
4. Gulyakova A., Frübing P., Gorokhovatskiy Yu. Dielectric Relaxation in Titanium-Dioxide Filled High-Impact Polystyrene (HIPS) Films. Conf. Proc. of XIII Int. conf. «Physics of Dielectrics», St. Petersburg, 2–6 June. Vol. 1. Pp. 263–266 (2014).

5. Gulyakova A. A., Frübing P., Gorokhovatskiy Yu. A. Mechanism Limiting the Electret-State Stability in Titanium-Dioxide Filled High-Impact Polystyrene Films. Conf. Proc. of 15th International Symposium on Electrets, August 10–13, Baltimore, MD, USA (2014).

6. Menard K. P. Dynamic mechanical analysis: A practical introduction. — Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2008. 218 P.

7. Sessler G. M. Electrets, 3rd ed. Vol. 1. California: Laplacian Press, 1999, 99.94, 165.

Д. А. Игнатьева, Е. А. Карулина, О. В. Чистякова

МЕХАНИЗМ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИЛАКТИДА С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

(Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки
в рамках базовой части государственного задания)

Работа содержит результаты изучения механизмов возникновения электретного состояния в композитных пленках на основе полилактида с нанодисперсным наполнителем BaTiO₃ методами ИК-спектроскопии и термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП). Было установлено, что введение наполнителя в композит изменяет механизм релаксации поверхностного потенциала и приводит к улучшению стабильности электретного состояния в исследуемых образцах.

Ключевые слова: полилактид, электретное состояние, заряд-дипольный комплекс, релаксация поверхностного потенциала, ИК-спектроскопия, биоразлагаемая активная упаковка.

D. Ignatyeva, E. Karulina, O. Chistiakova

THE MECHANISM OF ELECTRET STATE RELAXATION IN POLYLACTIDE FILMS CONTAINING DISPERSED FILLER

The results of the investigation of electret state mechanism in the composite films based on polylactide containing nanodispersed filler BaTiO₃ using IR-spectroscopy and thermally stimulated relaxation of the superficial potential are presented. The findings show that the introduction of the filler in the composite modifies the superficial potential relaxation mechanism and leads to an improved stability of the electret state in the test samples.

Keywords: polylactide, electret state, the charge-dipole complex, the thermally stimulated relaxation of the superficial potential, IR-spectroscopy, biodegradable active packaging.

Широкое использование полимерных материалов в качестве упаковки поднимает вопрос об уничтожении и захоронении полимерных материалов после истечения срока эксплуатации (биоразлагаемых материалов). С другой стороны, в последнее время интенсивно ведется разработка полимерных материалов, используемых в качестве «активной» упаковки, позволяющей сохранять органолептические свойства пищевой продукции [2–6].

В связи с этим **актуальным** является создание композитных полимерных материалов, обладающих свойствами активной упаковки и одновременно являющихся биоразлагаемыми материалами.

Наиболее перспективными восполняемыми биополимерами являются полилактиды (*PLA*) — полимеры молочной кислоты. Исходным сырьем для биохимического процесса его изготовления могут служить различные сельскохозяйственные сахаросодержащие культуры.

Известно, что в условиях промышленного компостинга при определенных требованиях (температура не менее 60°C, определенный уровень влажности, наличие бактерий и др.) полилактид полностью разрушается за 45 дней [10].

Одним из вариантов создания активного упаковочного материала является его электретирирование. Известно [2; 6], что если различные продукты упаковывать полимерной пленкой, прошедшей предварительное электретирирование, то срок хранения таких продуктов значительно увеличивается.

Однако чистый полилактид является очень плохим электретом (время хранения электретного состояния при комнатной температуре для биоразлагаемых пленок полилактида составляет порядка 10 часов). Как показано в работах [7–9], одним из возможных способов увеличения стабильности электретного состояния полимерных пленок является внесение в объем полимерной пленки различных дисперсных наполнителей.

В настоящей работе исследовались пленки полилактида толщиной от 70 до 100 мкм.

Молекулярная формула *PLA*: $(C_3H_4O_2)_n$.

