4, а. Частотная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε' при 100 $С^0$

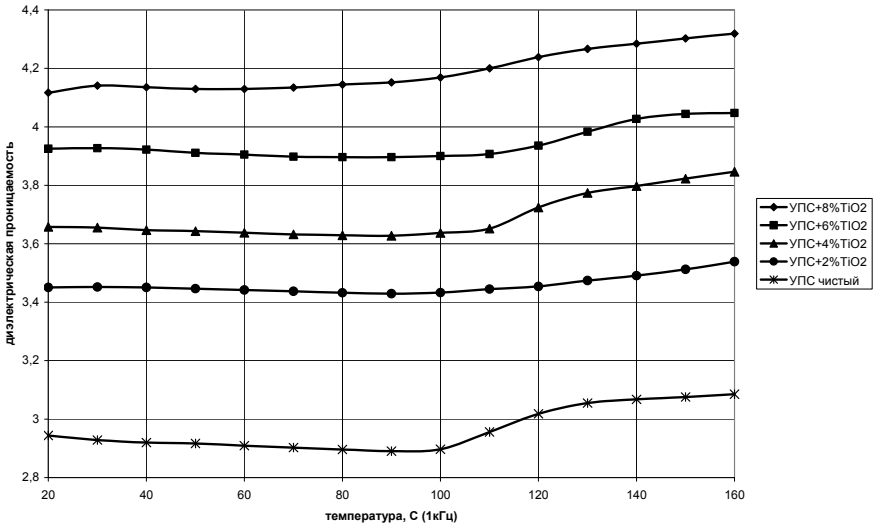

Рис. 4, б. Температурная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε (1 кГц)

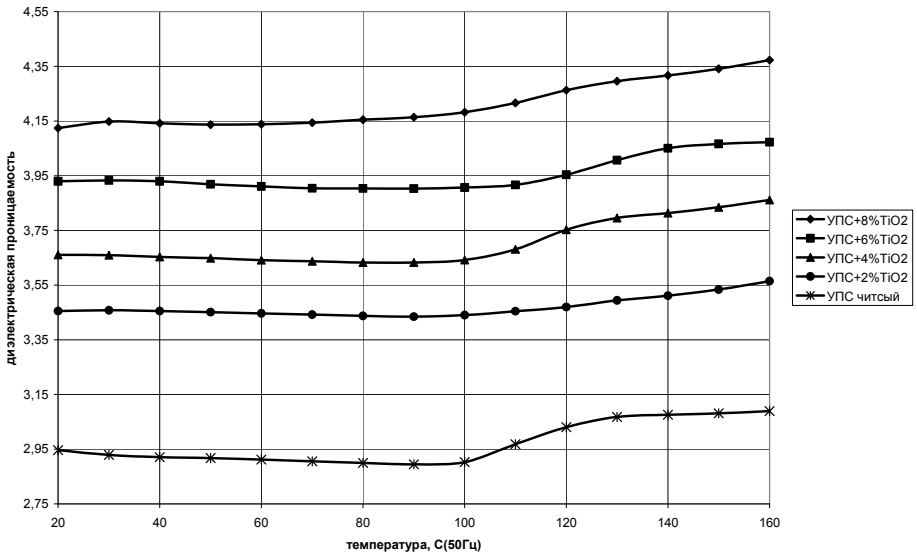

Рис. 4, в. Температурная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε (50Гц)

На рис. 5 и 6 представлены частотные и температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Экспериментальные значения тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости позволяют сделать вывод о том, что УПС с наполнителем (рутил) имеет лучшие показатели в исследуемом диапазоне температур и частот, чем широко используемый в конденсаторной технике лавсан [1].

Это дает возможность предположить, что УПС с наполнителями является перспективным материалом для использования его в пассивных элементах.

