

ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

С.М. Кулемина¹, И.В. Липский¹, Д.Э. Темнов¹, А.А. Гужова²

¹Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена
Российская Федерация, 191186, г. Санкт-Петербург, набережная реки Мойки, 48

²Казанский национальный исследовательский технологический университет
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

Аннотация. Методами термоактивационной спектроскопии исследованы плёнки полилактида с различным процентным содержанием белой сажи. Показано, что внедрение наполнителя в состав полимера приводит к образованию достаточно глубоких зарядовых ловушек на межфазной границе полимер-наполнитель. При поляризации композитных пленок в поле отрицательного коронного разряда эти ловушки обеспечивают стабильное электретное состояние, что делает возможным их использование в качестве активного упаковочного материала.

Ключевые слова: полилактид, электретное состояние, коронный разряд, релаксационный процесс, белая сажа.

Введение

За последние десятилетия проблема накопления пластиковых отходов стала одной из наиболее актуальных экологических тем. В числе перспективных направлений решения данной проблемы стало использование биоразлагаемых полимерных материалов, в том числе плёнок на основе полилактида (PLA), обладающих уникальными свойствами и безвредным влиянием на окружающую среду. Одним из инновационных решений в области экологически безопасной упаковки является активная упаковка на основе данного полимера: она не только экологична, но и обладает свойствами, позволяющими эффективно защищать содержимое от микробов и бактерий. Важной задачей разработки такой упаковки стало обеспечение стабильного электретного состояния материала, благодаря чему создаётся электростатическое поле, которое задерживает или отталкивает микроорганизмы, обеспечивая продолжительное время хранения содержимого [1, 2]. Таким образом, сочетание биodeградируемости и электретных свойств полимеров на основе полилактида является ключом к созданию устойчивой и эффективной упаковки для пищевой промышленности.

Целью данной работы стало исследование электретной стабильности PLA-плёнок, модифицированных добавлением в их состав белой сажи различного процентного содержания, методами термоактивационной спектроскопии. В качестве методов исследования были использованы метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) и метод термостимулированной деполяризации (ТСД), что позволило разделить параметры центров захвата заряда и ориентационной поляризации.

Методика эксперимента

Исследованы образцы композиций полилактида фирмы Nature Works, марки 4032D (температура плавления 155–170 °C) с наполнителем белой сажи БС-120 (производитель Роспак, ГОСТ 32159-2013), изготовленные в Казанском национальном исследовательском технологическом университете. По химическому составу белая сажа представляет тонкодисперсную гидратированную двуокись кремния SiO₂ процентным содержанием 85–95%.

Средний размер частиц наполнителя составлял 19–27 нм, удельная поверхность при этом была равна 120 ± 20 м²/г. Смешивание полимера с наполнителем осуществлялось при 180 °С в течение 5 мин с при скорости вращения валков 150 об/мин, после чего формировались пленки с помощью пресса YT-30RS в соответствии с ГОСТ 12019-66. Параметры пресования: температура 200 °С, давление 35 МПа, время предварительного нагрева 20 мин, время выдержки под давлением 5 мин, время охлаждения 2 мин. Исследуемые образцы имели толщину 300 ± 50 мкм, которая контролировалась с помощью электронного микрометра. Электретное состояние образцов определялось методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) [3]. Перед измерением образцы поляризовались в поле отрицательного коронного разряда при температуре 70 °С в течение 10 мин до достижения потенциала свободной поверхности порядка 1,5 кВ. Затем снималась температурная зависимость поверхностного потенциала при нагревании образца с постоянной скоростью. Для повышения стабильности электретного состояния все образцы перед поляризацией отжигались при 120 °С в течение 30 мин в свободном состоянии.

Измерения термостимулированного тока деполяризации (ТСД) выполнялись в атмосфере гелия с использованием установки TSC II (Setaram, Франция). Ток деполяризации регистрировался высокочувствительным электрометром Keithley с разрешением до 10^{-16} А, что обеспечивало высокую точность измерений слабых токов. На первом этапе измерений образцы PLA поляризовались контактным методом при температуре 100 °С в электрическом поле напряжённостью 500 В/мм в течение 2 мин; после поляризации образцы охлаждали при сохранении приложенного поля. На втором этапе поляризованный образец нагревали до 100 °С с постоянной скоростью при одновременной регистрации тока деполяризации.

Экспериментальные результаты

На рисунке 1 представлены температурные зависимости нормированного на единицу поверхностного потенциала для пленок полилактида без наполнителя и с различным содержанием последнего, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда. Как следует из представленных данных наилучшей термостабильностью обладают образцы, содержащие не менее 4% наполнителя «белая сажа».

