

DOI: 10.18721/JPM.111103

УДК 537.9

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИЛАКТИДА С НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИДОМ МАГНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

**А.П. Платко¹, Ю.И. Сотова¹, Ю.А. Гороховатский¹,
Е.А. Карулина¹, М.Ф. Галиханов²**

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Российская Федерация

В работе представлены результаты исследования механизмов релаксации заряда в композитных пленках на основе полилактида с наноразмерным гидрофильным наполнителем – оксидом магния методами термостимулированных токов короткого замыкания и термостимулированной релаксации поверхностного потенциала. Установлено оптимальное значение концентрации наполнителя – оксида магния (4 %) в пленках на основе полилактида, обеспечивающее наибольшую стабильность короноэлектретного состояния. По данным термоактивационной спектроскопии, для полимерной матрицы оценены методом слабой регуляризации значения эффективного частотного фактора и энергии активации глубоких ловушек для инжектированного заряда. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания активных (длительное время сохраняющих органолептические свойства продуктов) биоразлагаемых (решающих проблему утилизации) упаковочных материалов на основе полилактида с оксидом магния в качестве наполнителя.

Ключевые слова: полилактид; гидрофильный наполнитель; биоразлагаемая пленка; электретиrowание; заряд-дипольный комплекс; стабильность электретного состояния

Ссылка при цитировании: Платко А.П., Сотова Ю.И., Гороховатский Ю.А., Карулина Е.А., Галиханов М.Ф. Электретный эффект в биоразлагаемых полимерных пленках полилактида с наноразмерным оксидом магния в качестве наполнителя // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 1. С. 26 – 33. DOI: 10.18721/JPM.111103

ELECTRET EFFECT IN BIODECOMPOSED POLYLACTIDE FILMS FILLED WITH NANOSCALE MAGNESIA

**A.P. Platko¹, Yu.I. Sotova¹, Yu.A. Gorokhovatskiy¹,
E.A. Karulina¹, M.F. Galikhanov²**

¹ Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russian Federation;

² Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

In the paper, the results of studies in the charge relaxation mechanism in polylactide films with nanoscale hydrophilic filler (magnesia) have been obtained using thermally stimulated depolarization current (TSDC) and thermally stimulated surface-potential decay (TSSPD) methods. The loading of the hydrophilic filler (magnesia) was shown to result in the polymer conductance reduction, i. e., in the improvement of the electret properties of the composite. The optimal content of magnesia (4%) responsible for the highest electret state stability in polylactide films was determined. The values

of the effective frequency factor and the activation energy of the deep traps for the injected charge being inherent to the polymer matrix were estimated by regularization technique. The obtained results demonstrate the capability of making active (long time retaining the organoleptic properties of the products) and biodegradable (solving the problem of recycling) packaging materials based on composite polylactide films with magnesia as a filler.

Key words: polylactide; hydrophilous filler; biodecomposed film; electret state; charge-dipole complex

Citation: A.P. Platko, Yu.I. Sotova, Yu.A. Gorokhovatskiy, E.A. Karulina, M.F. Galikhanov, Electret effect in biodecomposed polylactide films filled with nanoscale magnesia, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 11(1) (2018) 26 – 33. DOI: 10.18721/JPM.11103

Введение

Синтетические полимеры нашли широкое применение в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов. При этом остро встала проблема утилизации этих полимерных материалов после их использования в качестве упаковки (сжигание приводит к выделению ядовитых газов, время разложения в компосте может превышать сотни лет).

Одним из способов решения данной проблемы является использование биоразлагаемых полимеров. На сегодняшний день самым перспективным материалом для этой цели считается полилактид (ПЛА) – полимер, мономер которого (лактид $C_3H_4O_2$) получают из молочной кислоты. Было установлено, что если в полимерной пленке сформировать стабильное электретное состояние, то упаковка из такого материала будет сохранять органолептические свойства продуктов в течение длительного времени [1 – 3]. Такая упаковка получила название активной [4, 5]. Известно, что ПЛА в исходной форме не обладает достаточно высокой стабильностью электретного состояния [6 – 8], однако введение в полимер различных наполнителей, в частности аэросила SiO_2 , позволяет значительно повысить стабильность электретного состояния в пленках на основе ПЛА [9].