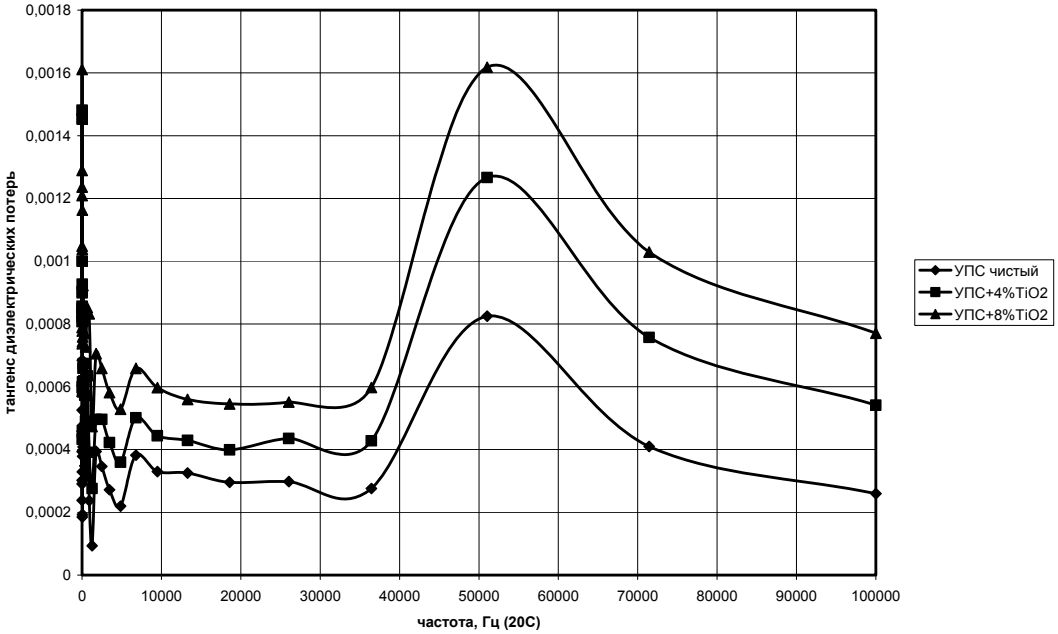

Рис. 5. Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь УПС с различным содержанием рутила (20 С)

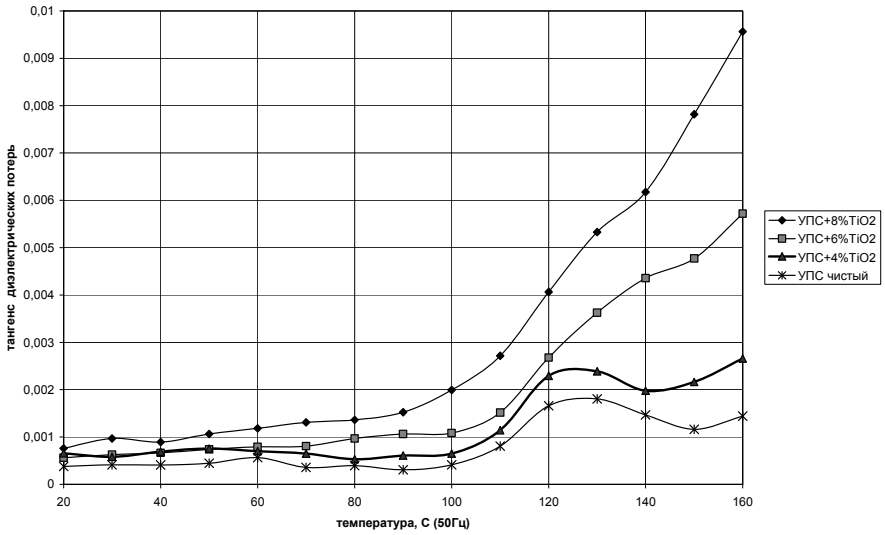

Рис. 6. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь УПС с различным содержанием рутила (50 Гц)

Для описания поляризационных процессов в конденсированных диэлектриках обычно используют формулу Лоренц — Лоренца [11]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} N\alpha,$$

где α — поляризуемость молекул вещества; N — число молекул в единице объема.

Для композитного материала эта формула будет иметь следующий вид:

$$3\frac{\varepsilon_к - 1}{\varepsilon_к + 2_к} = \chi_к ,$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость вещества.

Для расчета диэлектрической восприимчивости использовались экспериментально определенные значения диэлектрической проницаемости и плотности композита (табл. 1). Плотность композита определялась принятым в минералогии методом, основанным на использовании колонки с градиентом плотности, где плотность полимера измеряется по уровню, на котором останавливается образец, помещенный в колонку [12; 15].

Таблица 1

Материал	Плотность, г/см^3
УПС	1,043
УПС+2%TiO_2	1,010
УПС+4%TiO_2	1,160
УПС+6%TiO_2	1,217
УПС+8%TiO_2	1,328

Обращает на себя внимание тот факт, что плотность УПС увеличивается с изменением содержания рутила. Кроме того, значение плотности для УПС с содержанием рутила 4–8% превышает плотность атактического полистирола и попадает в диапазон синдиотактического, следовательно, введение рутила приводит к изменению молекулярной структуры УПС (см. табл.).