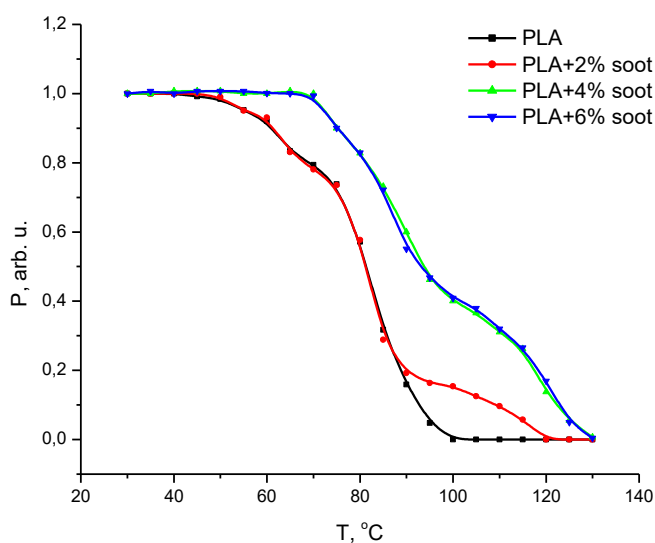


Рисунок 1. Зависимости поверхностного потенциала от температуры для исходных пленок, PLA + 2% белой сажи, PLA + 4% белой сажи, PLA + 6% белой сажи, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда

Как показано в работе [3], производная от поверхностного потенциала φ по температуре описывается выражением

$$\frac{d\varphi}{dT} = -\frac{\varphi_0 \omega_0}{\beta} \exp\left(-\frac{W}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_0}{\beta} \exp\left(-\frac{W}{kT'}\right) dT'\right) \quad (1)$$

где W – энергия активации электрически активных дефектов, ω_0 – эффективный частотный фактор, β – скорость нагрева. Выражение (1) по форме не отличается от температурной зависимости тока ТСТ КЗ в случае кинетики релаксации первого порядка, причем параметр W может иметь смысл как энергии активации равновесной проводимости или реориентации диполей, так и глубины ловушек для заряда, захваченного на них в процессе поляризации образца.

На рисунке 2 приведены рассчитанные по экспериментальным данным температурные зависимости $\frac{d\varphi}{dT}$. В температурном интервале 20 – 140°C наблюдается два релаксационных процесса: в районе 80°C и в районе 120°C. Следует отметить, что высокотемпературный процесс обнаруживается только для образцов с дисперсным наполнителем.

Первый из этих процессов, по всей видимости, связан с расстеклованием данного полимера и проявлением сегментальной подвижности макромолекул в данной температурной области [4], второй – образованием ловушек при добавлении в полимер нанодисперсного наполнителя [5], на которые захватываются электроны и/или отрицательные ионы, формирующиеся в процессе коронного разряда.

Для проверки последнего предположения были измерены токи термостимулированной деполяризации для образцов, поляризованных в достаточно слабых электрических полях контактным методом. При условии, что поляризующее электрическое поле недостаточно высоко ($\ll 10^8$ В/м), из металлического электрода в диэлектрик не может инжектироваться заряд и электрическая релаксация обусловлена только дипольной поляризацией или равновесной проводимостью полимера. В этом случае на спектрах ТСД должен отсутствовать пик в области 120°C, отчетливо наблюдаемый на рисунке 2 для пленок полилактида с 4% содержанием белой сажи.

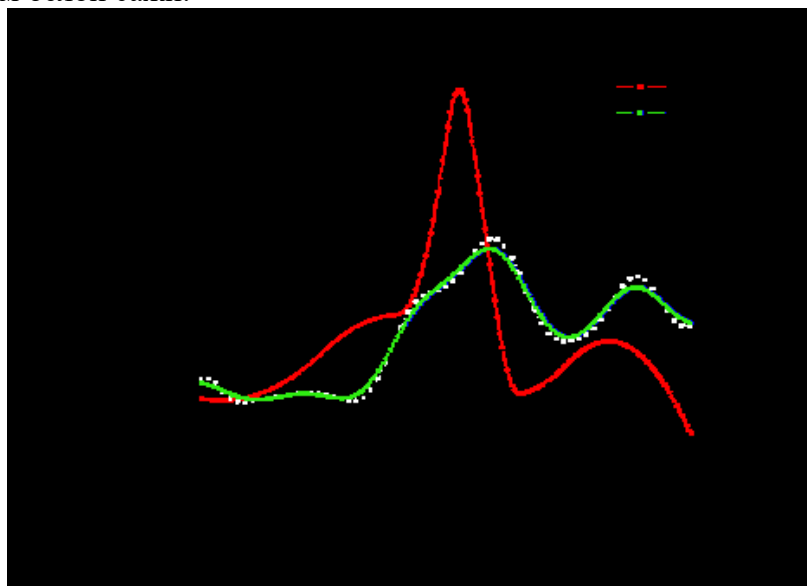


Рисунок 2. Температурные зависимости $\frac{d\varphi}{dT}$ для пленок полилактида с различным процентным содержанием белой сажи

На рисунке 3 приведено сравнение кривых ТСД, полученных при поляризации контактным методом в слабом электрическом поле и температурных зависимостей токов, пересчитанных по формуле (1) из зависимостей ТСРП, полученных при поляризации образцов в поле коронного разряда. Релаксационный процесс в высокотемпературной области наблюдается только для образцов с наполнителем, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда.

