

Научная статья

УДК 538.915

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.19105>

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

С. М. Кулемина [✉], Д. Э. Темнов

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] sonia.kulemina@yandex.ru

Аннотация. В работе исследована стабильность электретного состояния пленок полилактида с дисперсным наполнителем – белой сажей; при этом использован метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала. Показано, что оптимальными электретными свойствами обладают пленки с содержанием наполнителя не менее 4%, поляризованные в поле отрицательного коронного разряда. Методом численного моделирования найдены значения параметров релаксационных процессов (энергия активации и эффективный частотный фактор), ответственных за электретное состояние данного материала. Для изученных образцов определено время релаксации электретного состояния при комнатной температуре. Полученные результаты позволяют рекомендовать композит для использования в качестве активного упаковочного материала.

Ключевые слова: электретное состояние, термостимулированная релаксация поверхностного потенциала, полилактид, дисперсный наполнитель

Финансирование: Исследование выполнено при поддержке внутреннего гранта Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена (проект № 57-ВГ).

Для цитирования: Кулемина С. М., Темнов Д. Э. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в композитных пленках на основе полилактида // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2026. Т. 19. № 1. С. 62–69. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.19105>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.19105>

THERMALLY STIMULATED RELAXATION OF SURFACE POTENTIAL IN POLYLACTIDE-BASED COMPOSITE FILMS

S. M. Kulemina [✉], D. E. Temnov

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia

[✉] sonia.kulemina@yandex.ru

Abstract. The stability of the electret state in polylactide films with a white soot dispersed filler has been studied using the method of thermally stimulated relaxation of the surface potential. The best electret properties were shown to exhibit by the films with a filler content of at least 4%, and the films polarized in a negative corona discharge field. The parameter values of the relaxation processes (the activation energy value and effective frequency factor one) responsible for the electret state of this material were found by numerical simulation. The relaxation time of the electret state at room temperature was determined for the samples under study. The obtained results allow us to recommend the composites as an active packaging material.

Keywords: electret state, thermally stimulated relaxation of surface potential, polylactide, dispersed filler

Funding: The research was supported by an internal grant from the Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg (Project No. 57-VG).

For citation: Kulemina S. M., Temnov D. E., Thermally stimulated relaxation of surface potential in polylactide-based composite films, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 19 (1) (2026) 62–69. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.19105>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Полилактид (*англ.* polylactide (PLA)) представляет собой биополимер, который в последние годы привлекает особое внимание исследователей и промышленности благодаря сочетанию таких полезных свойств, как биоразлагаемость и возобновляемость сырьевой базы при удовлетворительных эксплуатационных характеристиках [1]. Совокупность этих свойств позволяет широко применять полилактид в медицине, пищевой и фармацевтической упаковке, а также в технологиях аддитивного производства (3D-печати). Одним из перспективных направлений его использования является разработка так называемой активной упаковки, способной взаимодействовать с содержимым и внешней средой с целью продления срока хранения и повышения безопасности продукции [2, 3].

Однако полилактид характеризуется низкими электретными характеристиками, а именно – малой величиной первоначального поверхностного потенциала и высокой скоростью релаксации накопленного заряда. Согласно известным исследовательским результатам, введение наполнителей в полимерную матрицу позволяет существенно повысить как уровень, так и временную стабильность ее электретного эффекта. [4 – 8]. В качестве наполнителей для PLA активно изучаются как неорганические, так и углеродсодержащие материалы. Их добавление способствует повышению плотности ловушек заряда и улучшению стабильности электретного состояния за счет формирования дополнительных центров захвата носителей заряда и модификации морфологии полимерной матрицы.

Особый интерес представляет использование белой сажи (диоксид кремния SiO_2 , *англ.* white soot (WS)) в качестве наполнителя. Данный материал обладает развитой системой поверхностных гидроксильных групп, которые способны взаимодействовать с макромолекулами PLA. Кроме того, частицы WS могут выступать как центры локализации заряда, что способствует улучшению электретных свойств системы.