В качестве наполнителя использовался порошок $BaTiO_3$ различной концентрации, а именно 2%, 4% и 6%. Размер частиц и равномерность распределения наполнителя контролировались на электронном микроскопе *Zeiss EVO 40* (средний размер частиц наполнителя — 0,1–0,8 мкм) (рис. 2).

Композиты *PLA* с $BaTiO_3$ были изготовлены в Казанском государственном технологическом университете. Смешение полимера с наполнителем осуществлялось на лабораторных

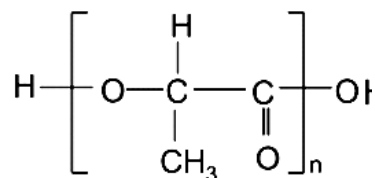


Рис. 1. Структурная формула полилактида

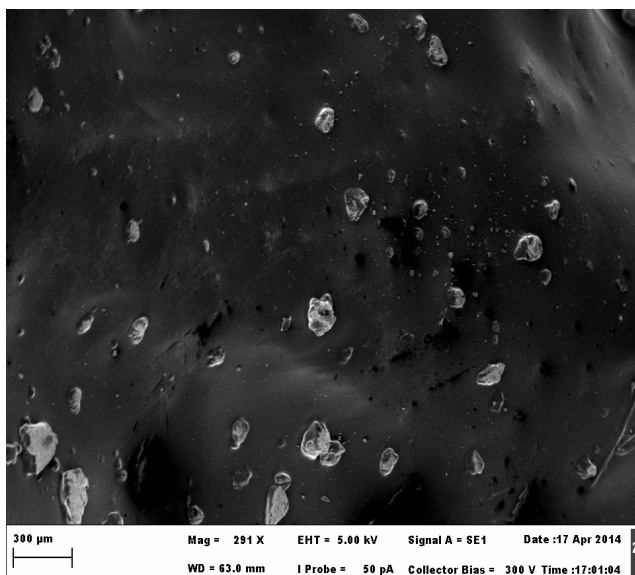


Рис. 2. Фотография пленки *PLA* с 2% $BaTiO_3$, полученная на электронном микроскопе, где включениям $BaTiO_3$ соответствуют более светлые пятна

микровальцах при температуре $135 \pm 5^\circ C$ и времени смешения 3 мин. Приготовление пластинок толщиной 0,2 мм осуществлялось прессованием по ГОСТ 12019–66 при температуре $170 \pm 5^\circ C$ и времени выдержки под давлением 5 мин. Поляризация полимерных пластинок проводилась в поле коронного разряда: напряжение поляризации — 30 кВ, время поляризации — 60 с. Перед поляризацией пластинки выдерживались 10 мин при температуре $90^\circ C$.

Для исследования структуры полимеров и параметров электрически активных дефектов применялись методы ИК-спектроскопии и термостимулированной релаксации потенциала. Плотность композита *PLA* с нанодисперсным наполнителем $BaTiO_3$ различного процентного содержания определялась методом гидростатического столбика, принятым в минералогии.

Результаты исследования стабильности электретного состояния

Исследование температурной стабильности электретного состояния изучаемых образцов осуществлялось методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП). На рисунке 3 представлены кривые ТСРП для образцов *PLA* — чистого и с дисперсным наполнителем *BaTiO₃* разного процентного содержания, заряженных в униполярной короне положительного и отрицательного знака. Спектры ТСРП снимались при одинаковых скоростях нагрева 0,09 К/с.

На рисунке 3 видно, что стабильность электретного состояния в композите с наполнителем *BaTiO₃* выше, чем стабильность чистого полилактида. Обращает на себя внимание отсутствие влияния знака заряда, внесенного при заряджении полимера, на температурную зависимость спада нормированного потенциала для чистого полилактида. Это свидетельствует, что спад обусловлен нейтрализацией заряда, захваченного на ловушки в полимере, при электретировании благодаря равновесной проводимости этого полимера.