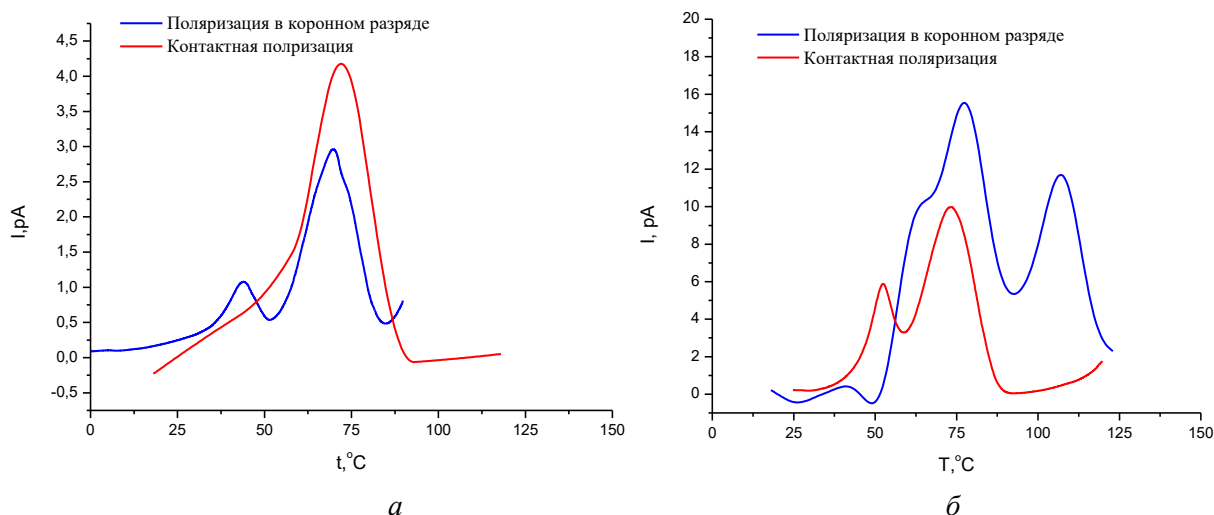


Рисунок 3. Температурные зависимости токов ТСД при поляризации контактным методом и в коронном разряде для пленок полилактида без наполнителя (а) и с 4% наполнителя «белая сажа» (б)

Данный факт говорит о том, что внесение наполнителя в полимерную матрицу приводит к образованию ловушек для отрицательного заряда, инжектируемого в образец во время его поляризации в сильном электрическом поле коронного разряда, и согласуется с ранее проведенными исследованиями электретоного состояния композитных пленок полилактида [6-9].

Образование зарядовых ловушек на межфазной границе полимер-наполнитель уже отмечалось в работах [10-12]. Дополнительным подтверждением данного факта является увеличение интенсивности релаксационного процесса в области 120°C при увеличении процентного содержания наполнителя с 2% до 4% (рис.2).

Для оценки времени релаксации электретоного состояния в композитных пленках полилактида были определены параметры высокотемпературного релаксационного процесса методом численного моделирования [13]. При использовании этого метода теоретические зависимости $\varphi(T)$ рассчитывались по формуле (1) и сравнивались с экспериментально наблюдаемыми. Критерием правильно определенных параметров W и ω_0 являлось наилучшее согласие между экспериментальной и теоретически рассчитанной кривой $\varphi(T)$.

Время релаксации τ рассчитывалось после этого по формуле:

$$\tau = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (2)$$

Значения параметров релаксационного процесса и времени релаксации при температуре $T = 300$ К приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры высокотемпературного релаксационного процесса

Образец	Процесс в области 120°C		
	W , эВ	ω_0 , с ⁻¹	τ , ч
PLA+2%	1,13	$7 \cdot 10^{12}$	360
PLA+4%	1,14	$7 \cdot 10^{12}$	540
PLA+6%	1,14	$7 \cdot 10^{12}$	540

Проведённые исследования демонстрируют, что введение белой сажи в полилактидную матрицу способствует созданию достаточно стабильного электретного состояния для использования данного материала в качестве активной упаковки пищевых продуктов. Наилучшей стабильностью при этом обладают пленки полилактида с не менее чем 4% содержанием наполнителя.

