

*В. В. Бурда, Е. А. Карулина,
О. В. Кужельная, Чистякова О. В.*

СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С БИНАРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ по проектам
2.4.1. Программы стратегического развития РГПУ им. А. И. Герцена и ГЗП-39/13

Приведены результаты исследования образцов пленки чистого полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и ПЭВД с бинарным наполнителем (аэросил + крахмал) методами термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) и ИК-спектроскопии. Установлено, что при концентрации бинарного наполнителя в процентном содержании 1%(аэросила) — 4%(крахмала) стабильность электретного состояния ПЭВД существенно повышается. Меньшее или большее содержание аэросила ведет к уменьшению стабильности электретного состояния. Таким образом, введение в полимерную пленку дисперсных наполнителей двух видов (крахмала и аэросила) расширяет функциональные возможности получающихся полимерных пленок для создания активных и биоразлагаемых упаковочных материалов и дает определенный синергетический эффект.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, биоразлагаемая активная упаковка, композитные полимерные пленки, бинарный наполнитель, электретное состояние, полиэтилен высокого давления, аэросил, крахмал.

V. Burda, O. Chistyakova, O. Kuzhelnaya, E. Karulina

Stability of the Electret State of Low-Density Polyethylene with Binary Filler

The results of the investigation of film samples of pure low-density polyethylene (LDPE) and LDPE films with binary filler (aerosil + starch) are presented. The investigation was conducted by methods of thermally stimulated relaxation of the surface potential and IR spectroscopy. It was found that when the concentration of binary filler is 1% (aerosil)–4% (starch), the stability of the electret state of LDPE is significantly increased. A lower or higher content of aerosil reduces the stability of the electret state. Thus, the introduction of a polymer film disperse fillers of two types (starch and aerosil) extends the functionality of the resulting polymer films for the design of active and biodegradable packaging materials and results in a certain synergetic effect.

Keywords: IR spectroscopy, biodegradable active packaging, composite polymer films, binary filler, electrets state, low-density polyethylene (LDPE), aerosil, starch.

В последнее время актуальной проблемой является создание полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем. Однако, как известно, почти все полимеры отличаются невероятной «живучестью» — разложение полиэтилена, к примеру, может длиться сотни лет.

Наряду с разработками по созданию биоразлагаемых полимеров ведутся исследования, сопровождаемые внедрением «активных упаковок» на основе композитных полиоле-

финов — полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полипропилена (ПП) с нанодисперсным наполнителем аэросил (SiO_2).

С другой стороны, известен хорошо разлагаемый биополимер — крахмал [9]. В связи с этим возникла идея о целесообразности создания и исследования композитных полимерных упаковочных материалов на основе ПЭВД с бинарным дисперсным наполнителем аэросил + крахмал.

Из [2] известно, что введение аэросила в полимер существенно повышает электретную стабильность композита, что связано [1] со снижением его электропроводности. Известно, что носителями заряда в пленках ПЭВД, чистых и с наполнителями (аэросил, белая сажа, окись цинка [2]) являются положительно и отрицательно заряженные вакансии водорода в полимерных цепях. Катализатором же тепловой генерации носителей заряда являются молекулы воды.

Было проведено сравнительное исследование стабильности электретного состояния пленок ПЭВД, ПЭВД + 4% крахмала и ПЭВД + 4% крахмала + 1% аэросила методом термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП). Результаты приведены на рис. 1.