Приведем расчет диэлектрической восприимчивости для УПС с 6% рутила. Полимер содержит 94% УПС и 6% рутила. Тогда диэлектрическую восприимчивость композита можно представить равенством

$$\chi_{\text{к}} = \chi_{\kappa 1} + \chi_{\kappa 2},$$

где $\chi_{\text{к}1}$ — диэлектрическая восприимчивость УПС в композите; $\chi_{\kappa 2}$ — диэлектрическая восприимчивость рутила в композите.

Определим $\chi_{\kappa 2}$. Очевидно, что концентрация молекул в 1 см^3 чистого рутила отличается от количества молекул в 1 см^3 рутила в композите во столько раз, во сколько уменьшается масса рутила в композите, т. е. в $\frac{\rho_{\text{к}}\eta_{\kappa 2}}{\rho_{TiO_2}}$ ($\rho_{\text{к}}$ — плотность композита, определяется экспериментально; $\eta_{2\kappa}$ — процентное содержание рутила в композите и ρ_{TiO_2} — плотность чистого рутила [14]).

С учетом сказанного выражение для диэлектрической восприимчивости рутила в композите будет иметь вид

$$\chi_{\text{к}2} = 3\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}\frac{\rho_{\kappa}}{\rho_{TiO_2}}\eta_{2\text{к}}.$$

Для УПС + 6% TiO_2 расчет дает следующие значения диэлектрической восприимчивости для композита, для рутила и для полимерной матрицы: χ_{κ} = 0,493∗3, а $\chi_{\kappa 2}$ = 0,017∗3, тогда $\chi_{\text{к}1} = \chi_{\kappa} - \chi_{\kappa 2}$, следовательно, $\chi_{\text{к}1}$ = 0,476∗3.

Видно, что $\chi_{\text{к}1} > \chi_{\kappa 2}$. Это указывает на то, что экспериментально полученное увеличение диэлектрической проницаемости УПС с рутилом (3,925) по сравнению с чистым УПС (2,942) непосредственно не связанно с содержанием рутила, а определяется его влиянием на молекулярную структуру полимера. Ранее было установлено, что увеличение показателя преломления связано с изменением плотности полимера [5].

Как известно, диэлектрическая восприимчивость включает в себя электронную, ионную и дипольную восприимчивости:

$$\chi = \chi_{\text{е}} + \chi_{ион} + \chi_{дип}.$$

Отметим, что ударопрочный полистирол является неполярным композиционным материалом, поэтому вкладом дипольной составляющей диэлектрической восприимчивости можно пренебречь, кроме того, дипольная составляющая рутила также мала. Для вычисления электронной составляющей $\chi_{\text{е}}$ воспользуемся высокочастотным значением диэлектрической проницаемости, в частности, зависимостью показателя преломления n от содержания полибутадиена (ПБ) в УПС [17]. В исследуемых образцах содержание ПБ составляет 3% по массе, следовательно, $n_{\text{УПС}}$ составляет 1,59. Тогда для электронной составляющей формула Лоренц — Лоренца примет вид

$$\chi_{\text{е}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} 3 = 0{,}337 * 3.$$

Учтя, что в композите содержится 94% УПС (изменение по массе составляет $\frac{\rho_{\text{к}} \eta_{УПС}}{\rho_{\text{УПС}}}$,

где $\eta_{ÓÏÑ}$ = 0,94), получим

$$\chi_{\text{е}к} = 3\chi_{e} \frac{\rho_{к}}{\rho_{УПС}} \eta_{УПС} = 0{,}370 \bullet 3.$$

Видно, что введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к возрастанию электронной составляющей восприимчивости, несмотря на уменьшение содержания УПС в композите. Этот факт связан с экспериментально обнаруженным повышением плотности и может быть объяснен увеличением упорядоченности молекулярной структуры, т.е. увеличением ее степени кристалличности. Как известно, изменение кристалличности молекулярной структуры связано с выпрямлением полимерных цепей, которое можно объяснить наличием отрицательных и положительных заряженных вакансий атомов водорода в полимерных цепях [2]. В нашем случае заряженные центры возникают в процессе изготовления композита при температуре 100–200 °С, при которой происходит десорбция физически связанной воды на рутиле и генерация заряженных центров[13].

