

УДК 541.64:678

А. А. Гужова, Д. Э. Темнов, М. Ф. Галиханов,  
Ю. А. Гороховатский

## ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЛАКТИДА С ПОМОЩЬЮ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

*Ключевые слова: коронозэлектрет, полилактид, титанат бария, термостимулированная релаксация потенциала поверхности.*

*Исследованы коронозэлектреты на основе композиций полилактида с титанатом бария. Установлено, что наиболее стабильными электретными свойствами обладают пленки с 2% содержанием титаната бария. Приведены объяснения наблюдаемых закономерностей.*

*Keywords: corona electrets, polylactic acid, barium titanate, thermally stimulated potential relaxation.*

*Corona electrets based on compositions of polylactic acid and barium titanate were studied. Composition of polylactic acid and 2 wt.% BaTiO<sub>3</sub> shows the most stable electret properties. Explanation of the observed behavior has been offered.*

### Введение

В связи с расширяющимися областями применения электретов - диэлектриков, обладающих избыточным или распределенным зарядом и способных создавать в окружающем пространстве постоянное электрическое поле – в последнее время активно ведется поиск новых материалов для их изготовления [1, 2]. Одними из таких перспективных материалов являются биоразлагаемые полимеры, например, полилактид (ПЛА), который производится из возобновляемого растительного сырья и разлагается в компосте за один месяц [3].

Для изготовления электретов часто применяют поляризацию полимеров в коронном разряде, преимуществами которой являются высокая скорость процесса и относительная простота аппаратного оформления. При униполярном коронном разряде происходит инжекция носителей зарядов (электронов, ионов) внутрь диэлектрика и удержание их энергетическими поверхностными и объемными ловушками. Однако ПЛА, как полярный полимер, плохо электризуется в поле коронного разряда. Полярные группы полилактида способствуют захвату инжектированных носителей зарядов энергетически мелкими поверхностными ловушками, что способствует быстрому спаду заряда коронозэлектретов [4, 5].

Одним из способов повышения стабильности электретных характеристик полимеров является их модификация дисперсными наполнителями различной природы [6 – 9].

В этой связи целью работы было получение пленочных материалов на основе композиций полилактида с дисперсным наполнителем и изучение их электретных свойств.

### Экспериментальная часть

Для исследований был выбран L-полилактид (Direct Coprogation Lot #: 902-57-1) с плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup> и температурой стеклования 327 К (54°C). В качестве дисперсного наполнителя использовался химически чистый титанат бария (ТУ 6-09-3963-84) с плотностью 6,08 г/см<sup>3</sup> и температурой Кюри 398 К (125 °C). Приготовление полимерных композиций ПЛА с 2, 4 и 6 мас. % BaTiO<sub>3</sub> осуществлялось методом смешения наполнителя с 5% раствором полилактида в хлороформе. Приготовление пленок толщиной 15 мкм осуществляли методом полива из раствора. Образцы высушивались в течение 3 суток при комнатной температуре в вытяжных шкафах, после чего подвергались электретированию в поле отрицательного коронного разряда. Напряжение поляризации составляло 5 кВ, время поляризации – 30 секунд.

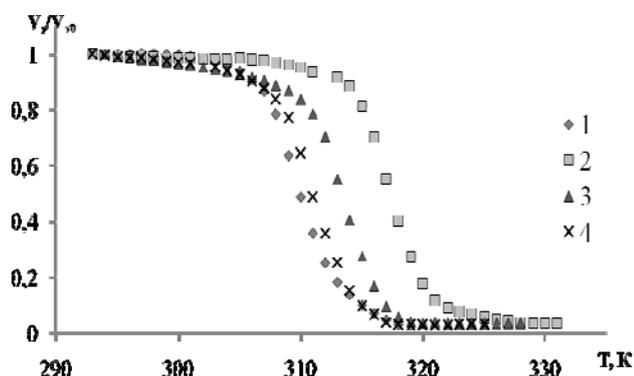
Изучение температурной стабильности электретного состояния композиций проводилось с помощью метода термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП) [10], заключающегося в измерении потенциала поверхности образцов при линейном нагреве со скоростью 0,08 К/сек сразу после поляризации. Сравнение кривых спада потенциала поверхности композиционных пленок представлены в относительных единицах  $V_s/V_{s0}$ , где  $V_{s0}$  – первоначальное значение потенциала поверхности полимерной композиции.

### Результаты и их обсуждение

Величина и стабильность электретных характеристик полимеров зависит от количества инжектированных носителей зарядов, проникающих внутрь материала во время поляризации в коронном разряде и закрепляющихся на энергетических

ловушках различной природы. Проведенные ранее исследования [11] показали, что полилактид обладает достаточно низкими и нестабильными электретыными свойствами. Так, начальный потенциал поверхности электрета на основе полилактида всего 0,2 кВ и при хранении в комнатных условиях  $V_s$  практически полностью релаксирует на вторые сутки хранения.

При изучении температурной стабильности электретного состояния полилактида было выяснено, что на температурной кривой спада потенциала поверхности можно выделить три области: область относительной стабильности потенциала поверхности, область резкого спада и область полной релаксации потенциала поверхности (рис.1, кр. 1).