Ранее сообщалось, что введение дисперсных частиц WS в различные полимерные матрицы, такие как полиэтилен и полипропилен, приводит к значительному улучшению электретных характеристик материалов [9]. Но систематические исследования влияния белой сажи на электретные свойства пленок полилактида нуждаются в углублении и детализации, что определило актуальность проведенного нами исследования.

Таким образом, цель данной работы – выяснить характер влияния белой сажи в качестве наполнителя на электретные свойства полилактида.

Материалы и методы исследования

В работе изучены образцы полилактида (производитель Nature Works, Марка 4032D, температура плавления $155 - 170^\circ\text{C}$) с белой сажой БС-120 (производитель Роспак, ГОСТ32159-2013) в качестве наполнителя, изготовленные в Казанском технологическом университете. Средний размер частиц наполнителя составлял $19 - 27$ нм. Процесс смешения полимерной композиции с наполнителем осуществляли на вальцах при температуре 180°C в течение 5 мин; скорость вращения валков составляла 2,5 об/с. Полученную смесь затем формировали в пленочные образцы толщиной 0,5 мм (использовался лабораторный пресс модели УТ-30RS).

Режим прессования характеризовался следующими параметрами:

температура плит	200°C,
давление	35 МПа,
предварительный нагрев	20 мин,
выдержка под давлением	300 с,
охлаждение	120 с.

Конечная толщина готовых образцов для исследований находилась в диапазоне 300 ± 50 мкм.

Оценка стабильности электретоного состояния проводилась путем измерения термостимулированной релаксации потенциала на поверхности образцов [10].

Для повышения стабильности электретоного состояния все образцы перед основной процедурой подвергали термическому отжигу в свободном состоянии. Далее осуществляли их поляризацию в поле положительного или отрицательного коронного разряда при 70°C в течение 600 с. Завершающим этапом экспериментального цикла была регистрация температурной зависимости поверхностного потенциала в режиме нагрева с постоянной скоростью 0,08 °C/с.

Результаты и их обсуждение

Сравнительный анализ графиков на рис. 1, *a* (нормированные зависимости поверхностного потенциала для пленок полилактида с 4% белой сажи) выявил ключевое различие: начало деполяризации сдвинуто в область более низкой температуры (60 – 65°C) для образцов, поляризованных положительным коронным разрядом. Наблюдаемый эффект прямо свидетельствует о различных механизмах поляризации и релаксационных процессов в материале. На этом основании сделано заключение, что ловушки для отрицательных зарядов обладают значительно большей глубиной. Именно ввиду этого получены как повышенная стабильность, так и улучшенные физико-химические свойства пленок, прошедших обработку в поле отрицательной короны.

На рис. 1, *b* представлены те же зависимости в абсолютных значениях поверхностного потенциала. Видно, что в отрицательном поле коронного разряда значение поверхностного потенциала выше ($1,45 \pm 0,03$ кВ для отрицательного, $1,35 \pm 0,03$ кВ для положительного). Это говорит о том, что при отрицательной полярности больше не только глубина приповерхностных ловушек, но и выше концентрация ловушек для отрицательных носителей заряда.

На рис. 2 представлено графически влияние температуры на поверхностный потенциал образцов с различной массовой долей наполнителя (2, 4 и 6 %), поляризованных отрицательным коронным разрядом. На начальном этапе нагрева значение потенциала сохраняет