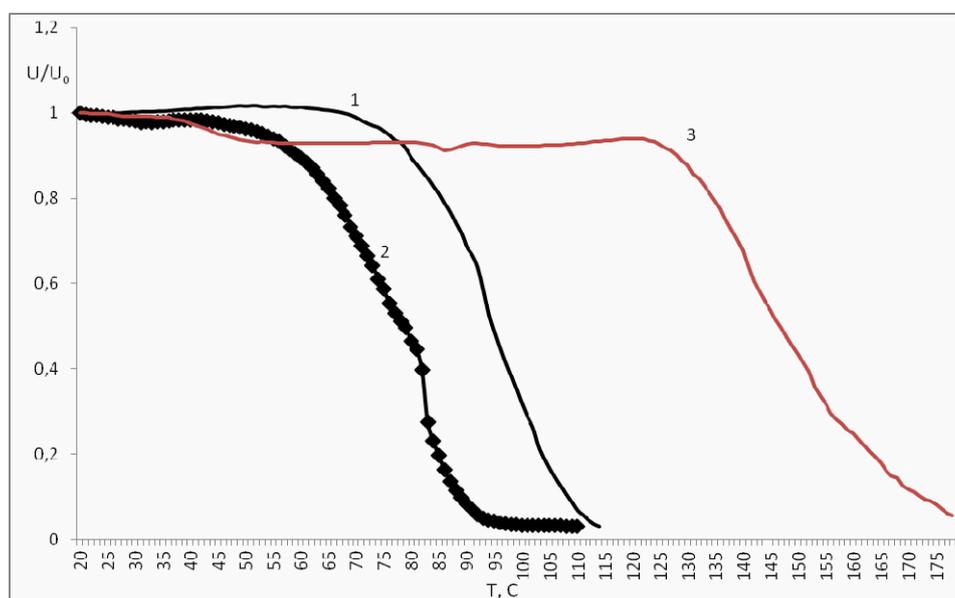


Рис. 1. ТСРП образцов при одинаковой скорости нагрева 0,09 К/с: 1 — ПЭВД; 2 — ПЭВД с добавлением крахмала 4%; 3 — ПЭВД с добавлением крахмала 4% и аэросила 1%

Видно, что добавление крахмала в пленку ПЭВД уменьшает температурную стабильность полимерных пленок. Однако введение в ПЭВД крахмала и аэросила одновременно приводит к существенному увеличению температурной стабильности композита при уменьшении в два раза содержания аэросила по сравнению с ранее исследованными пленками ПЭВД + 2% аэросила [3].

Для объяснения полученных экспериментальных данных по электретной стабильности композита был проведен сравнительный анализ ИК-спектров полимерных пленок чистого ПЭВД, ПЭВД с различным процентным содержанием крахмала и аэросила, а также ПЭВД с бинарным наполнителем «крахмал + аэросил».

ИК-спектры материалов пленок чистого ПЭВД и ПЭВД + 4% аэросила приведены на рис. 2. Характерными полосами аэросила являются: полосы валентных колебаний Si-O-Si в

области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (очень сильные); полосы деформационных колебаний — 799 см^{-1} (средней интенсивности) и 474 см^{-1} (интенсивная). Из сравнения спектров видно, что наблюдаемый в чистом ПЭВД очень слабый дублет валентных колебаний концевых групп ОН (3372 и 3434 см^{-1}) с введением аэросила перекрывается широкой полосой валентных колебаний силанольных групп

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \text{---} \text{OH} \\ | \end{array}$$

средней интенсивности в том же диапазоне.

Отметим, что, по литературным данным [6], сорбционная способность аэросила связана с наличием силанольных групп на поверхности частиц аэросила.

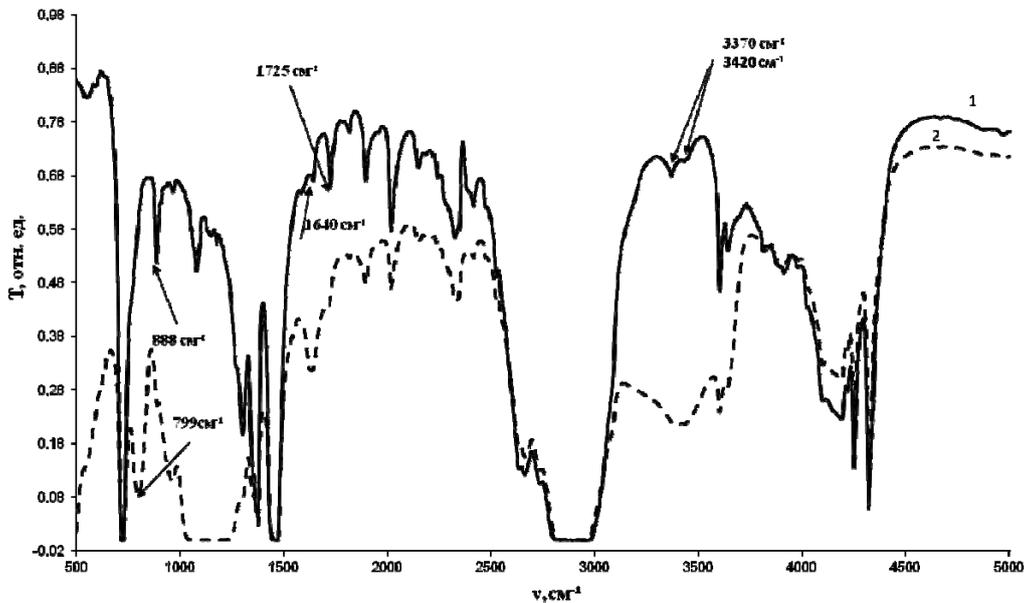


Рис. 2. ИК-спектр пропускания ПЭВД: 1 — чистого и 2 — с наполнителем аэросил 4%

Также видно, что введение аэросила приводит к очень сильному ослаблению (практически — к исчезновению) полосы 888 см^{-1} , которая, по литературным данным, приписывается алкильным или винилиденовым группам [7].

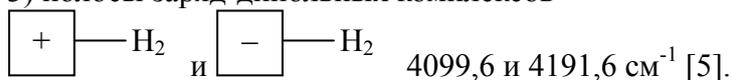
Кроме того, в обоих спектрах присутствуют полосы:

- 1) 1725 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ в карбонильных группах



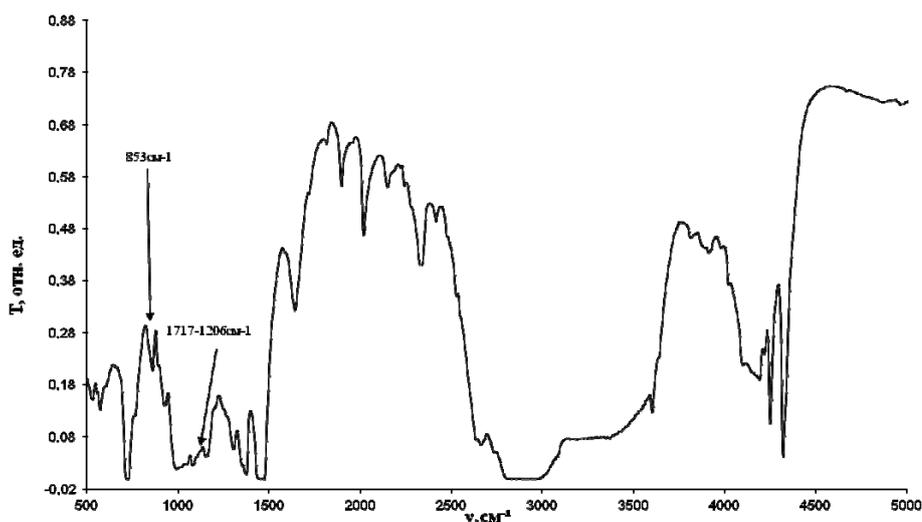
- 2) 1640 см^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ в концевых винильных, виниленовых или винилиденовых группах;

- 3) полосы заряд-дипольных комплексов

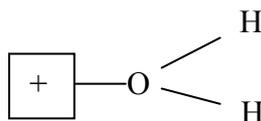


ИК-спектр ПЭВД + 4% крахмала представлен на рис. 3. В спектре в диапазоне $1017\text{--}1206\text{ см}^{-1}$ присутствуют характерные полосы крахмала [5]. Введение крахмала в ПЭВД приводит к смещению полосы 888 см^{-1} в область $853\text{--}861\text{ см}^{-1}$.

Рис. 3. ИК-спектр пропускания ПЭВД с наполнителем крахмала 4%

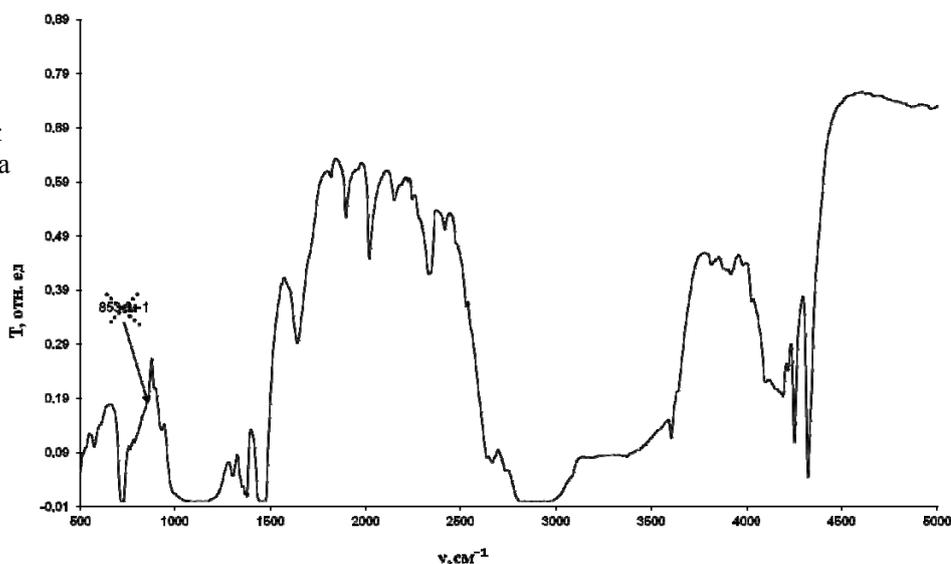


На рис. 4. представлен спектр ПЭВД + 4% крахмала + 1% аэросила. Из сравнения всех спектров видно, что введение аэросила в ПЭВД с крахмалом приводит к исчезновению полосы 853–861 см^{-1} . Мы относим эту полосу к либрационным колебаниям молекул воды H_2O в заряд-дипольных комплексах



[4]. Основанием для такого отнесения является информация о колебательных спектрах молекул воды во льду, приведенная в [5; 7; 8]: очень сильная полоса валентных колебаний в диапазоне 3400–3300 см^{-1} , очень слабая широкая полоса деформационных колебаний с максимумом около 1640 см^{-1} , средняя широкая полоса либрационных колебаний в диапазоне 900–800 см^{-1} с выделяющимся максимумом при 853 см^{-1} , очень сильная полоса в области 200 см^{-1} , отнесенная автором к фононным колебаниям, причем нами установлен факт исчезновения этой полосы при введении аэросила, являющегося сильным осушителем, как в ПЭВД, так и в ПЭВД + крахмал.

Рис. 4. ИК-спектр пропускания пленок ПЭВД + 4% крахмала + 1% аэросила



Установлено, что в исследуемом композите повышенная стабильность электретоного состояния обусловлена глубокой осушкой композита аэросилом (исчезновение полосы 860 см). В композите с бинарным наполнителем крахмал и аэросил наличие крахмала способствует увеличению концентрации силанольных групп на поверхности аэросила примерно в два раза, что является причиной сохранения высокой стабильности электретоного состояния при меньшем содержании аэросила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиханов М. Ф., Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А., Темнов Д. Э., Фомичева Е.Е. Исследование стабильности электретоного состояния в композитных полимерных пленках с дисперсным наполнителем // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2011. № 138. С. 25–35.
2. Гороховатский И. Ю. Исследование стабильности электретоного состояния в композитных пленках на основе полиэтилена высокого давления с наноразмерными включениями двуокиси кремния: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2009. 137 с.
3. Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Бурда В. В., Галиханов М. Ф., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А., Чистякова О. В. О природе электретоного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO₂ // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2009. № 95. С. 63–77.
4. Гороховатский Ю. А., Викторovich А. С., Галиханов М. Ф., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., 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: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2009. № 11(79). С. 47–61.
5. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и фурье-ИК спектры полимеров: Справочник. М.: Физматлит, 2001. 582 с.
6. Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
7. Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Химия и физика полимеров: Уч. пос. для вузов. М.: Химия, 1989. 432 с.
8. Уолли Е. Инфракрасные спектры льда в диапазоне от 4000 до 15 см⁻¹ // Физика льда. Л.: Физматлит, 1973. 156 с.
9. Штильман М. И. Полимеры медико-биологического назначения. М.: Академкнига, 2006. 400 с.

REFERENCES

1. Galihanov M. F., Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A., Temnov D. E., Fomicheva E. E. Issledovanie stabil'nosti elektret'nogo sostojanija v kompozitnyh polimernyh plenkah s dispersnym napolnitelem // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2011. № 138. S. 25–35.
2. Gorohovatskij I. Ju. Issledovanie stabil'nosti jelektret'nogo sostojanija v kompozitnyh plenkah na osnove polijetilena vysokogo davlenija s nanorazmernymi vkljuchenijami dnuokisi kremnija: Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. SPb., 2009. 137 s.
3. Gorohovatskij Ju. A., Aniskina L. B., Burda V. V., Galihanov M. ., Gorohovatskij I. Ju., Tazekov B. A., Chistjakova O. V. O priode elektret'nogo sostojanija v kompozitnyh plenkah polijetilena vysokogo davlenija s nanodispersnymi napolniteljami SiO₂ // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal. 2009. № 95. S. 63–77.
4. Gorohovatskij Ju. A., Viktorovich A. S., Galihanov M. F., Karulina E. A., Tazekov B. A., Chistjakova O. V. Projavlenie spin-orbital'nogo vzaimodejstvija v kolebatel'nyh spektrah polijeletrolitov — voloknistyh i plenochnyh elektretov na osnove polipropilena i polijetilena // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2009. № 11(79). S. 47–61.
5. Kuptsov A. H., Zhizhin G. N. Fur'e-KR i Fur'e-IK spektry polimerov: Spravochnik. M.: Fizmatlit, 2001. 582 s.
6. Lisichkin G. V., Fadeev A. Ju. Himija privityh poverhnostnyh soedinenij. M.: Fizmatlit, 2003. 592 s.

7. Tugov I. I., Kostrykina G. I. Himija i fizika polimerov: Uč. pos. dlja vuzov. M.: Himija, 1989. 432 s.
8. Uolli E. Infrakrasnye spektry l'da v diapazone ot 4000 do 15 sm^{-1} // Fizika l'da. L.: Fizmatlit, 1973. 156 s.
9. Shtil'man M. I. Polimery mediko-biologičeskogo naznachenija. M.: Akademkniga, 2006. 400 s.

A. A. Gužova, D. Э. Темнов, М. Ф. Галиханов

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРЕТИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Проанализировано влияние различных параметров получения короноэлектретов на электретные и поверхностные свойства пленок на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Показано, что отличия в свойствах отрицательно и положительно заряженных полимерных короноэлектретов обусловлены различной природой носителей зарядов, образующихся в короне и инжектируемых в полимерные пленки. Электретиrowание при комнатной температуре повышает как суммарную поверхностную энергию полимера, так и ее составляющие независимо от знака заряда короны, тогда как повышение температуры предварительного нагрева ведет к снижению суммарной поверхностной энергии полиэтилентерефталата и ее дисперсной составляющей, однако при этом доля полярной составляющей возрастает даже у незаряженных образцов в результате протекания процесса окисления поверхности.

Ключевые слова: короноэлектрет, полиэтилентерефталат, угол смачивания.

A. Guzhova, D. Temnov, M. Galikhanov

Influence of Charge Conditions on Surface and Electret Properties of Polyethylene Terephthalate

The influence of different charge conditions on electrets and surface properties of PET films was analyzed. The differences in properties of negative and positive corona electrets were found to be determined by diverse charge carriers that are produced in corona discharge and injected into polymer film. Charging at room conditions increases total surface energy of PET as well as its constituent parts irrespective of corona polarity, while an increase of preheating temperature leads to a decrease of total surface energy and its dispersion constituent. However, the polar constituent increases even for uncharged samples due to the surface oxidation of heated PET films.

Keywords: corona electret, polyethylene terephthalate, contact angle.

Пленки из синтетических полимеров широко используются для производства электретов с устойчивым электрическим зарядом. Одним из простейших и самых распространенных методов электретиrowания пленок является коронный разряд. В результате коронного разряда создаются кислородосодержащие частицы (ионы) с высокой энергией, которые ускоряются электрическим полем короны, а затем взаимодействуют с поверхностью полимерной пленки, что ведет к изменению ее химической структуры и свойств. Понимание изменений свойств заряженной поверхности полимеров требуется для их практического применения, например, в преобразователях различной природы, в системах герметизации, в фильтрах и мембранах, в биомедицинской технологии.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является широко применяемым полимерным материалом благодаря его высокому сопротивлению, низкой стоимости, легкости производства,