Заключение

Внесение в состав полилактида нанодисперсного наполнителя «белая сажа» способствует формированию достаточно стабильного электретного состояния данного полимера. Время релаксации при комнатной температуре поверхностного потенциала композитных полимерных пленок с процентным содержанием наполнителя не менее 4% составляет около 540 часов, что может быть перспективным для применения этих пленок в качестве активного упаковочного материала пищевых продуктов.

Проведенное исследование электретного состояния в композитных пленках полилактида методами термостимулированной релаксации потенциала и термостимулированной деполяризации позволяет сделать вывод о том, что за формирование стабильного электретного состояния в них отвечают зарядовые ловушки, образующиеся на межфазной границе полимер-наполнитель.

Благодарности

Исследование выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А. И. Герцена (проект № 57-ВГ).

Список литературы

1. Шабанова П. В. Разработка биоразлагаемых активных материалов на основе полилактида, бактериальной nanoцеллюлозы и растительных экстрактов / П. В. Шабанова, А. В. Абаева // Health, Food & Biotechnology. – 2024. – Т. 6. – №. 2.
2. Загидуллина И. А. Изменение электретных характеристик полилактида с помощью введения минеральных наполнителей / И. А. Загидуллина и др. // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23. – №. 5. – С. 79-83.
3. Гороховатский Ю. А. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала и термостимулированные токи короткого замыкания в предварительно заряженном диэлектрике / Ю. А. Гороховатский, Д. Э. Темнов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2007. – Т. 8. – №. 38.
4. Белов Д.А. Термомеханические свойства полилактидов /Д. А. Белов, Л. П. Круль, А. П. Поликарпов, И. А. Климовцова // Вестник БГУ, 2007. – № 3. – С. 40–46.
5. Гольдаде В. А. и др. Электретный эффект в полимерных нанокомпозитах (обзор) / В. А. Гольдаде и др. // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5. – №. 2. – С. 6-18.

6. Платко А. П. Электретный эффект в биоразлагаемых полимерных пленках полилактида с наноразмерным оксидом магния в качестве наполнителя / А. П. Платко и др. // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2018. – Т. 11. – №. 1. – С. 26-33.

7. Гороховатский Ю. А. Исследование особенностей релаксации заряда в коронозлектретированных пленках полилактида методом термостимулированных токов короткого замыкания / Ю. А. Гороховатский и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №. 6. – С. 26-28.

8. Гороховатский Ю. А. Пути повышения стабильности электретного состояния в композитных пленках полилактида / Ю. А. Гороховатский и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №. 4. – С. 27-30.

9. Загидуллина И. А. Влияние метода получения полилактидных пленок на их структуру и электретные свойства / И. А. Загидуллина, А. А. Гужова, А. И. Хасанов // Электроника, фотоника и киберфизические системы. – 2025. – Т. 5(3). – С. 119-123.

10. Галиханов М. Ф. Электретные свойства сополимера винилхлорида с винилацетатом и его композиций с тальком / М. Ф. Галиханов, В. А. Гольдаде, Р. Я. Дебердеев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 264-269.

11. Темнов Д. Э. Влияние дисперсного наполнителя на основе алюминия на электретные свойства полипропилена / Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2009. – №. 95. – С. 32-39.

12. Галиханов М.Ф. Изучение коронозлектретов на основе композиций полиэтилена и диоксида кремния / М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.Я. Дебердеев // Материаловедение. – 2003. – № 9. – С.24-29.

13. Volgina E. A. Effect of Irradiation on Cooperative Relaxation in Poly (vinylidene fluoride) / E. A. Volgina et al. //Radiation Physics and Chemistry. – 2025. – С. 113413.

THERMAL ACTIVATION SPECTROSCOPY OF POLYLACTIDE FILMS WITH DISPERSED FILLER

S. M. Kulemina ¹, I. V. Lipsky ¹, D. E. Temnov ¹, A. A. Guzova ²

¹Herzen State Pedagogical University, Saint-Petersburg
48, Moika River Embankment, Russian Federation, 191186, Saint Petersburg

²Kazan National Research Technological University
68, K. Marx Street, 420111, Kazan, Russian Federation

Abstract. Polylactide films with different percentages of white soot were studied using thermoactivation spectroscopy. It was shown that the incorporation of the filler into the polymer leads to the formation of sufficiently deep charge traps at the polymer-filler interface. When the composite films are polarized in a negative corona discharge field, these traps provide a stable electret state, making them suitable for use as an active packaging material.

Keywords: polylactide, electret state, corona discharge, relaxation process, white soot.

Статья представлена в редакцию 09.12.2025 г.