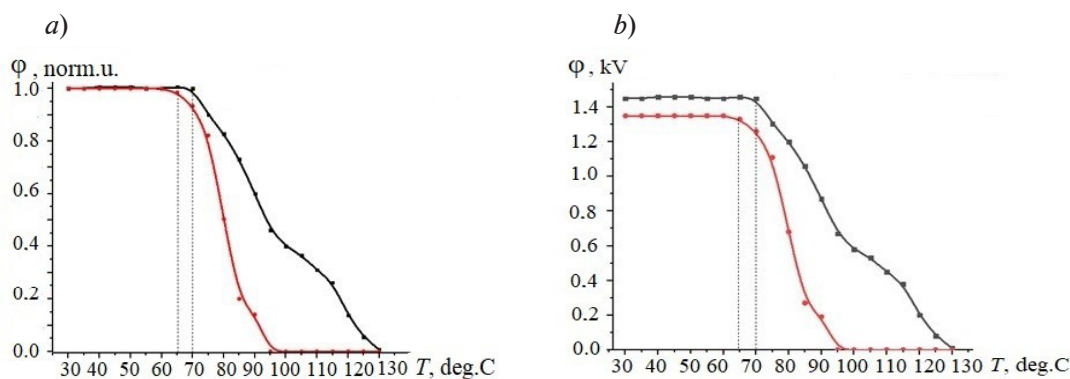


Рис. 1. Температурные зависимости нормированного (*a*) и абсолютного (*b*) значений поверхностного потенциала для композиции PLA + 4% WS при отрицательной (черные кривые) и положительной (красные кривые) полярности поляризующего коронного разряда.

Температурные интервалы переходных областей показаны точечными вертикальными линиями

стабильность. Его спад наблюдается только после достижения определенной пороговой температуры T_c , причем значение T_c растет при увеличении концентрации наполнителя в композиции.

Как показано в работе [11], производная потенциала φ по температуре описывается выражением

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

где ω – эффективный частотный фактор; β – скорость нагревания образца; k – постоянная Больцмана; W – энергия активации.

Зависимость (1) по виду не отличается от температурной зависимости термостимулированного тока короткого замыкания, причем параметр W может выражать как энергию активации равновесной проводимости (при симметричном ходе кривых термостимулированной релаксации потенциала на поверхности образцов [10] для положительной и отрицательной полярности коронного разряда), так и глубину ловушек для заряда, захваченного на них в процессе поляризации образца (при несимметричном ходе кривых поверхностного потенциала), что и наблюдалось в данном случае (см. рис. 1, *b*).

На рис. 3 приведены температурные зависимости $\partial\varphi/\partial T$, рассчитанные по полученным экспериментальным данным. В температурном интервале 20 – 140 °С наблюдается два релаксационных процесса: в областях около 80 и 120 °С. Важно отметить, что высокотемпературный процесс (примерно 120 °С) обнаруживается только для образцов с дисперсным наполнителем.

Для определения параметров этих релаксационных процессов был использован метод численного моделирования. Теоретические зависимости температурного спада поверхностного потенциала рассчитывались по следующей формуле:

$$\varphi(T) = \varphi_0 \left\{ S_1 \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{\omega_1}{\beta} \exp\left(-\frac{W_1}{kT'}\right) dT'\right] + S_2 \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{\omega_2}{\beta} \exp\left(-\frac{W_2}{kT'}\right) dT'\right] \right\}, \quad (2)$$

где $W_1, W_2, \text{эВ}$, – величины энергии активации; $\omega_1, \omega_2, \text{с}^{-1}$, – частотные факторы; S_1, S_2 – весовые коэффициенты; подстрочные индексы 1 и 2 относятся к первому и второму процессам.

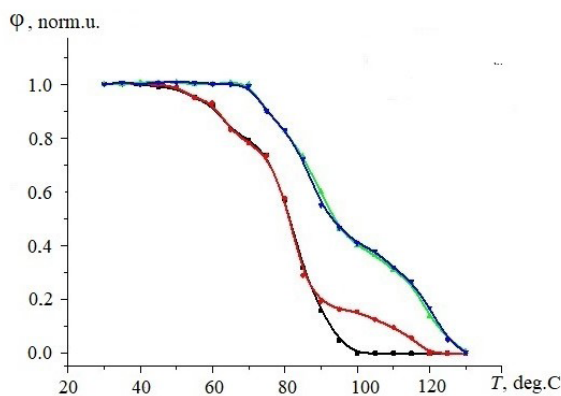


Рис. 2. Сравнение температурных зависимостей поверхностного потенциала для серии образцов PLA+WS, подвергнутых поляризации отрицательным коронным разрядом. Концентрация s WS, %: 0, 2, 4 и 6 (черная, красная, зеленая и синяя кривые, соответственно)

