

А. А. Гужова, М. Ф. Галиханов

ГЛУБИНА ЗАЛЕГАНИЯ ЗАРЯДА В КОРОНОЭЛЕКТРЕТЕ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРА

Ключевые слова: коронозлектрет, полилактид, глубина залегания заряда.

Исследована глубина залегания зарядов коронозлектретов на основе полилактида. На основании наблюдаемых закономерностей была предложена модель распределения гомо- и гетерозарядов в полимере. Согласно модели, в объеме полимера можно выделить три уровня: верхний, где преобладает дипольная поляризация вследствие окисления поверхности полимера в коронном разряде, средний, в котором преобладают инжектированные носители заряда и нижний, где инжектированных носителей зарядов нет. Глубина залегания гетерозаряда в полилактиде составляет до 10 мкм, а гомозаряда – до 20 мкм.

Keywords: corona electrets, polylactic acid, charge depth.

Charge depth of corona electrets based on polylactic acid was studied. Model of homo- and heterocharge distribution in the polymer was offered according to the observed electret behavior. Three different levels are specified in bulk of the polymer. At the first level dipole polarization that occurs due to surface oxidation dominates. At the second level injected charge carriers prevail. At the third level there is no injected charge carriers. For polylactic acid film first level thickness is up to 10 μm , for the second one it is up to 20 μm .

Введение

В общей массе твердых бытовых отходов львиную долю составляет пластиковая упаковка, которая имеет срок распада при захоронении более ста лет. Применение биоразлагаемых полимеров для создания упаковки позволяет многократно уменьшить этот срок, то есть решается очень актуальная в настоящее время проблема захоронения бытовых отходов [1].

В тоже время, в упаковочной промышленности перспективными материалами являются полимерные электреты – диэлектрики, обладающие избыточным или распределенным зарядом и способных создавать в окружающем пространстве постоянное электрическое поле [2].

Полилактид (ПЛА) – продукт полимеризации молочной кислоты – сегодня рассматривается как один из наиболее перспективных биоразлагаемых полимерных материалов. Он производится из возобновляемого растительного сырья и разлагается в компосте за один месяц [1]. Применение полилактида в качестве материала для создания электретов открывает новые возможности для различных отраслей промышленности, в частности, упаковочной. Неслучайно ряд работ посвящен изучению электретных свойств биоразлагаемых полимерных композиций [3, 4].

Однако ранее было показано [5, 6], что электретные свойства полилактида, как полярного полимера, не всегда удовлетворяют требованиям практического применения электретов. Для поиска возможных путей улучшения электретных свойств данного материала необходимо понимание природы процессов накопления и релаксации в нем заряда.

Целью настоящей работы является изучение глубины залегания носителей заряда (гомо- и гетерозаряда) в коронозлектрете на основе полилактида.

В настоящее время существует ряд методик определения распределения зарядов в объеме полимера, таких как методы секционирования и состругивания, метод теплового импульса, метод нейтрализации заряда светом и др. [7 - 10]. Однако данные методы являются либо косвенными, либо подразумевают механическое воздействие на образцы, в результате чего принимаются определенные допущения, существенно влияющие на результаты экспериментов.

Наиболее целесообразным для определения глубины залегания зарядов представляется использование следующей методики [11, 12]: создаются двухслойные пленки из различных полимеров с варьируемой толщиной верхнего слоя. Полученные образцы далее электретируются в отрицательном коронном разряде. После измерения электретных свойств верхний слой образцов смывается растворителем, пленка нижнего слоя (подложка) просушивается, после чего проводятся измерения ее электретных свойств. В случае удаления верхнего слоя такой толщины, на которую проникают инжектированные носители заряда, нижний слой не будет иметь заряда.

Данная методика требует правильного подбора пар полимеров. Основными требованиями, предъявляемыми к материалу подложки, являются его нерастворимость в применяемом растворителе (или минимальная величина набухания) и схожая с изучаемым полимером химическая природа.

Экспериментальная часть

Объектом данного исследования был выбран L-полилактид (ПЛА). В качестве нижнего полимерного слоя использовался полиэтилентерефталат (ПЭТФ), в качестве растворителя применялся трихлорэтан (хлороформ).