Стоит отметить, что производство аэросила является довольно дорогостоящим, что негативно отражается на стоимости продуктов, упакованных в пленки ПЛА с аэросилом-наполнителем. По этой причине представляет интерес исследовать влияние других наполнителей на стабильность электретного состояния в композитных пленках на основе ПЛА.

В данной работе в качестве наполнителя был выбран оксид магния, который, как и аэросил, является гидрофильным наполнителем, однако его производство является более дешевым [10].

Таким образом, цель данного исследования – установить природу электретного состояния в композитных пленках на основе ПЛА с оксидом магния как наполнителя (система ПЛА + MgO).

Экспериментальная часть

В данной работе исследовались пленки ПЛА и ПЛА + MgO , полученные методом прессования по ГОСТ 12019-66 в Казанском национальном исследовательском технологическом университете (КНИТУ). Толщина пленок составляла 100 – 200 мкм, массовая доля оксида магния варьировалась и составляла 0, 2, 4 и 8 %.

Электретное состояние в исследуемых пленках достигалось путем выдерживания пленки в поле положительного или отрицательного коронного разряда в течение 5 мин при комнатной температуре. Стабильность и природа электретного состояния исследовались методами термостимулированных токов короткого замыкания (ТСТ КЗ) и термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП).

Метод ТСРПП основан на регистрации температурной зависимости значения поверхностного потенциала предварительно электретированных образцов при линейном нагревании. Метод ТСТ КЗ основан на измерении тока короткого замыкания в предварительно электретированном образ-

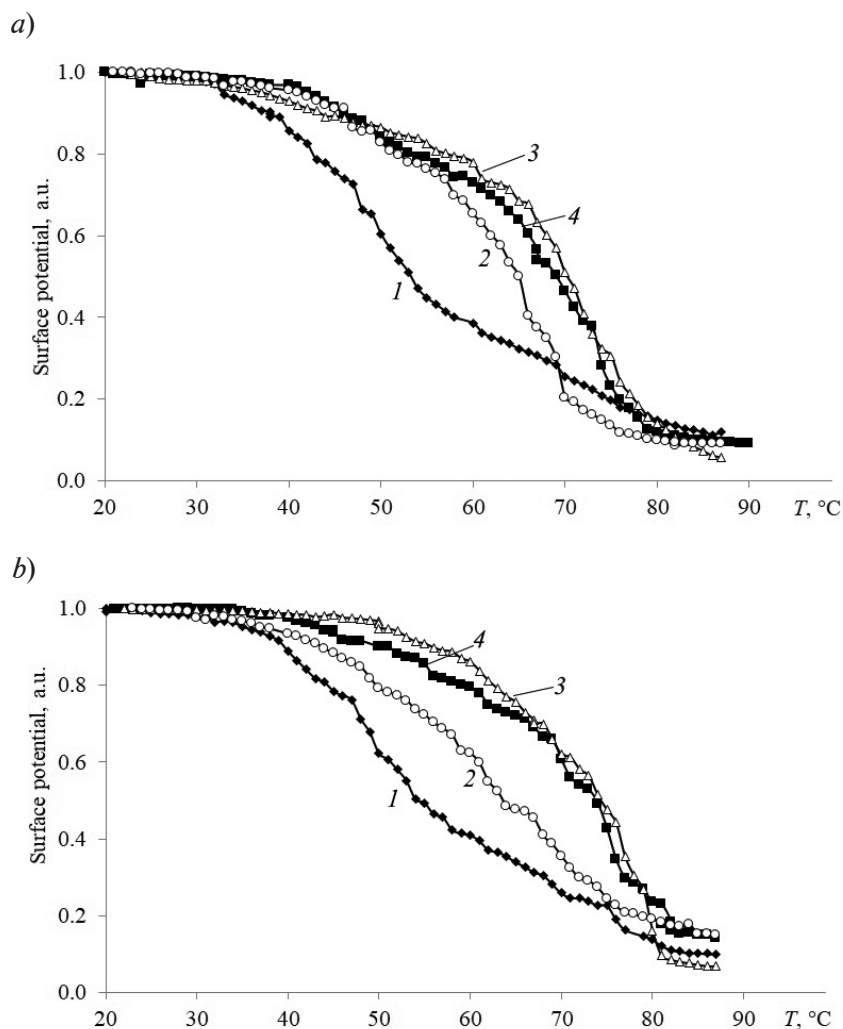


Рис. 1. Кривые ТСРПП пленок на основе исходного ПЛА (1) и ПЛА с наполнителем (оксид магния) (2 – 4) для случаев отрицательной (а) и положительной (б) полярностей коронирующего электрода. Концентрация MgO, %: 2 (2), 4 (3), 8 (4)

це также при линейном нагревании.

На рис. 1 представлены графики температурных зависимостей ТСРПП для пленок на основе исходного ПЛА и ПЛА + MgO с различным содержанием наполнителя в случае предварительного электретирования в отрицательной и положительной коронах.

Из полученных зависимостей видно, что при внесении наполнителя MgO стабильность электретного состояния в композитных пленках ПЛА увеличивается и достигает своего максимума при массовой доле MgO 4 % (кривые 3 на рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя

приводит к снижению стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЛА с гидрофильным наноразмерным наполнителем MgO (рис. 2). Температурная стабильность электретного состояния оценивалась путем обработки кривых ТСРПП (см. рис. 1) – определялись температурные точки их перегиба.

Для наглядности на рис. 3 представлено отдельное сравнение графиков ТСРПП для композитных пленок ПЛА + 4 % MgO, электретированных при различных полярностях коронирующих электродов.

Видно, что характер спада потенциала зависит от знака полярности коронирующей

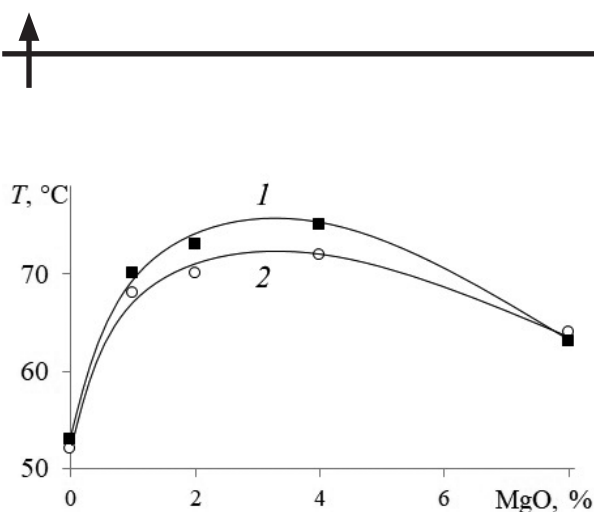


Рис. 2. Зависимости температурной стабильности электретного состояния (температура точки перегиба кривой ТСРПП) от процентного содержания наполнителя MgO в композитных пленках ПЛА; получены при положительной (1) и отрицательной (2) полярностях коронирующего электрода

щего электрода: при положительной полярности наблюдается более высокая стабильность электретного состояния, чем при отрицательной. Это говорит о том, что спад поверхностного потенциала определяется высвобождением захваченного при электретировании заряда из приповерхностных ловушек. Видно, что энергетическая глубина ловушек для положительных носителей заряда больше, чем для отрицательных.

Увеличение стабильности электретного

состояния с внесением наполнителя объясняется наличием в полимере так называемых заряд-дипольных центров. Последние образуются в результате взаимодействия молекул воды с цепями полимера, которые, с одной стороны, обладают дипольным моментом (т. е. способны участвовать в дипольной поляризации), а с другой стороны, служат центрами захвата для носителей заряда (и тем самым определяют объемную проводимость пленки) [11]. Поскольку оксид магния представляет собой гидрофильный наполнитель, он способен захватывать часть молекул воды, приводя тем самым к снижению концентрации заряд-дипольных центров в композитных пленках ПЛА, по сравнению с исходным ПЛА (без наполнителя), и, как следствие, к уменьшению проводимости и, соответственно, к увеличению стабильности электретного состояния.

Немонотонную зависимость температурной стабильности электретного состояния композитных пленок полилактида от процентного содержания наноразмерного гидрофильного наполнителя MgO можно объяснить наличием двух конкурирующих механизмов объемной проводимости. С одной стороны, как уже упоминалось выше, при увеличении концентрации наполнителя за счет уменьшения концентрации заряд-дипольных центров объемная