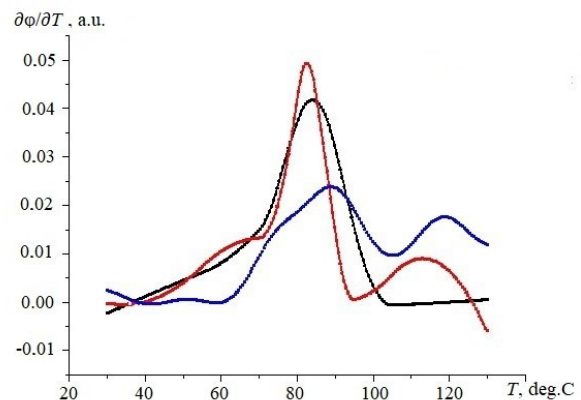


Рис. 3. Температурные зависимости величины $\partial\varphi/\partial T$ для пленок PLA + e WS; s , %: 0, 2 и 4 (черная, красная и синяя линии, соответственно)

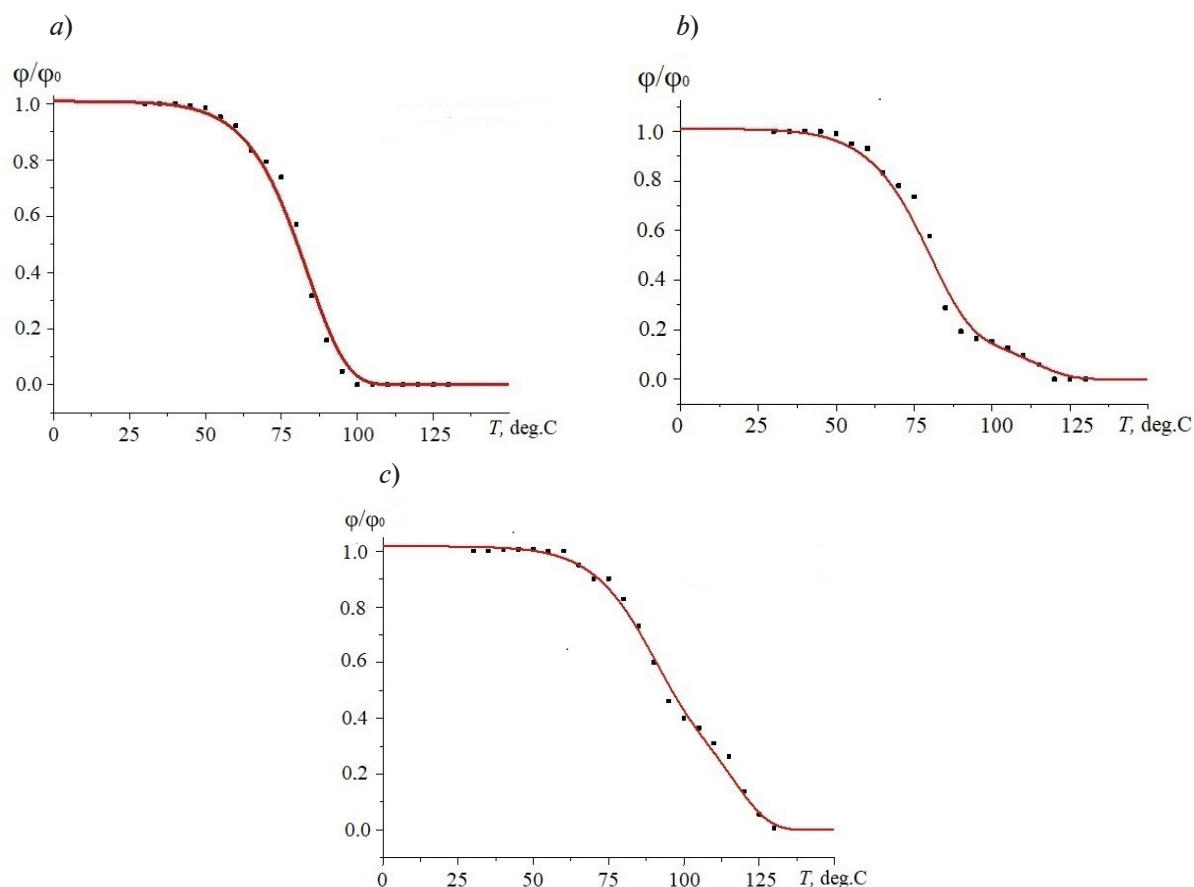


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости нормализованного поверхностного потенциала для пленок PLA + c WS; c , %: 0 (а), 2 (б) и 4 (с). Расчет проведен по формуле (2)

На рис. 4 приведено сравнение экспериментальных и теоретических кривых термостимулированной релаксации потенциала на поверхности исследуемых образцов [10], а в таблице представлены параметры релаксационных процессов, для них рассчитанные.

Первый процесс, вероятно, обусловлен расстеклованием полимера, которое приводит к активации сегментальной подвижности макромолекул в исследуемом температурном

Таблица

Характеристика двух релаксационных процессов в полилактидных пленках с разным содержанием белой сажи в качестве наполнителя

Параметр	Значение параметра для PLA+ WS (c , %)							
	$c = 0\%$		$c = 2\%$		$c = 4\%$		$c = 6\%$	
	I	II	I	II	I	II	I	II
W , эВ	0,86	–	0,84	1,13	0,86	1,14	0,86	1,14
ω_0 , c^{-1}	$9 \cdot 10^{10}$	–	$1 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{12}$
S	1,0	0,0	0,83	0,17	0,55	0,45	0,55	0,45

Обозначения: W – энергия активации, ω_0 – эффективный частотный фактор, S – весовой коэффициент I либо II процесса (в температурных областях 80 и 120 °C, соответственно); PLA – polylactide (полилактид), WS – white soot (белая сажа), c – концентрация белой сажи в образце.



интервале [12], второй – образованием электронных ловушек при добавлении в полимер нанодисперсного наполнителя [13].

Проведенные исследования демонстрируют, что введение белой сажи в полилактидную матрицу способствует повышению стабильности электрретного состояния. Расчет времени релаксации τ электрретного состояния полилактидных пленок выполняется по следующей формуле:

$$\tau = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(\frac{W}{kT}\right), \quad (3)$$

где ω_0 – частотный фактор.

Релаксационные характеристики композитов с 4% белой сажи ($\tau \approx 280$ ч при комнатной температуре) позволяют рассматривать их как перспективный материал для активной упаковки пищевых продуктов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что оптимальная концентрация наполнителя, обеспечивающая наивысшие электрретные свойства пленок PLA, находится в диапазоне 4 – 6%.

