EDN: WYVHHS
УДК 621.315.61 *2.2.6*

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЛАКТИДНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА

И.А. Загидуллина, А.А. Гужова, А.И. Хасанов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
Российская Федерация, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Аннотация. В работе показано, что добавление аэросила (диоксида кремния) в полилактид приводит к изменению его электретных свойств. Изменение метода приготовления пленок из композиций полилактида и аэросила (отлив из раствора или горячее прессование) существенно сказывается как на геометрии образцов, так и на химическую структуру (содержание влаги в пленках) и, следовательно, на значения их электретных характеристик. Для объяснения привлекали метод ИК-спектроскопии, который показал, что разница связана с наличием в объеме образца молекул полярной жидкости (хлороформа, воды), присутствие которых повышает значения электропроводности образцов.

Ключевые слова: полилактид, аэросил, короноэлектрет, ИК-спектроскопия, потенциал поверхности.

Введение

В последнее время в научной литературе полилактид (ПЛА) позиционируется как новый материал для получения электретов [1, 2]. Однако данные об уровне и стабильности электретных свойств полилактида различаются, т.к. они зависят от формы (L- или D-стереоизомер), надмолекулярной структуры (степень кристалличности, размер кристаллов), условий хранения и эксплуатации (температура, влажность, давление), наличия в его составе химических добавок (или загрязнений), геометрических размеров образцов и т.п. [2-5]. Также надо обратить внимание, что электреты на основе полилактида разные авторы получают различных форм (пленки, листы, волокна, покрытия), различными методами формования (прессование, экструзия, melt-blown, 3D-печать, отлив из раствора) и поляризации (термополяризация, коронный разряд). Поэтому сравнивать значения электретных характеристик полилактидных образцов, изучаемых различными авторами не корректно. Целью настоящего исследования явилось сравнение электретных характеристик пленок из полилактида и его композиций в зависимости от метода их изготовления.

Материалы и методы

Для исследований были выбраны полилактид и аэросил (пирогенный диоксид кремния). Приготовление пленок осуществляли двумя методами: 1) ПЛА растворяли в хлороформе, затем в раствор ПЛА добавляли аэросил, с тем чтобы в пленках концентрация наполнителя составляла 2, 4 или 6 масс.%, и затем раствор заливали в специально приготовленные формы и высушивали при комнатной температуре; 2) смешение ПЛА и наполнителя производили на миксере «Brabender» а плёнки изготавливались на гидравлическом прессе. Поляризацию пленок проводили в коронном разряде. Измерение электретных свойств образцов (потенциал поверхности $V_э$, напряженность электрического поля E и эффективную поверхностную плотность зарядов $\sigma_{эф}$), проводили на измерителе

параметров электростатического поля ИПЭП-1. ИК-спектры снимали на приборе Agilent Cary 600 Series.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследований были созданы композиции полилактида с аэросилом и изучены их электретные свойства (табл. 1).

Таблица 1. Электретные характеристики полилактидных композиций

Состав пленки	Метод изготовления пленки	Начальные значения			Значения на 20-е сутки хранения		
		$V_э$, кВ	E, кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м^2	$V_э$, кВ	E, кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м^2
ПЛА	отлив	0,29	9,7	0,11	0,14	10,9	0,07
	прессование	2,73	170,3	1,51	0,19	17,0	0,08
ПЛА + 2% аэросила	отлив	0,13	5,3	0,05	0,28	2,2	0,01
	прессование	2,85	165,3	1,45	0,25	14,9	0,13
ПЛА + 4% аэросила	отлив	0,08	1,6	0,01	0,30	2,3	0,08
	прессование	3,30	193,0	1,70	0,22	12,3	0,11
ПЛА + 6% аэросила	отлив	0,06	6,2	0,05	0,21	2,5	0,02
	прессование	3,51	205,3	1,82	0,19	12,3	0,11