Нанесение полилактида на ПЭТФ подложку осуществлялось из 5% раствора полимера в хлороформе при помощи ракеля с последующим

испарением растворителя под вытяжкой. Толщина покрытия задавалась при помощи направляющих различной высоты и контролировалась микрометром МК.

Электретирование образцов проводилось в коронном разряде с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см^2 в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации 30 кВ, время поляризации 30 с. Перед электретированием образцы выдерживали в термошкафу в течение 10 мин при 90°C .

Образцы хранились при комнатных условиях в бумажных конвертах.

Потенциал поверхности V_s , напряженность электрического поля E и эффективную поверхностную плотность заряда $\sigma_{\text{эф}}$ определяли с помощью прибора ИПЭП-1, принцип действия которого основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета. Погрешность измерения не превышала 5 %.

Удаление верхнего слоя образцов осуществлялось с помощью растворителя (трихлорэтан) под вытяжкой.

Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось ранее [5, 6], электретные свойства полилактида невысокие. Потенциал поверхности электретов на основе ПЛА спадает до нуля на третьи сутки. При нагревании выше 50°C заряд электрета полностью релаксирует.

На рисунке 1 приведены результаты изучения глубины залегания зарядов в исследуемом полимере.

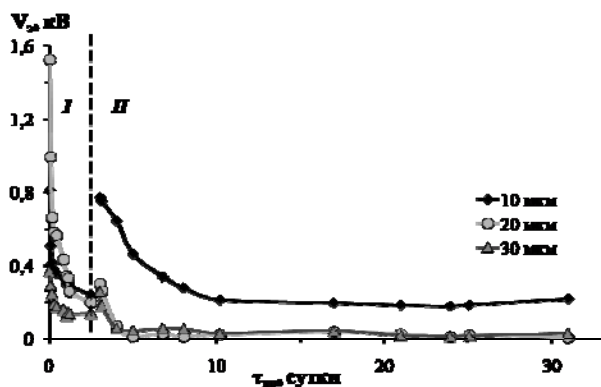


Рис. 1 - Изменение потенциала поверхности двухслойных коронозлектретов ПЛА – ПЭТФ при хранении до (область I) и после удаления (область II) верхнего слоя полилактида

Видно, что удаление верхнего слоя ПЛА оказывает существенное влияние на электретные свойства образцов. В одном случае потенциал поверхности подложки выше (рис. 1, кр. 1), а в других ниже (рис. 1, кр. 2 и 3), чем у двухслойных коронозлектретов. Аналогичная картина наблюдалась и для таких характеристик

исследуемых коронозлектретов, как напряженность электрического поля и эффективная поверхностная плотность заряда, результаты измерений которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Зависимость электретных свойств двухслойных пленок ПЛА-ПЭТФ от времени хранения до и после удаления верхнего слоя полилактида

Время хранения, сутки		до удаления			после удаления	
		0	1	3	4	30
V_s , кВ	10 мкм	0,81	0,30	0,24	0,67	0,2
	20 мкм	1,52	0,34	0,20	0,07	0,01
	30 мкм	0,37	0,15	0,14	0,06	0,03
E , кВ/м	10 мкм	48,4	21,9	14,3	40,2	13,1
	20 мкм	86,9	27,0	14,6	0,4	0,4
	30 мкм	21,9	7,3	8,5	3,5	1,4
$\sigma_{\text{эф}}$, мкКл/м ²	10 мкм	0,43	0,19	0,13	0,36	0,12
	20 мкм	0,58	0,24	0,13	0,00	0,00
	30 мкм	0,20	0,00	0,08	0,03	0,01

Наблюдаемую закономерность можно объяснить при помощи модели распределения гомо- и гетерозарядов в полимерных коронозлектретах, описанной в работе [11], внося небольшие коррективы с поправкой на то, что полилактид является полярным полимером. Согласно модели, схематично представленной на рисунке 2, весь объем полимерного коронозлектрета можно условно разделить на три уровня.

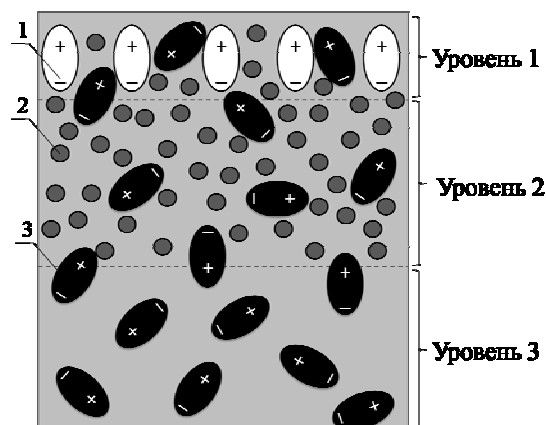


Рис. 2 - Модель распределения гомо- и гетерозарядов в полилактиде: 1 – диполи, образованные в результате окисления поверхности; 2 – инжектированные носители заряда; 3 – диполи в объеме полимера

На верхнем уровне коронозлектрета (рис. 2, уровень 1) преобладает дипольная поляризация групп, возникших на поверхности полилактида при обработке в коронном разряде вследствие окисления полимера.

На следующем уровне (рис. 2, уровень 2) преобладают инжектированные носители заряда. В

остальном объеме полимера (рис. 2, уровень 3) инжектированных носителей зарядов нет.

Также в объеме полилактида находятся диполи, которые могут ориентироваться во время электретирувания в коронном разряде. Однако эта поляризация затруднена вследствие малой подвижности макромолекул полимера при условиях электретирувания и быстро релаксирует при отключении поля коронного разряда.

После удаления верхнего слоя ПЛА, где преобладает дипольная поляризация вследствие окисления, вносящая отрицательный вклад в величину внешнего электрического поля электрета, электретные характеристики образцов должны увеличиваться. В случае полилактида толщина данного слоя составляет порядка 10 мкм (рис. 1, кр. 1).

При удалении слоя полилактида большей толщины удаляются инжектированные носители заряда, образующие гомозаряд, в результате чего происходит практически полный спад заряда, что можно наблюдать на рисунке 1 (кр. 2 и 3).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что глубина залегания гетерозаряда в полилактиде составляет до 10 мкм, а гомозаряда до 20 мкм. Этот факт необходимо учитывать при поисках путей повышения электретных свойств ПЛА.

Литература

1. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. // Пласт. массы, 2001, № 2, С. 42-46.
2. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я., Крыницкая А.Ю. Активная упаковка для масла // Пищевая промышленность, 2005, № 7, С. 18-19
3. Галиханов М.Ф., Загрудникова А.К., Астраханцева М.Н., Дебердеев Р.Я., Муслимова А.А. Электретные свойства композиций полипропилена с крахмалом //Материаловедение, 2010, № 1, С. 60-63.
4. Гороховатский Ю.А., Бурда В.В., Карулина Е.А., Карулина О.А. Перспективный упаковочный материал на основе композитных полимерных пленок с бинарным наполнителем //Научное мнение, 2013, № 3, С. 212-217.
5. Муслимова А.А., Виранева А. П., Йовчева Т.А., Галиханов М.Ф. Изучение электретных свойств короноэлектретов на основе полилактида // Вестник Казанского технологического университета, 2012, Т. 15, № 10, С. 128-130.
6. Гужова А.А., Темнов Д.Э., Галиханов М.Ф., Гороховатский Ю.А. // Вестник Казанского технологического университета, 2013, Т. 16, № 3, С. 73-75.
7. Борисова М.Э., Койков С.Н. Электретный эффект в диэлектриках //Изв. ВУЗов. Сер. Физика, 1979, № 1, С. 74-89.
8. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983. 487 с.
9. Луцкейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.
10. Драчев А.И., Гильман А.Б., Жуков А.А., Кузнецов А.А. Оценка глубины распределения заряда, инжектированного из плазмы разряда постоянного тока в тонкие пленки полиимида и // Химия высоких энергий, 2004, Т. 38, № 5, С. 387-390.
11. Галиханов М.Ф., Гарипов Р.М., Козлов А.А., Дебердеев Р.Я. Оценка распределения заряда в полимерном короноэлектрете // Материаловедение, 2010, № 11, С. 13-17.
12. Желтухина Е.А., Галиханов М.Ф., Мифтахова Э.Р., Дебердеев Р.Я. Исследование взаимосвязи глубины проникновения заряда с величиной поляризации полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета, 2012, Т. 15, № 15, С. 180-183

© А. А. Гужова – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; М.Ф. Галиханов – проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, mgalikhanov@yandex.ru.