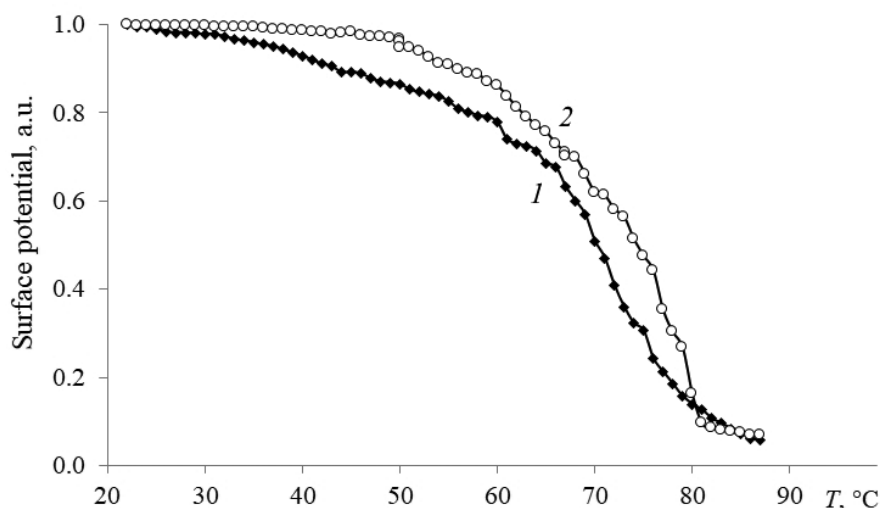


Рис. 3. Кривые ТСРПП композитных пленок ПЛА + 4% MgO, полученные при отрицательной (1) и положительной (2) полярностях коронирующего электрода

проводимость уменьшается, а значит, стабильность электретоного состояния должна возрастать, с другой — из-за роста вероятности образования проводящих кластеров по частицам наполнителя объемная проводимость может увеличиваться, что, соответственно, должно приводить к уменьшению стабильности электретоного состояния. Таким образом, должно существовать оптимальное значение концентрации наполнителя MgO в пленках на основе ПЛА, обеспечивающее наибольшую стабильность электретоного состояния в пленках. В нашем случае оптимальное значение концентрации составляет 4 %.

На рис. 4 приведены кривые ТСТ КЗ в композитных пленках ПЛА + 4 % MgO, предварительно электретоированных в положительном и отрицательном коронных разрядах.

Видно, что на кривых ТСТ КЗ в композитных пленках на основе ПЛА наблюдается два пика. Низкотемпературный пик в районе 40 °С связан с релаксацией гетерозаряда (в нашей модели — ориентация заряд-дипольных центров). Высота максимума этого пика, если сравнивать с данными по

пленкам исходного ПЛА, оказывается на два порядка меньше [6]. Такой результат согласуется с предположением, что внесение наноразмерного гидрофильного наполнителя MgO понижает концентрацию заряд-дипольных центров (влияние MgO подобно действию аэросила SiO₂, которое описано во введении к работе).

Высокотемпературные пики на кривых ТСТ КЗ в композитных пленках ПЛА соответствуют релаксации гомозаряда. Это позволяет предположить, что указанные пики обусловлены выбросом заряда из глубоких приповерхностных ловушек. Из графиков рис. 4 видно, что глубина (энергия активации) ловушек для отрицательных носителей заряда меньше, чем для положительных. Этот результат согласуется с данными ТСРПП. Рассчитанные значения энергии активации ловушек составили: $W = 0,84 \pm 0,03$ эВ для положительных носителей заряда и $W = 0,76 \pm 0,03$ эВ для отрицательных (частотный фактор в обоих случаях равен 10^{11} с^{-1}). Поскольку температурное положение высокотемпературных пиков в композитных пленках ПЛА + 4 % MgO совпадает с температурным по-