Этот факт подтверждают и данные о возрастании диэлектрических потерь с увеличением процентного содержания рутила (рис.5). Изменение плотности полимерной матрицы позволяет объяснить пик тангенса угла диэлектрических потерь на частоте порядка $5*10^5$ Гц, который можно связать с потерями энергии при сдвиговых колебаниях матрицы в составе композита. Согласно теории упругости твердого тела модуль сдвига полимерной матрицы можно определить из следующего соотношения:

$$v = \sqrt{\frac{G}{\rho}},$$

где скорость $v = \lambda \cdot \nu$ связана с частотой сдвиговых колебаний среды; G — модуль сдвига, а ρ — плотность материала.

С помощью данного соотношения было оценено значение модуля сдвига G ≈1,2 10^9 Па, которое хорошо согласуется с приведенными в литературе данными [7]. На рис. 5 видно, что частотный максимум потерь не зависит от содержания рутила, в то время как плотность матрицы в композите возрастает, следовательно, можно сделать вывод о том, что модуль сдвига возрастает в таком же соотношении, что и плотность полимерной матрицы.

Однако существенного возрастания электронной составляющей диэлектрической восприимчивости недостаточно для объяснения экспериментальных данных по диэлектрической релаксации. Заметный вклад вносит, как видно, и ионная составляющая:

$$\chi_{\text{ион -УПС}} = \chi_{к1} - \chi_{ек} = 0{,}107 * 3 = 0{,}318.$$

Появление ионной составляющей можно трактовать как возникновение отрицательных и положительных заряженных вакансий атомов водорода при изготовлении композита. Разумная оценка концентрации заряженных центров — примерно 1% от общей концентрации звеньев полимера. При таком содержании зарядов требуемый размер диполя, обеспечивающий полученное значение ионной восприимчивости, составляет порядка 10 A^0, что согласуется с молекулярной структурой синдиотактического полимера [8; 16].

Заключение

Из экспериментальных данных по диэлектрической релаксации установлено, что введение дисперсного наполнителя (рутил) в УПС приводит к существенному увеличению диэлектрической проницаемости. Непосредственный вклад рутила в диэлектрическую восприимчивость композита составляет порядка 1%. Следовательно, повышение диэлектрической проницаемости композита связано не с диэлектрической проницаемостью рутила, а с тем, что рутил является катализатором возрастания диэлектрической проницаемости полимерного композита.

Получены данные о влиянии наполнителя на плотность полимера, в частности, на увеличение плотности полимера в составе композита и, как следствие, на изменение степени кристалличности полимерной матрицы.

Обнаружено, что при данной технологии изготовления композита (УПС с рутилом) происходит изменение регулярной структуры полимерных цепей, т.е. формирование синдиотактического ПС (СПС) с высокой степенью кристалличности. Увеличение степени кристалличности полимерной матрицы связано с десорбцией физически связанной воды на рутиле, приводящей к генерации заряженных центров и, следовательно, к выпрямлению полимерных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алиев И. И.* Электрохимические материалы и изделия: Справочник. М.: ИПРадиокофт, 2007. 352 с.

2. *Анискина Л. Б., Викторович А. С., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э.* Применение полиэлектролитной модели для объяснения механизма выпрямления полимерных цепей волокнитов на основе полиэтилена и полипропилена // Физика диэлектриков (Диэлектрики—2011): Материалы XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. Т. 2. С. 161–163.

3. *Беккер Х.* Органикум / Пер. с нем. М.: Мир, 1992. Т. 2. 474 с.

4. *Беленький Б. П.* Конденсаторы // Базовые лекции по электронике. Электровакуумная, плазменная и квантовая электроника / Под общ. ред. В. М. Пролейко. М.: Техносфера, 2009. Т. 1. 480 с.

5. *Бурда В. В., Галиханов М. Ф., Гороховатский Ю. А., Карулина Е. А., Чистякова О. В.* Электретное состояние в композитных материалах на основе полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO_2 // Физика диэлектриков (Диэлектрики—2011): Материалы XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 23□26 мая 2011 г. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. Т. 2. С.165–168.

6. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Ю. К. Годовский, В. С. Папков (пер. с англ.). М.: Мир,1976. Т. 1. 623 с.

7. *Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979. С. 352.

8. *Дашевский В. Г.* Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 283 с.

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

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

11. *Калашников С. Г.* Электричество: Учебное пособие. 6-е изд. М.: Физматлит, 2004. 624 с.

12. *Крыжановский В. К., Бурлов В. В.* Прикладная физика полимерных материалов. СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001. 261 с.