Заключение

Введение в пленки полилактида гидратированного диоксида кремния (белой сажи) улучшает электрретные характеристики данного полимера благодаря образованию достаточно глубоких электронных ловушек. При 4%-м содержании наполнителя время релаксации электрретного состояния в композитных пленках достигает 280 ч при комнатной температуре, что делает их пригодными для использования в качестве активного упаковочного материала. Рассчитаны параметры релаксационных процессов как в исходных пленках полилактида, так и в наполненных белой сажой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балов А., Ашина О. Мировой рынок биополимеров // Химический журнал. 2012. № 3. С. 48–53.
2. Загидуллина И. А., Гужова А. А., Перушкина Е. В., Минзапирова А. М., Фазлыева Л. Ф. Активный упаковочный материал для молока // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 9. С. 57–60.
3. Шабанова П. В., Абаева А. В. Разработка биоразлагаемых активных материалов на основе полилактида, бактериальной наноцеллюлозы и растительных экстрактов // Health, Food & Biotechnology. 2024. Т. 6. № 2. С. 58–67.
4. Камалова Р. И., Загидуллина И. А., Галиханов М. Ф. Влияние талька на электрретные свойства полилактида // Актуальные проблемы науки о полимерах. Сборник трудов II Всероссийской научной конференции преподавателей и студентов вузов. Казань, 25–26 мая 2021. С. 88–90.
5. Загидуллина И. А., Камалова Р. И., Шарипова Г. Ф., Галиханов М. Ф., Хайруллин Р. З., Гужова А. А. Изменение электрретных характеристик полилактида с помощью введения минеральных наполнителей // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 5. С. 79–83.
6. Коваленко М. А. Исследование электрретных свойств полилактида с нанонаполнителями // Актуальные вопросы физики и техники. Сборник материалов X Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов. Беларусь, Гомель, 22 апреля 2021. С. 13.
7. Платко А. П., Сотова Ю. Л., Гороховатский Ю. А., Карулина Е. А., Галиханов М. Ф. Электрретный 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.
8. Гужова А. А., Темнов Д. Э., Галиханов М. Ф., Гороховатский Ю. А. Повышение стабильности электрретных свойств полилактида с помощью дисперсного наполнителя // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 3. С. 73–75.
9. Загидуллина И. А., Камалова Р. И., Галиханов М. Ф., Гужова А. А. Изучение свойств композиций полилактида с аэросилом и короноэлектретов на их основе // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 4. С. 43–47.

10. **Гороховатский Ю. А.** Термоактивационная спектроскопия (феноменологическая теория, экспериментальная методика, примеры применения). СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2023. 160 с.

11. **Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э.** Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала и термостимулированные токи короткого замыкания в предварительно заряженном диэлектрике // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2007. Т. 8. № 38. С. 24–34.

12. **Белов Д. А., Круль Л. П., Поликарпов А. П., Климовцова И. А.** Термомеханические свойства полилактоидов // Вестник БГУ. Серия 2: Химия, биология, география. 2007. № 3. С. 40–46.

13. **Гольдаде В. А., Зотов С. В., Шаповалов В. М., Юдин В. Э.** Электретный эффект в полимерных нанокompозитах (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5. № 2. С. 6–18.

14. **Коваленко М. А., Зотов С. В., Гольдаде В. А., Павлов А. А., Камалов А. М., Борисова М. Э.** Электретное состояние в нанокompозитах на основе полилактоида // Проблемы физики, математики и техники. Беларусь, Гомель. 2023. выпуск 2(55). С. 20–24.

REFERENCES

1. **Balov A., Ashpina O.,** Miroyoy rynek biopolimerov [The global biopolymer market], The Chemical Journal. (3) (2012) 48–53 (in Russian).

2. **Zagidullina I. A., Guzhova A. A., Perushkina E. V., et al.,** Active packaging material for milk, Herald of Technological University. 24 (9) (2021) 57–60 (in Russian).

3. **Shabanova P. V., Abayeva A. V.,** Development of biodegradable active materials based on polyactide, nanobacterial cellulose and plant extracts, Health, Food & Biotechnol. 6 (2) (2024) 58–67 (in Russian).

4. **Kamalova R. I., Zagidullina I. A., Galikhanov M. F.,** Vliyaniye talka na elektretnyye svoystva polilaktida [The effect of talc on the electret properties of polyactide], Aktualnyye problemy nauki o polimerakh [Current Problems of Polymer Science], Proc. of the All-Russian Sci. Conf. for Univ. Teachers & Students, May 25–26 2021, Kazan (2021) 88–90.