Если говорить о композициях полилактида с аэросилом, полученных методом смешения наполнителя с расплавом полимера, то прослеживается тенденция повышения значений электретных свойств ПЛА при добавлении дисперсных частиц. Оптимальной (для проявления композиций электретных свойств) рецептурой является образец полилактида с 2 % аэросила. Повышение уровня электретных характеристик полилактида при введении дисперсных частиц объясняется образованием структурных дефектов, действующих как ловушки для носителей заряда. Твердая поверхность наполнителя снижает сегментальную подвижность макромолекул полилактида из-за возникновения физических и водородных связей между макромолекулами и наполнителями. С одной стороны, это затрудняет поляризацию полилактида во время обработки в коронном разряде. С другой стороны, это затрудняет и даже исключает возможность релаксации поляризации, возникшей в электретированном образце. Особенно это касается дипольных групп (например, кислородсодержащих), образующихся под действием коронного разряда и ориентированных по полю коронного разряда – появляющийся в составе макромолекулы диполь фиксируется, свобода движения, колебания участка макромолекулы в прилежащих к поверхности участках ограничивается. То есть, в наполненном полилактиде около поверхности дисперсных частиц имеется слой макромолекул с ограниченной подвижностью, что замедляет (исключает) релаксацию дипольной поляризации в композициях полилактида. Вполне возможен и следующий механизм – дисперсные частицы выполняют роль макродиполей, в которых индуцируется дипольный момент при

обработке образца в электрическом поле коронного разряда. Применительно к аэросилу, данный механизм можно расписать следующим образом. Атомы кремния имеют ненасыщенную валентную связь, которая насыщается путем присоединения гидроксильной группы (ОН). Потеря или приобретение протона приводит к образованию отрицательно заряженной $[OH]^-$ или положительно заряженной группы $[H_2O]^+$ соответственно. При попадании такой дисперсной частицы в электрическое поле происходит перемещение заряженных групп по поверхности частицы в направлении противоположного электрода. В итоге в структуре композитов образуются макродиполи с повышенной концентрацией заряженных гидроксильных групп по обеим сторонам частицы наполнителя. Увеличение количества заряженных частиц, энергетических ловушек зарядов в композитах по сравнению с исходным полилактидом позитивно сказывается на способности образцов электретироваться в коронном разряде и увеличивает стабильность их потенциала поверхности, эффективной поверхностной плотности заряда и напряженности электрического поля.

Если говорить о композициях полилактида с аэросилом, полученных методом смешения наполнителя с раствором полимера, то они, как правило, обладают низким уровнем электретных характеристик. Это можно объяснить плохим диспергированием наполнителя и наличием агломератов с размерами, превышающих толщину образцов. Известно, что в условиях производства полимерные композиции нельзя получить простым добавлением наполнителя в раствор полимера, т.к. при этом не достигается высокая степень диспергирования агломератов наполнителя. Безусловно, можно применять специальные шаровые или бисерные мельницы, в которых агломераты наполнителя перетираются между твердыми поверхностями (например, между поверхностью металлических шаров), или ультразвуковые диспергаторы. Но основное ограничение связано с тем, что растворы полимеров имеют низкую концентрацию, а растворители являются очень дорогими.

В научной литературе большую разницу в уровне свойств полилактида объясняют наличием в образцах связанной воды: показано, что предварительный отжиг полилактидных пленок ведет к значительному увеличению уровня и стабильности значений их потенциала поверхности.

Для объяснения наблюдаемой разницы в свойствах образцов, полученных различными методами, были сняты их ИК-спектры. Существенной разности обнаружено не было. Если судить по группе полос поглощения 3550-3750 $см^{-1}$ (3700-3745 $см^{-1}$ – изолированные («свободные») группы –ОН, 3650-3660 $см^{-1}$ – изолированные пары соседних ОН-групп (винильные –ОН-группы), связанные водородными связями, 3650-3660 $см^{-1}$ – парные группировки –ОН-групп, между которыми имеется водородная связь), то вода в обоих образцах присутствует, но ее количество незначительно.