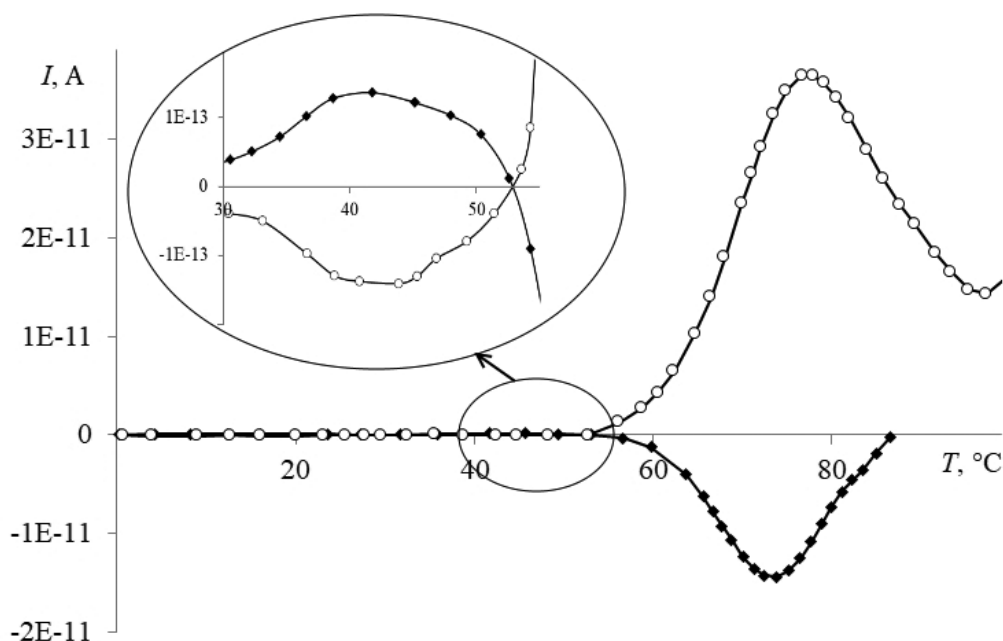


Рис. 4. Кривые ТСТ КЗ в коронэлектретоированной композитной системе: пленка ПЛА + 4 % MgO; получены при положительной (1) и отрицательной (2) полярностях коронирующего электрода

ложением аналогичных пиков в пленках исходного ПЛА (см. работу [6]), можно сделать вывод о том, что ловушки, определяющие возможную стабильность электретоного состояния, присущи матрице полимера ПЛА.

Полученные результаты ТСТ КЗ в композитных пленках на основе ПЛА и наполнителя MgO подобны ранее исследованным зависимостям ТСТ КЗ в композитных пленках ПЛА с наполнителем аэросилом SiO₂ [6], с той лишь разницей, что оптимальным (с точки зрения стабильности электретоного состояния) значением кон-

центрации наполнителя аэросила являлось 2 %, тогда как для оксида магния это значение составляет 4 %.

Заключение

Гидрофильный наноразмерный наполнитель MgO можно предложить в качестве более дешевой альтернативы наполнителю аэросил SiO₂ для повышения стабильности электретоного состояния в биоразлагаемых композитных пленках на основе ПЛА, используемых для создания активного упаковочного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Крыницкая А.Ю., Дебердеев Р.Я. Влияние активного упаковочного материала на качество молока // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2005. № 2 – 3. С. 71–73.
2. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я. Активный упаковочный материал для яблок // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 2. С. 163–167.
3. Sodergard A., Stolt M. Industrial production of high molecular weight poly(lactic acid) // Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Ed. by R. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
4. Dainelli D., Gontard N., Spyropoulos D., Zondervan-van den Beuken E., Tobback P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns // Trends in Food Science & Technology. 2008. Vol. 19. Suppl. 1. November. Pp. S103–S112.
5. Крыницкая А.Ю., Борисова А.Н., Галиханов М.Ф., Сысоева М.А., Гамаюрова В.С. Влияние «активного» упаковочного материала на развитие микроорганизмов в пищевых продуктах // Пищевая промышленность. 2011. № 1. С. 27–29.
6. Гороховатский Ю.А., Галиханов М.Ф., Игнатъева Д.А., Карулина Е.А., Сотова Ю.И. Механизмы релаксации заряда в композитных пленках на основе полиактида // Университетский научный журнал. 2017. № 27. С. 46–55.
7. Guzhova A., Yovcheva T., Viraneva A. Study of polylactic acid corona electrets // Bulgarian Chemical Communications. 2015. Vol. 47. Special Issue B. Pp. 115–120.
8. Guzhova A.A., Galikhanov M.F. Charge depth in polylactic acid electret filled with fine filler // Bulgarian Chemical Communications. 2015. Vol. 47. Special Issue B. Pp. 103–108.
9. Гороховатский Ю.А., Галиханов М.Ф., Игнатъева Д.А., Карулина Е.А., Сотова Ю.И., Темнов Д.Э., Гужова А.А. Пути повышения стабильности электретоного состояния в композитных пленках полилактида // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 4. С. 27–30.
10. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Получение активного оксида магния // Postepy Technologii Chemicznej Nieorganicznej: "CHEMTEX-93". Wroclaw. 1993. Pp. 107–114.
11. Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Викторovich А.С., Гороховатский И.Ю., Карулина Е.А., Тазенков Б.А., Темнов Д.Э., Чистякова О.В. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектролитов – волокнистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2009. № 79. С. 47–61.