5. **Zagidullina I. A., Kamalova R. I., Sharipova G. A., et al.,** Change of electret characteristics of polyactide acid by addition of mineral fillers, Herald of Technological University. 23 (5) (2020) 79–83 (in Russian).

6. **Kovalenko M. A.,** Issledovaniye elektretnykh svoystv polilaktida s nanonapolnitelyami [Study of electret properties of polyactide with nanofillers], “Aktualnyye voprosy fiziki i tekhniki” [Current Issues in Physics & Engineering]. Collection of materials from the 10th Republican Scientific Conference of Students, Master's Degree Students, and Postgraduates; Belarus, Gomel, April 22, 2021. P. 13.

7. **Platko A. P., Sotova Yu. L., Gorokhovatskiy Yu. A., et al.,** Electret effect in bio-decomposed polyactide films filled with nanoscale magnesia, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 11 (1) (2018) 26–33 (in Russian).

8. **Guzhova A. A., Temnov D. E., Galikhanov M. F., Gorokhovatskiy Yu. A.,** Povysheniye stabilnosti elektretnykh svoystv polilaktida s pomoshchyu dispersnogo napolnitelya [Increasing the stability of the electret properties of a polyactide using a polydisperse filler], Herald of the Kazan Technological University. 16 (3) (2013) 73–75 (in Russian).

9. **Zagidullina I. A., Kamalova R. I., Galikhanov M. F., Guzhova A. A.,** Properties of polyactide – fumed silica compositions and coronoelectrets based on them, Herald of Technological University. 24 (4) (2021) 43–47 (in Russian).

10. **Gorokhovatski Yu. A.,** Termoaktivatsionnaya spektroskopiya (fenomenologicheskaya teoriya, eksperimentalnaya metodika, primery primeneniya) [Thermoactivated spectroscopy: Phenomenological theory, experimental technique, application examples], Publishing house of Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 2023 (in Russian).

11. **Gorokhovatskiy Yu. A., Temnov D. E.,** Thermally stimulated relaxation of surface potential and thermally stimulated short circuit currents in the charged dielectric, Herzen University Journal of Humanities & Sciences. 8 (38) (2007) 24–34.

12. **Belov D. A., Krul L. P., Polikarpov A. P., Klimovtsova I. A.,** Thermomechanical properties of polyactides, Bulletin of the Belarusian State University. Ser. 2: Chemistry, Biology, Geography. (3) (2007) 40–46 (in Russian).



13. Goldade V. A., Zotov S. V., Shapovalov V. M., Yudin V. E., Electret effect in polymer nanocomposites (review), *Polymer Materials and Technologies*. 5 (2) (2019) 6–18 (in Russian).

14. Kovalenko M. A., Zotov S. V., Gol'dade V. A., Pavlov A. A., Kamalov A. M., Borisova M. E., Elektretnoe sostoianie v nanokompozitah na osnove polilaktida. [Electret state in polylactide-based nanocomposites], *Problems of Physics, Mathematics and Technology*. Belarus, Gomel. 2023. Issue 2(55). P. 20–24.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КУЛЕМИНА Софья Михайловна – инженер кафедры общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
sonia.kulemina@yandex.ru
ORCID: 0009-0002-3569-4981

ТЕМНОВ Дмитрий Эдуардович – кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
tde@herzen.spb.ru
ORCID: 0000-0002-9560-4346

THE AUTHORS

KULEMINA Sophia M.

Herzen State Pedagogical University of Russia
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia
sonia.kulemina@yandex.ru
ORCID: 0009-0002-3569-4981

TEMNOV Dmitry E.

Herzen State Pedagogical University of Russia
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia
tde@herzen.spb.ru
ORCID: 0000-0002-9560-4346

Статья поступила в редакцию 16.10.2025. Одобрена после рецензирования 12.11.2025. Принята 20.11.2025.

Received 16.10.2025. Approved after reviewing 12.11.2025. Accepted 20.11.2025.