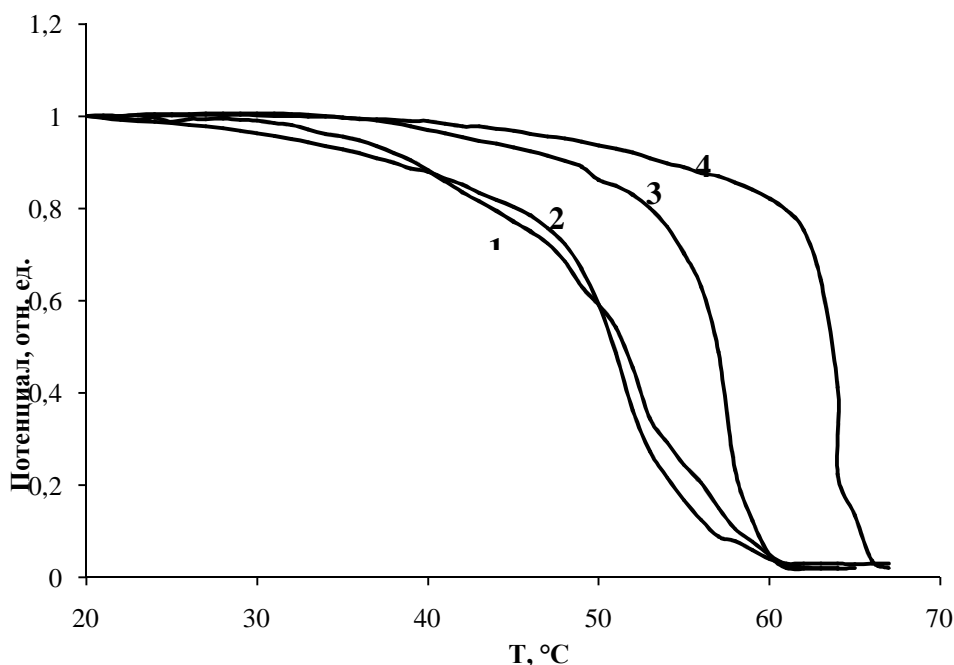


Рис. 3. ТСРП образцов при одинаковой скорости нагрева:

- 1 — чистый *PLA*, заряженный при положительном знаке коронного заряда;
- 2 — чистый *PLA*, заряженный при отрицательном знаке коронного заряда;
- 3 — *PLA* + 6% *BaTiO₃*, заряженный при отрицательном знаке коронного заряда;
- 4 — *PLA* + 6% *BaTiO₃*, заряженный при положительном знаке коронного заряда

В композите *PLA* + *BaTiO₃* по сравнению с чистым полилактидом наблюдается увеличение стабильности электретного состояния, при этом заметна более высокая стабильность электретного состояния при поляризации в положительной короне (рис. 3, кривая 4). Таким образом, в композите, в отличие от характера спада потенциала в чистом полилактиде, скорости спада потенциала зависят от знака заряда. Такая зависимость от знака заряда указывает на то, что спад потенциала определяется не равновесной проводимостью полимера, а высвобождением носителей заряда из приповерхностных ловушек. Так как глубина ловушек для носителей заряда разного знака отличается, то и стабильность электретного состояния будет отличаться.

Результаты исследования образцов методом ИК-спектроскопии

Спектры пропускания были получены на фурье-спектрометре ФСМ 1202 в диапазоне $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$.

Результаты экспериментального исследования композитных пленок *PLA* с нанодисперсным наполнителем *BaTiO₃* методом ТСРП согласуются с данными, полученными методом ИК-спектроскопии.

На рисунке 4 представлен фрагмент ИК-спектра чистого *PLA*, на котором отчетливо видны его характерные полосы: валентные колебания νCH в группе CH_3 , 2944 см^{-1} (симметричные колебания) и 2996 см^{-1} (асимметричные колебания); 1768 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$), и валентные колебания кислорода (в группе $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), которым соответствует ряд полос в диапазоне от 1091 см^{-1} до 1211 см^{-1} .

