М. Ф. Галиханов, И. А. Жигаева, А. К. Миннахметова, Р. Я. Дебердеев, А. А. Муслимова

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ С КРАХМАЛОМ

В статье проанализировано электретное состояние полимерных биоразлагаемых материалов на основе сополимера этилена с винилацетатом и крахмала. Показано, что при увеличении содержания наполнителя электретные характеристики сополимерных композиций сначала увеличиваются, достигая максимума, а затем снижаются. Увеличение электретных свойств объясняется возникновением новых ловушек носителей зарядов при электретировании в короне. Уменьшение — образованием «цепочных» структур наполнителя в объеме сополимера и уменьшением количества поляризуемого полимерного материала.

Ключевые слова: поляризация, короноэлектреты, биоразлагаемые материалы.

M. Galikhanov, I. Zhigaeva, A. Minnakhmetova, R. Deberdeev, A. Muslimova

ELECTRET PROPERTIES OF COMPOSITE OF ETHYLENE—VINYL ACETATE COPOLYMER WITH AMYLASE

The electret state of polymer biodegradation materials, based on copolymer of ethylene and vinilacetate and amylase have teen studied. The resreach findings showed that with filler content increase electret characteristics of copolymer composition reach maximum at first, but than minimize. The maximizing of electret properties is explained by the emergence of new traps of charge carriers in the crown charging. The minimizing is explained by the formation of «chain» structures of filler in copolymer volume and by the lessening of the quantity of polarized polymer material.

Key words: polarization, corona electrets, biodegradation materials.

Электреты — диэлектрики, способные длительно сохранять электрический заряд на своей поверхности и тем самым являться источником постоянного электрического поля — находят применение в различных областях промышленности. На их основе, например, изготавливаются высокоэффективные фильтры [8; 12]. Развиваются и новые направления использования электретов — в медицине, биотехнологии, упаковке [3; 7].

В качестве материалов для изготовления электретов часто используют полимеры, которые не разлагаются при захоронении, обладая почти абсолютной стойкостью к микроорганизмам. В настоящее время многие исследования посвящены созданию биоразлагаемых полимерных материалов [9; 10]. Перспективным путем придания полимерам биоразлагаемости явилось введение в них наполнителей (крахмала, лигнина и др. органических наполнителей), которые могут служить источником питания для микроорганизмов и одновременно вызывать деструкцию полимерных цепей, что способствует ассимиляции образующихся олигомерных фрагментов бактериями и грибками [1]. Однако наполнители могут существенно влиять на электретные свойства полимеров [2; 6; 13], что может сказаться на их эксплуатационных характеристиках. Кроме того, известно об угнетающем воздействии электрических полей на микроорганизмы [7], т. е. электрические поля полимерных электретов могут влиять на процесс биоразложения, который осуществляется за счет жизнедеятельности флоры почвы.

В связи с вышесказанным целью работы явилось изучение электретного состояния композиций полимеров с наполнителем, придающим им способность к биоразложению.

В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных групп марок 11106-030 (СЭВА-6, ТУ 6-05-1636-78), 11306-075 (СЭВА-12, ТУ 6-05-1636-78), 12306-020 (СЭВА-17, ТУ 301-05-56-90) и крахмал картофельный (ГОСТ 7699-78). Приготовление композиций осуществляли на лабораторных вальцах, пластинки получали прессованием, после чего их электретировали в отрицательном коронном разряде. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили ежедневно методом вибрирующего электрода.

В работе [4] при изучении сополимеров этилена с винилацетатом различных марок показано, что с ростом полярности полимера начальные значения поверхностной плотности зарядов возрастают. Это связано с тем, что носители заряда, попадая в полимер, поляризуют близлежащие поверхностные диполи (полярные группы) и в поле инжектированного заряда происходит ориентация диполей. Ориентированные диполи являются ловушками инжектированных зарядов, притягивая их и удерживая за счет сил кулоновского притяжения. Чем больше полярных групп в составе полимера, тем больше ловушек, тем выше начальная эффективная поверхностная плотность зарядов. Однако стабильность короноэлектретов с ростом полярности снижается. Это объясняется тем, что в процессе деполяризации происходит перенос заряда к поверхности полимера и его релаксация, определяющиеся удельной объемной электрической проводимостью материала γ_{ν} , а она тем больше, чем больше в полимере полярных групп. Полярные полимеры имеют относительно высокую электрическую проводимость, т. е. короноэлектреты на их основе не стабильны.

Для выяснения вопроса о влиянии наполнителя на электретные характеристики полимера были приготовлены композиции СЭВА с различным содержанием крахмала (рис. 1). Видно, что электретные характеристики композиций СЭВА-6 (с 6% винилацетатных групп) с крахмалом в первые сутки хранения в комнатных условиях резко снижаются и стабилизируются к 5–10 суткам. Это явление характерно для традиционных электретов. Резкое снижение значений $U_{ЭРП}$ в первые сутки хранения объясняется высвобождением инжектированных носителей заряда из мелких ловушек, в качестве которых могут служить специфические поверхностные дефекты, вызванные процессами окисления, адсорбированные молекулы, различия в ближнем порядке расположения молекул на поверхности и в объеме [12]. Наличие носителей зарядов в глубоких ловушках, которыми могут служить ионы примесей, граница раздела фаз, свободный объем полимера, определяют величину и стабильность заряда полимерного электрета.

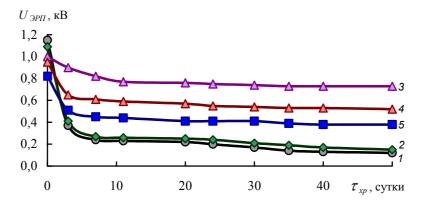
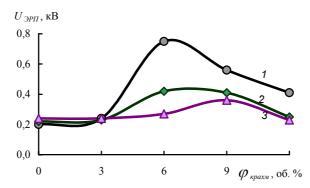


Рис. 1. Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектретов на основе сополимера этилена с винилацетатом и его композиций с крахмалом от времени хранения: $I - \text{C} \rightarrow \text{BA} - 6$; $2 - \text{C} \rightarrow \text{BA} - 6 + 3$ об. % крахмала; $3 - \text{C} \rightarrow \text{BA} - 6 + 6$ об. % крахмала; $4 - \text{C} \rightarrow \text{BA} - 6 + 9$ об. % крахмала; $5 - \text{C} \rightarrow \text{BA} - 6 + 12$ об. % крахмала

Подобные кривые характерны и для композиций сополимеров этилена с винилацетатом других марок — СЭВА-12 (с 12% винилацетатных групп) и СЭВА-17 (с 17% винилацетатных групп).

Сравнение электретных характеристик композиций различного состава корректно лишь в фазе стабилизации (рис. 2). Видно, что зависимость $U_{\mbox{\tiny ЗРП}}$ композиций СЭВА-6 от состава отличается наличием максимума при 6%-ном содержании крахмала. Для композиций СЭВА-12 с крахмалом максимум электретной разности потенциалов наблюдается в интервале 6—9%-ного содержания крахмала, а для короноэлектретов на основе СЭВА-17 — при 9%-ном наполнении. Можно сказать, что подобный характер зависимости электретных свойств полимерных композиций от содержания наполнителя является стандартным для систем полимер — наполнитель [5; 6].



 $Puc.\ 2.\$ Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектретов на основе сополимера этилена с винилацетатом и крахмалом от содержания наполнителя на 25-е сутки хранения: I — СЭВА-6; 2 — СЭВА-12; 3 — СЭВА-17

Увеличение $U_{\rm ЭРП}$ сополимеров этилена с винилацетатом можно объяснить тем, что при наполнении возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов при электретировании в коронном разряде: граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Также повышение электретной разности потенциалов может быть связано с возникновением поляризации Максвелла-Вагнера (на границе раздела фаз), играющей существенную роль в формировании и трансформации электретного состояния в гетерогенных системах. Снижение величин $U_{\rm ЭРП}$ при увеличении содержания наполнителя может быть объяснено следующим образом. Учитывая то, что крахмал как гигроскопичный материал содержит воду, можно предположить, что под действием влаги происходит более интенсивный спад заряда, особенно при большом наполнении, когда наполнитель образует «цепочные» структуры в объеме сополимера. Кроме этого, крахмал плохо электретируется в коронном разряде, так как имеет относительно высокую электрическую проводимость. Замена СЭВА неэлектретируемым наполнителем не может не отразиться на свойствах электретов, что и наблюдается на зависимостях $U_{\text{ЭРП}}$ от состава композиций (рис. 1, 2).

Исследования показали, что наличие электрического поля короноэлектретов не мешает процессу биоразложения. При выдержке короноэлектретов во влажных средах величина их электретных характеристик существенно снижается, что связано с увеличением поверхностной электропроводности полимеров и с релаксацией гомозаряда в поверхностных слоях электрета [11]. То есть влияние электрического поля электретов на процесс биоразложения с течением времени

ослабевает — на пятнадцатые сутки хранения электретов во влажной почве значения электретной разности потенциалов короноэлектретов близки к нулю.

Таким образом, в работе показано, что зависимость электретной разности потенциалов композиций сополимеров этилена с винилацетатом от содержания крахмала экстремальна и отличается наличием максимума при 6–9%-ном наполнении. Данные композиции являются биоразлагаемыми, что позволяет уничтожать их после использования захоронением в почву без существенного вреда окружающей среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Барашков Н. Н.* Полимерные композиты: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1984. 128 с.
- 2. Вертячих И. М., Пинчук Л. С., Цветкова Е. А. Влияние наполнителей на величину электретного заряда полимерных материалов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 460–463.
- 3. Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Крыницкая А. Ю. и др. Влияние активного упаковочного материала на качество молока // Известия вузов. Пищевая технология. 2005. \mathbb{N}_2 2–3. С. 71–73.
- 4. *Галиханов М. Ф.*, *Бударина Л. А.* Короноэлектреты на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом // Пластические массы. 2002. № 1. С. 40–42.
- 5. *Галиханов М. Ф., Еремеев Д. А., Дебердеев Р. Я.* Влияние наполнителя на поляризуемость полярного полимера в коронном разряде // Вестник Казанского технол. ун-та. 2003. № 2. С. 374–378.
- 6. *Галиханов М. Ф., Еремеев Д. А., Дебердеев Р. Я.* Электреты на основе композиции полиэтилена высокого давления с техническим углеродом // Пласт. массы. 2002. № 10. С. 26–28.
- 7. *Макаревич А. В., Пинчук Л. С., Гольдаде В. А.* Электрические поля и электроактивные материалы в биохимии и медицине. Гомель: ИММС НАНБ, 1998. 106 с.
- 8. Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. Электретные материалы в машиностроении. Гомель: Инфотрибо. 1998. 288 с.
- 9. Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494–503.
- 10. Фомин В. А., Гузеев В. В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42–46.
- 11. *Шуваев В. П., Турышев Б. И., Романовская О. С. и др.* // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 603–606.
 - 12. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
- 13. Zhang H., Yang Q., Wang W. et al. The effect of inorganic filler on charging properties of low density polyethylene // Proc. of 9th Int. Symp. on Electrets. Shanghai, China, 1996. P. 323–326.