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

14. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков / Пер. с яп. М. М. Богачихина и Л. Р. Зайонца. М.: Энергия, 1976. 336 с.

15. *Сутягин В. М., Ляпков А. А.* Физико-химические методы исследования полимеров: Учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 130 с.

16. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии: Учебник для вузов: В 2 т. Серия: Лучший зарубежный учебник. М.: Мир, 2009. Т. 2. 1072 с.

17. Энциклопедия полимеров / Гл. ред. В. А. Каргин. М.,1977.- Т. 2. 1150 с.

REFERENCES

1. *Aliev I. I.* Elektrohimicheskie materialy i izdelija: Spravochnik. M.: IPRadiokoft, 2007. 352 s.

2. *Aniskina L. B., Viktorovich A. S., Karulina E. A., Tazenkov B. A., Temnov D. E.* Primenenie polielektrolitnoj modeli dlja objjasnenija me-hanizma vyprjamlenija polimernyh tsepej voloknitov na osnove polietilena i polipropilena // Fizika dielektrikov (Dielektriki—2011): Materialy XII Mezhdunarodnoj konferentsii, Sankt-Peterburg, 23–26 maja 2011 g. SPB.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. T. 2. S. 161–163.

3. *Bekker H.* Organikum / Per. s nem. M.: Mir, 1992. T. 2. 474 s.

4. *Belen'kij B. P.* Kondensatory // Bazovye lektsii po elektronike. Elektrovakuumnaja, plazmennaja i kvantovaja elektronika / Pod obshch. red. V. M. Prolejko. M.: Tehnosfera, 2009. T. 1. 480 s.

5. *Burda V. V., Galihanov M. F., Gorohovatskij U. A., Karulina E. A., Chistjakova O. V.* Elektretnoe sostojanie v kompozitnyh materialah na osnove polietilena vysokogo davlenija s nanodispersnymi napolniteljami SiO_2 // 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. 165–168.

6. *Vunderlih B.* Fizika makromolekul. Kristallicheskaja struktura, morfologija, defekty / Ju. K. Godovskij, V. S. Papkov (per. s angl.). M.: Mir, 1976. T. 1. 623 s.

7. *Gul' V. E., Kuleznev V. N.* Struktura i mehanicheskie svojstva polimerov. M.: Vysshaja shkola, 1979. S. 352

8. *Dashevskij V. G.* Konformatsionnyj analiz makromolekul. M.: Nauka, 1987. 283 s.

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

10. Kuptsov A. H., Zhizhin G. N. Fur'e-KR i Fur'e-IK spektry polimerov: Spravochnik. M.: Fizmatlit, 2001. 582 s.

11. *Kalashnikov S. G.* Elektrichestvo: Uchebnoe posobie. 6-e izd. M.: Fizmatlit, 2004. 624 c.

12. *Kryzhanovskij V. K., Burlov V. V.* Prikladnaja fizika polimernyh materialov. SPb.: Izd-vo SPbGTI (TU), 2001. 261 s.

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

14. *Okadzaki K.* Tehnologija keramicheskih dielektrikov / Per. s jap. M. M. Bogachihina i L. R. Zajonca. M.: Energija, 1976. 336 s.

15. *Sutjagin V. M., Ljapkov A. A.* Fiziko-himicheskie metody issledovanija polimerov: Uchebnoe posobie. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2008. 130 s.

16. *Hauskroft K., Konstebl E.* Sovremennyj kurs obshchej himii: Uchebnik dlja vuzov: V 2 t. Serija: Luchshij zarubezhnyj uchebnik. M.: Mir, 2009. T. 2. 1072 s.

17. Entsiklopedija polimerov / Gl. red. V. A. Kargin. M., 1977. T. 2. 1150 s.

В. А. Бордовский, П. П. Серегин, Н. И. Анисимова,
А. С. Налетко, Т. Ю. Рабчанова

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ФТОРИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{151}Eu, ^{161}Dy и ^{155}Gd определено валентное состояние атомов европия, диспрозия и гадолиния во фторидных и силикатных стеклах. Европий в структуре стекол стабилизируется как в двухвалентном, так и в трехвалентном состояниях. Валентное состояние европия зависит от температуры расплава и от присутствия в составе шихты восстановителей. Атомы диспрозия в стеклах стабилизируются преимущественно в трехвалентном состоянии, однако введение в состав шихты восстановителя позволяет стабилизировать часть атомов диспрозия в двухвалентном состоянии. В структуре стекол атомы трехвалентного га-