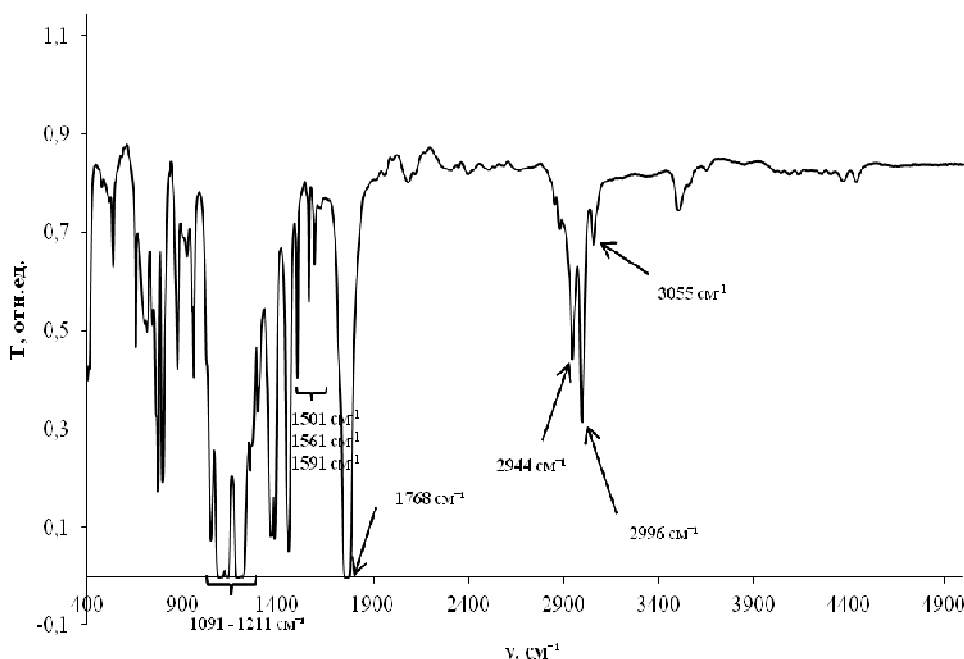


Рис. 4. ИК-спектр пропускания чистого *PLA* в диапазоне волновых чисел от 400 см^{-1} до 5000 см^{-1} чисел

Помимо полос, характерных для *PLA*, в композите присутствуют и другие полосы, определяемые наличием в структуре заряд-дипольных комплексов: полоса 3055 см^{-1} и группа полос 1501 см^{-1} , 1561 см^{-1} , 1591 см^{-1} .

В работе [1] показано, что заряд-дипольные комплексы возникают при взаимодействии носителей заряда с молекулами H_2O , O_2 , H_2 , растворенными в полимере, а также и со структурными дефектами, являющимися ловушками («центрами прилипания») носителей заряда. Носителями заряда в полимере являются отрицательно и положительно заряженные вакансии водорода (протоны и гидрид-ионы) в полимерных цепях, возникающие при взаимодействии молекул воды, выполняющих функцию катализатора, с полимером.

На рисунках 5–6 представлены фрагменты ИК-спектров пропускания *PLA* и композита на основе *PLA* с нанодисперсным наполнителем *BaTiO₃* в диапазоне волновых чисел, где проявляются полосы, соответствующие заряд-дипольным комплексам. Из сравнения спектров чистого *PLA* и *PLA* с нанодисперсным наполнителем *BaTiO₃* (рис. 5 и 6) отчетливо видно, что внесение нанодисперсного наполнителя в *PLA* приводит к исчезновению полос поглощения, соответствующих заряд-дипольным комплексам. Это подтверждает гипо-

тезу о том, что введение нанодисперсного наполнителя ведет к разрушению заряд-дипольных комплексов и, как следствие, к уменьшению электропроводности полимерного композита, то есть к увеличению стабильности электретенного состояния.

