

В. В. Бурда, Ю. А. Гороховатский, Е. А. Карулина,
И. А. Загидуллина

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ С БИНАРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ (ПЭВД+КРАХМАЛ+АЭРОСИЛ)

Ключевые слова: композиционные полимерные пленки, электретные свойства, полиэтилен, аэросил, крахмал.

Приведены результаты исследования образцов пленок полиэтилена высокого давления с бинарным наполнителем (аэросил + крахмал) методами термостимулированной релаксации потенциала и термостимулированной деполаризации. Отмечается, что при увеличении концентрации аэросила наблюдается низкотемпературный участок спада потенциала, что снижает стабильность электретного состояния пленок полиэтилена и эффективность их использования в качестве активных биоразлагаемых упаковочных материалов. В работе предпринята попытка объяснения природы и возможных путей снятия данной низкотемпературной неустойчивости электретного состояния в композитных пленках с бинарным наполнителем.

Keywords: composite polymer films, electret state, polyethylene, aerosil, starch.

The results of investigation of samples of low density polyethylene films with binary filler (aerosil and starch) by methods of thermally stimulated potential relaxation and thermally stimulated depolarization are discussed. It is noted that with increasing concentration of aerosil a low-temperature portion of potential decay is observed, which reduces the stability of the electret state in polyethylene films and the efficiency of their use as active biodegradable packaging materials. The present research is an attempt to explain the nature and the possible ways to remove the observed low-temperature instability of the electret state in the composite films with binary filler.

Введение

В настоящее время в мире науки большое внимание уделяют сохранению экологии планеты, и не последнее место в решении данной проблемы занимает утилизация пластиковых отходов. Как известно, почти все полимеры отличаются невероятной «живучестью», наиболее широкое применение получил полиэтилен высокого давления (ПЭВД), который используется для изготовления пленки, листов, бутылей, бочек и других разнообразных изделий, однако его разложение может длиться сотни лет. Радикальным решением проблемы полимерного мусора является создание полимеров, способных при соответствующих условиях подвергаться биодegradации с образованием безвредных для живой и неживой природы веществ.

Такой полимер, как полиэтилен, обладает почти абсолютной стойкостью к микроорганизмам. Он способен ассимилироваться микроорганизмами только в том случае, когда его молекулярная масса уменьшена в 30–40 раз, т.е. почти в виде олигомера. Как один из вариантов сокращения периода деструкции в полимер добавляют крахмал, который разлагается очень быстро, тем самым как бы разваливая полимер на короткие цепочки. В этом случае полимер можно назвать, условно биоразлагаемым.

В то же время, большую популярность получили так называемые активные упаковочные материалы (материалы, обладающие бактерицидными свойствами), одним из вариантов создания которых является электретирование полимера [1–4]. Однако, как показали исследования далеко не все полимерные пленки, в том числе биоразлагаемые, являются хорошими электретами (т. е. имеют достаточно длительное время хранения электретного состояния). Например, ранее проведенные исследования показали [5], что внедрение

крахмала 4% и 6% объема в полимерную матрицу полиэтилена приводит к снижению стабильности электретного состояния композиций ПЭВД с крахмалом. Выбор такого процентного содержания крахмала связан с тем, что именно при таком содержании крахмала начинается интенсивная деструкция композитных пленок в компосте [6], т.е. такие пленки можно отнести к условно биоразлагаемым. Однако сроки хранения электретного состояния в таких пленках составляют порядка 5–9 часов, чего явно недостаточно для создания активных (длительное время сохраняющих органолептические свойства продуктов) биоразлагаемых (решающих проблему утилизации) упаковочных материалов.

Целью данной работы явилось исследование электретного состояния композиционных полимерных пленок на основе полиэтилена высокого давления с бинарным наполнителем крахмал и аэросил.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77). В качестве наполнителя использовались: картофельный крахмал (ГОСТ 7699-78), аэросил марки А-175 (ГОСТ 14922-77).

Смешение полимера с наполнителем осуществлялось на лабораторных микровальцах при температуре 135 ± 5 °С и времени смешения 3 мин. Приготовление пластинок толщиной 0,2 мм осуществлялось прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 170 ± 5 °С и времени выдержки под давлением 5 мин.

Зарядка осуществлялась в поле коронного разряда. Образцы хранились в бумажных конвертах при комнатной температуре.

Электретную разность потенциалов поверхности $U_{ЭРП}$ измеряли компенсационным методом с помощью вибрирующего электрода по ГОСТ 25209-82.

Измерение токов термостимулированной деполяризации (ТСД) проводилось на установке TSC-II фирмы Setaram, Франция.

Термостимулируемая релаксация потенциала поверхности (ТСРП) определялась после зарядки образца в поле коронного разряда. Образец помещался под измеритель потенциала поверхности и нагревался с постоянной скоростью с помощью электрической печки. Регистрацию и визуализацию спектра ТСРП осуществляли на персональном компьютере.

Результаты и их обсуждение

В работе [7] было показано, что введение наполнителя аэросила, обладающего, как известно, способностью адсорбировать воду [8], резко увеличивает температурную и временную стабильность электретного состояния пленок полиэтилена (как исходных, так и с крахмалом). Время хранения электретного состояния у пленок ПЭВД с бинарным наполнителем крахмал и аэросил увеличилось до 100 – 130 суток, что позволяет рекомендовать их в качестве активных биоразлагаемых упаковочных материалов.

Дополнительные исследования показали, что при увеличении концентрации аэросила появляется низкотемпературный участок спада потенциала (в районе 20-60°C), что снижает стабильность электретного состояния пленок полиэтилена и эффективность использования данного материала (рис. 1). Выясним природу и возможность путей снятия этой нестабильности электретного состояния в композитных пленках ПЭВД с бинарным наполнителем (крахмал и аэросил).

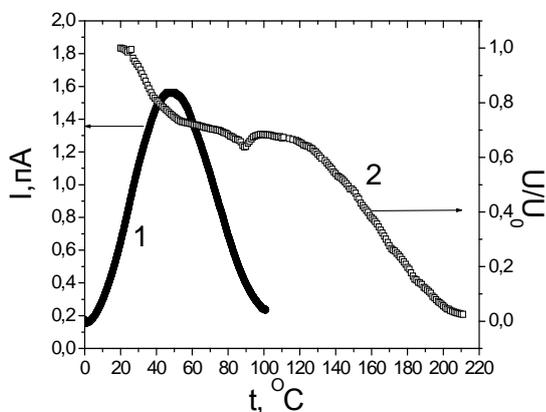


Рис. 1 - Значения поверхностного потенциала и тока деполяризации для образцов полиэтилена с крахмалом и аэросилом, заряженных в поле отрицательного коронного разряда: 1 – ток короткого замыкания; 2 – поверхностный потенциал. Скорость нагревания 5°C/мин

Для выяснения механизмов, отвечающих за низкотемпературный участок спада потенциала в ПЭВД с бинарным наполнителем, было проведено сравнение результатов исследований, проведенных методами ТСД.

Из полученных данных (рис. 1) видно, что в области температур 50-90°C с увеличением содержания аэросила пик тока ТСД, коррелирующего с областью низкотемпературного спада потенциала, величина пика растет с увеличением процентного содержания наполнителя в пленках с 4% (рис. 2) крахмала,

аналогичный результат наблюдается и в пленках с 6% крахмала.

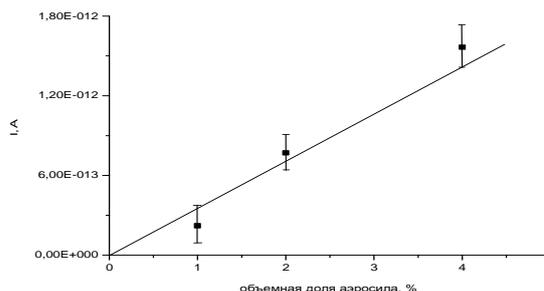


Рис. 2 - Зависимость величины пиков токов ТСД от объемного содержания аэросила для пленок ПЭВД с 4% крахмала с различным содержанием аэросила

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что релаксационный процесс в области низких температур следует отнести к ориентации полярных образований, содержащих аэросил, а не к объемной проводимости полимера [9].

Дополнительными данными, свидетельствующими в пользу механизма релаксации заряда в области низких температур, связанного с ориентацией полярных образований, содержащих аэросил во внутреннем поле полимерного электрета, являются кривые ТСРП для композитных пленок ПЭВД с 4% крахмала и 4% аэросила, заряженных при разных знаках коронного разряда, представленных в абсолютных величинах. Положение и величина спада потенциала в области низких температур для обеих пленок практически не различается, тогда как в области более высоких температур у пленки, заряженной в положительной короне, спад начинается гораздо раньше (рис. 3).

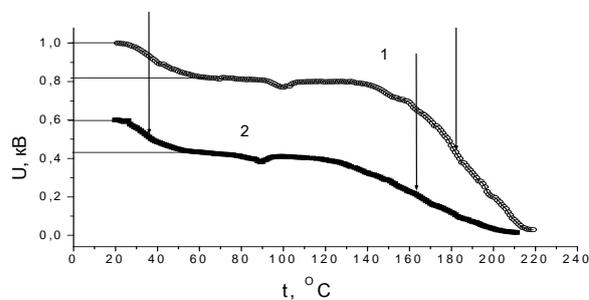


Рис. 3 - ТСРП композиционных пленок при одинаковой скорости нагрева 0,09 К/с: 1 – ПЭВД с 4% крахмала и 4% аэросила заряженные при отрицательном знаке коронного разряда, 2 – ПЭВД с 4% крахмала и 4% аэросила заряженные при положительном знаке

Подтверждением данного вывода могут служить измерения ТСРП пленок ПЭВД с бинарным наполнителем, электретированных при температуре выше низкотемпературного спада (рис.4).

Если за низкотемпературный спад отвечают полярные структуры, то предварительный прогрев полимера должен привести к увеличению подвижности полярных сегментов, и, следовательно, более эффективной их ориентации при электретировании, и, как следствие, к исчезновению низкотемпературного

спада, что и наблюдается экспериментально. Кроме того, замечается снижение величины начального потенциала.

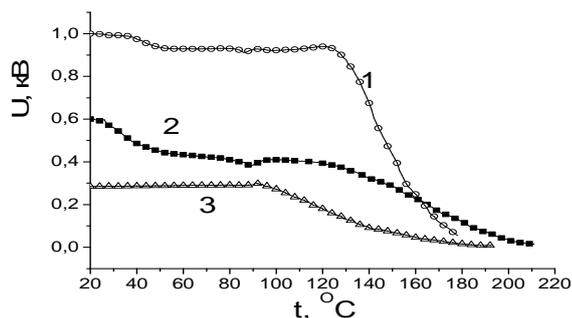


Рис. 4 - Спектры ТСРП композиционных пленок при одинаковой скорости нагрева 0,09 К/с заряженных при положительном знаке коронного разряда: 1 – ПЭВД с 4% крахмала и 1% аэросила заряженная при $t=20^{\circ}\text{C}$; 2 – ПЭВД с 4% крахмала и 4% аэросила заряженная при $t=20^{\circ}\text{C}$; 3 – ПЭВД с 4% крахмала и 4% аэросила заряженная при $t=60^{\circ}\text{C}$

Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать заключение о том, что причиной спада потенциала в области 20-60 $^{\circ}\text{C}$ для пленок ПЭВД с бинарным наполнителем (крахмал и аэросил), при повышенном содержании аэросила, служит ориентация дипольных образований, содержащих аэросил. Суммируя все вышеизложенное, мы рекомендуем использовать в качестве активной биоразлагаемой упаковки композитные полимерные пленки на основе полиэтилена высокого давления с бинарным наполни-

телем (крахмал и аэросил) при содержании крахмала не более 6%, а аэросила – 1%. При таких сочетаниях наполнителей аэросила достаточно для сорбции молекул воды а, следовательно, для подавления объемной проводимости пленки, экранирование же поля электрета полярными образованиями, содержащими аэросил, незначительно. Электретирование пленок с повышенным содержанием аэросила при температуре выше низкотемпературного спада потенциала приводит к ориентации полярных образований, в результате чего исчезает низкотемпературный спад потенциала, но также снижается величина исходного потенциала.

Литература

1. М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев, *Вестник Казанского технологического университета*, №4, 45-57 (2010);
2. М.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, Р.Я. Дебердеев, *Вестник Казанского технологического университета*, №1, 163-167 (2004);
3. М.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, Р.Я. Дебердеев, А.Ю. Крыницкая, В.А. Сотников, *Пищевая промышленность*, №7, 18-19 (2005);
4. М.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, А.Ю. Крыницкая *Хранение и переработка сельхозсырья*, №5, 59-63 (2006);
5. В.В. Бурда, Ю.А. Гороховатский, Е.А. Карулина, О.А. Карулина, *Научное мнение*, №3, 212-217 (2013);
6. М.Ф. Галиханов М.Ф., А.К. Загрутдинова, И.А. Жигаева, Р.Я. Дебердеев, *Пластические массы*, №8, 41-45 (2009);
7. Ю.А. Гороховатский, Л.Б. Анискина, В.В. Бурда, М.Ф. Галиханов, И.Ю. Гороховатский, Б.А. Тазенков, О.В. Чистякова, *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*, №95, 63-77 (2009);
8. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, Москва, 2003. 592 с.;
9. Ю.А. Гороховатский, Д.Э. Темнов *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*, №8, 24-34, (2007).

© **В. В. Бурда** – асп. каф. общей и экспериментальной физики РГПУ им. А.И. Герцена, valentinburda@yandex.ru; **Ю. А. Гороховатский** – д-р физ.-мат. наук, проф., заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики РГПУ им. А.И. Герцена, yurig@fromgu.com; **Е. А. Карулина** – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и экспериментальной физики РГПУ им. А.И. Герцена, karulina@mail.ru; **И. А. Загидуллина** – канд. техн. наук, доц. кафедры ТППКМ КНИТУ, zagidullina_inna@mail.ru.