Статья поступила в редакцию 18.01.2018, принята к публикации 24.01.2018.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПЛАТКО Анастасия Павловна – студентка факультета физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
stewnstewn@gmail.com

СОТОВА Юлия Ильинична – аспирантка кафедры общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
juliasotova1992@mail.ru

ГОРОХОВАТСКИЙ Юрий Андреевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
yurig@fromru.com

КАРУЛИНА Елена Анатольевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
karulina@mail.ru

ГАЛИХАНОВ Мансур Флоридович – доктор технических наук, ведущий аналитик Центра переподготовки и повышения квалификации преподавателей вузов Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань, Российская Федерация.

420015, Российская Федерация, г. Казань, пр. К. Маркса, 68
mgalikhanov@yandex.ru

REFERENCES

- [1] M.F. Galikhanov, A.N. Borisova, A.Yu. Krynitskaya, R.Ya. Deberdeyev, Vliyanie aktivnogo upakovochno materiala na kachestvo moloka [Influence of active packaging material on milk quality], Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya. (2–3) (2005) 71–73.
- [2] M.F. Galikhanov, A.N. Borisova, R.Ya. Deberdeyev, Aktivniy upakovochniy material dlya yablok [Active packaging material for apples], Herald of Kazan Technological University. (2) (2004) 163–167.
- [3] A. Sodergard, M. Stolt, Industrial production of high molecular weight poly(lactic acid), Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, edited by R. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [4] D. Dainelli, N. Gontard, D. Spyropoulos, et al., Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns, Trends in Food Science & Technology. 19, Suppl. 1 (November) (2008) S103–S112.
- [5] A.Yu. Krynitskaya, A.N. Borisova, M.F. Galikhanov, M.A. Sysoeva, V.S. Gamayurova, Vliyanie aktivnogo upakovochno materiala na razvitiye mikroorganizmov v pishchevykh produktakh [Influence of “active” packaging material on the development of microorganisms in foodstuffs], Food industry. (1) (2011) 27–29.
- [6] Yu.A. Gorokhovatskiy, M.F. Galikhanov, D.A. Ignatyeva, et al., Charge relaxation mechanisms in composite films based on polylactide, Humanities and Science University Journal. 27 (2017) 46–55.
- [7] A. Guzhova, T. Yovcheva, A. Viraneva, Study of polylactic acid corona electrets, Bulgarian Chemical Communications. 47 (Special Issue B) (2015) 115–120.
- [8] A.A. Guzhova, M.F. Galikhanov, Charge depth in polylactic acid electret filled with fine filler, Bulgarian Chemical Communications. 47 (Special Issue B) (2015) 103–108.
- [9] Yu.A. Gorokhovatskiy, M.F. Galikhanov, D.A. Ignatyeva, et al., Ways to increase the stability of the electret state in composite polylactide films, Bulletin of Kazan University of Technology. 20 (4) (2017) 27–30.
- [10] R.Kh. Khuziakhmetov, V.A. Khusnutdinov, R.S. Sayfullin, Polucheniye aktivnogo oksida magniya [Preparation of active magnesium oxide], Postepy Technologii Chemicznej Nieorganicznej: “CHEMTEX-93”. Wroclaw (1993) 107–114.
- [11] Yu.A. Gorokhovatskiy, L.B. Aniskina, A.S. Viktorovich, et al., The manifestation of the spin-orbit interaction in the vibrational spectra of polyelectrolytes – fibrous and film electrets based on polypropylene and polyethylene, Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Science. (79) (2009) 47–61.

Received 18.01.2018, accepted 24.01.2018.

THE AUTHORS**PLATKO Anastasiya P.** *Herzen State Pedagogical University of Russia*48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation
stewnstewn@gmail.com**SOTOVA Yulia I.** *Herzen State Pedagogical University of Russia*48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation
juliasotova1992@mail.ru**GOROKHOVATSKIY Yuriy A.** *Herzen State Pedagogical University of Russia*48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation
yurig@fromru.com**KARULINA Elena A.** *Herzen State Pedagogical University of Russia*48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation
karulina@mail.ru**GALIKHANOV Mansur F.** *Kazan National Research Technological University*68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russian Federation
mgalikhanov@yandex.ru