Известно, что при хранении полилактида происходит миграция молекул воды в объем полимера. Для исследуемых образцов об этом свидетельствуют ИК-спектры отпрессованных пленок ПЛА, зарегистрированных непосредственно после приготовления и после 90 суток хранения. Интенсивность полос поглощения при 3650-3660 $см^{-1}$, характерных для колебания молекул воды, отличаются практически в 3 раза, если считать по абсолютному значению, и в 4 раза, если рассчитывать ее по базисной линии. Полагаем, что с этим и связан существенный спад значений $V_э$, E и $\sigma_{эф}$ электретов, которые обратно пропорциональны значениям электропроводности. Сильное влияние влажности полимеров на величину их объемной удельной электрической проводимости полимеров (может происходить ее изменение на 1-3 порядка) известно, причем показано, что при этом молекулы воды являются лишь катализатором электропроводности и непосредственно в переносе заряда не участвуют.

Заключение

Таким образом, пленки полилактида, полученные прессованием, на порядок лучше электретируются в униполярном коронном разряде, чем пленки, полученные растворным методом. Лучшими электретными свойствами обладает пленка из композиции ПЛА с 2 %-ным содержанием пирогенного диоксида кремния (аэросила), полученная прессованием. Худшие свойства пленок, полученных отливом из раствора связаны с наличием в их объеме агломератов наполнителя и молекул полярной жидкости (хлороформа, воды), присутствие которых повышает значения электропроводности образцов.

Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (Соглашение №114/2024-ПД).

Список литературы

1. Qin Y. Improvement of Thermal Stability of Charges in Polylactic Acid Electret Films for Biodegradable Electromechanical Sensors / Y. Qin, X. Ma, Z. Ruan et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2024. - V. 16(45) - P. 62680-62692.
2. Galikhanov M. Improvement of Electret Properties of Polylactide by Loading Mineral Fillers / M. Galikhanov, A. Guzhova, I. Zagidullina // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. - 2022. - V. 29, No. 3. - P. 784-787.
3. Viraneva A. Pressure effect on the polymer electret films / A. Viraneva, T. Yovcheva, No. 5. - P. 1882-1886.
4. Guzhova A.A. Effect of polylactic acid crystallinity on its electret properties / A.A. Guzhova, M.F. Galikhanov, N.V. Kuznetsova et al. // AIP Conference Proceedings. – 2016. - V. 1767. - 020009.
5. Ma X. Biodegradable and bioabsorbable polylactic acid ferroelectrets with prominent piezoelectric activity / X. Ma, S. Zhukov, von Seggern H. //Adv. Electron Mater. - 2023. - V. 9, No. 3. - 2201070.

INFLUENCE OF THE METHOD OF OBTAINING POLYLACTIDE FILMS ON THEIR STRUCTURE AND ELECTRET PROPERTIES

I.A. Zagidullina, A.A. Guzhova, A.I. Khasanov

Kazan National Research Technological University,
68, K. Marx Street, Kazan, 420015, Russia Federation

Absrtact. The paper shows that the addition of aerosil (silicon dioxide) to polylactide leads to a change in its electret properties. Changing the method of film preparation from polylactide and aerosil compositions (pouring out of solution or hot pressing) significantly affects both the geometry of the samples and the chemical structure (moisture content in the films) and, consequently, the values of their electret characteristics. The method of IR spectroscopy was used for the explanation, which showed that

the difference is related to the presence of polar liquid molecules (chloroform, water) in the sample volume, the presence of which increases the values of the electrical conductivity of the samples.

Keywords: polylactide, aerosil, coronoelectret, IR spectroscopy, surface potentials

Материалы представлены на Международной научно-практической конференции «Современные подходы и практические инициативы в инженерных науках» (г. Казань, 2-3 октября 2025 года).

Статья представлена в редакцию 15 августа 2025 г.