**Рис. 1 - Кривые ТСРП композиций полилактида с титанатом бария: 1 – ПЛА, 2 – ПЛА с 2 мас. % BaTiO<sub>3</sub>, 3 – ПЛА с 3 мас. % BaTiO<sub>3</sub>, 4 – ПЛА с 6 мас. % BaTiO<sub>3</sub>**

Видно, что уже при 307 К (34 °С) начинается область резкого спада потенциала поверхности полилактида, а при 317 К (44 °С) наблюдается полная релаксация его электретного состояния (рис.1, кр. 1). Близость этой температуры к температуре стеклования ПЛА позволяет объяснить наблюдаемое следующим образом. В процессе электретирования в коронном разряде носители заряда, попадая в полимер, поляризуют близлежащие диполи и в поле инжектированного заряда происходит их ориентация [12], при этом, основная часть носителей заряда находится именно в поверхностных ловушках [5]. Времена релаксации такой дипольной поляризации очень малы, при повышении температуры вращение звеньев макромолекул ПЛА происходит относительно свободно и при достижении температуры стеклования полилактида, разрушение сформировавшейся в нем системы упорядоченных диполей ведет к высвобождению инжектированного заряда, т.е. к релаксации электретного состояния.

Исследования показали, что наполнение полилактида титанатом бария существенно влияет на величину и стабильность электретных характеристик. Видно (рис.1, кр. 2), что введение 2 % BaTiO<sub>3</sub> приводит к смещению начала области резкого спада потенциала поверхности до 313 К

(39°С), а полная релаксация заряда наблюдается при 326 К (53°С).

Увеличение электретных характеристик полилактида при наполнении дисперсным титанатом бария можно объяснить возникновением новых структурных элементов, способных служить ловушками носителей зарядов: границы раздела фаз, разрыхленного адсорбционного слоя полимера вблизи поверхности наполнителя. Увеличение количества ловушек инжектированных зарядов несомненно благоприятно сказывается на способности диэлектриков поляризоваться в поле коронного разряда и увеличивает стабильность их потенциала поверхности.

Наполнители оказывают значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц полимеров и на спектр времен их релаксации. Это происходит из-за адсорбции макромолекул на твердой поверхности с образованием адгезионной связи полимер – наполнитель, в результате чего макромолекула фиксируется, и свобода ее движения в прилегающих к поверхности участках ограничивается. То есть, в наполненном полилактиде около поверхности титаната бария имеется слой макромолекул с ограниченной подвижностью. Это затрудняет релаксацию дипольной поляризации в композициях ПЛА и увеличивает температурную стабильность их электретных свойств (рис. 1).

Однако, при содержании титаната бария в полилактиде выше 2 мас. % наблюдается постепенное снижение стабильности потенциала поверхности (рис.1, кр. 3-4), хотя потенциал поверхности композиций более стабилен, чем у чистого полимера. Следует заметить, что общий ход зависимости электретных свойств от содержания наполнителя (с максимумом при введении от 2 до 4 % дисперсного компонента) характерен для систем полимер – наполнитель [6-8]. Снижение стабильности потенциала поверхности полилактида при большом содержании титаната бария можно объяснить, во-первых, ориентацией доменов этого сегнетоэлектрика, формирующих гетерозаряд. Во-вторых, уменьшение электретных характеристик полимерных композиций может быть объяснено простым снижением в них количества электретизируемого в коронном разряде компонента, т.е. полимера.

### Заключение

Таким образом, полилактид проявляет неудовлетворительные электретные свойства: низкое значение начального потенциала поверхности и быструю релаксацию заряда. Внесение дисперсного наполнителя способствует повышению стабильности потенциала поверхности композиций на основе полилактида. Самые стабильные значения потенциала поверхности наблюдаются у короноэлектретов на основе композиций полилактида с 2 %-ным наполнением титанатом бария.

## Литература

1. T. Yovcheva *Corona charging of synthetic polymer films*, Nova Science Publishers Inc, New York,; 2010. 60 с.
2. А.А. Рычков, В.Г. Бойцов, *Электретный эффект в структурах полимер-металл*, Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт Петербург 2000. 250 с.
3. В.А. Фомин, В.Б. Гузеев, *Пласт. Массы*, 2, 42 – 46 (2001)
4. М.Ф. Галиханов, Л.А. Бударина, *Пласт. массы*, 1, 40 – 42 (2002)
5. С.Г. Боев, С.А. Лопаткин, В.Я. Ушаков, *Межвузовский сборник МИЭМ*, 71 – 73, (1988)
6. И.М. Вертячих, Л.С. Пинчук, Е.А. Цветкова, *Высокомолек. соед. Сер. Б.*, 29, 6, 460-463, (1987)
7. H. Zhang, Q. Yang, W. Wang, *Proc. of 9<sup>th</sup> Int. Symp. on Electret* (Shanghai, China, 1996) P. 323–326.
8. М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.Я. Дебердеев, *Материаловедение*, 9, 24 – 29 (2003)
9. М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.Я. Дебердеев, *Вестник Каз. технол. ун-та*, 2, 374 – 378 (2003)
10. Ю.А. Гороховатский, Д.Э. Темнов, *Известия РГПУ им. А.И. Герцена (естественные и точные науки)*, 38, 8, 24 – 34 (2007)
11. А.А. Муслимова, А.П. Виранева, Т.А. Йовчева, М.Ф. Галиханов, *Вестник Каз. технол. ун-та*, 10, 128 – 130 (2012)
12. Л.С. Пинчук, В.А. Гольдаде, *Электретные материалы в машиностроении*. Инфотрибо, Гомель, 1998. 288 с.

---

© **А.А. Гужова** – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Д. Э. Темнов** – канд. физ.-мат. наук, доц. каф. общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена; **М. Ф. Галиханов** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, mgalikhanov@yandex.ru; **Ю. А. Гороховатский** – зав. каф. общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.