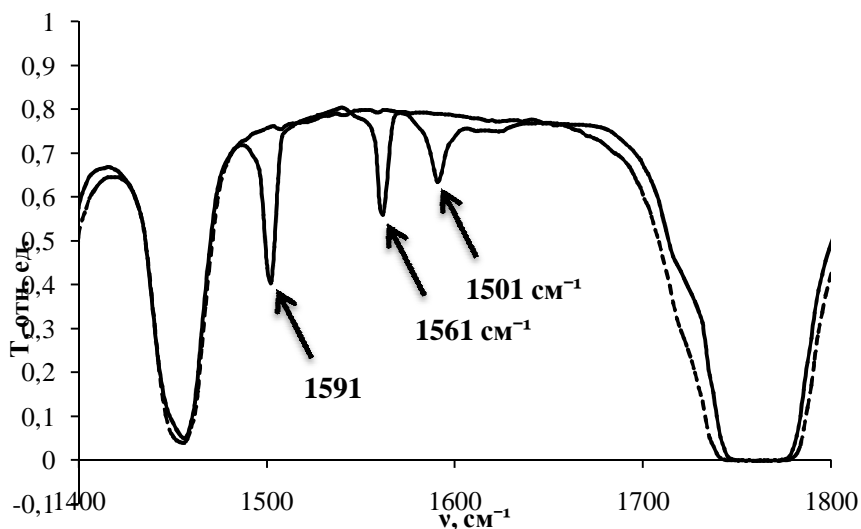


Рис. 5. ИК-спектры пропускания чистого PLA и PLA +6% BaTiO₃ в диапазоне волновых чисел от 1400 см⁻¹ до 1800 см⁻¹

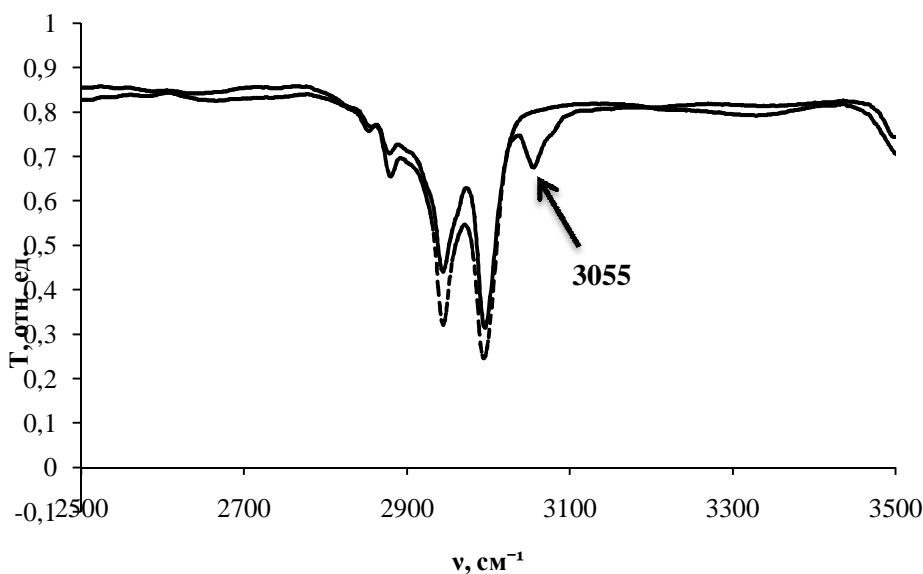


Рис. 6. ИК-спектры пропускания чистого PLA и PLA +6% BaTiO₃ в диапазоне волновых чисел от 2500 см⁻¹ до 3500 см⁻¹

Выводы

1. В исходных пленках PLA электретенных в поле коронного разряда спад потенциала обусловлен равновесной проводимостью полимера.
2. При введении наполнителя BaTiO₃ в полимерную матрицу PLA происходит изменение механизма разрушения электретенного состояния — спад поверхностного потенциала при нагревании определяется не равновесной проводимостью полимера, а высвобождением носителей заряда из приповерхностных ловушек.

3. Введение наполнителя $BaTiO_3$ в полимерную матрицу *PLA* ведет к улучшению электретных свойств композита, не ухудшая его способности к биоразложению, а следовательно, открывает возможности создания активной биоразлагаемой упаковки, создаваемой на основе композитного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анискина Л. Б., Викторovich А. С., Гороховатский И. Ю., Гороховатский Ю. А., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектретов — волокнистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. СПб., 2009. № 11 (79). С. 47–61.

2. Борисова А. Н., Галиханов М. