

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 короноэлектретов [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 Corporation Lot #: 902-57-1) с плотностью 1,25 г/см³ и температурой стеклования 327 К (54 °С). В качестве дисперсного наполнителя использовался химически чистый титанат бария (ТУ 6-09-3963-84) с плотностью 6,08 г/см³ и температурой Кюри 398 К (125 °С). Приготовление полимерных композиций ПЛА с 2, 4 и 6 мас. % BaTiO₃ 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 $V_{\text{э}}/V_{\text{э}0}$, где $V_{\text{э}0}$ – 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 электретыми свойствами. Так, начальный потенциал поверхности электрета на основе полилактида всего 0,2 кВ и при хранении в комнатных условиях V практически полностью релаксирует за первые 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 ТСП композиций полилактида с титанатом бария: 1 – ПЛА, 2 – ПЛА с 2 мас. % BaTiO_3 , 3 – ПЛА с 4 мас. % BaTiO_3 , 4 – ПЛА с 6 мас. % BaTiO_3 . 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_3 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 прилежащих 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 электретируемого 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.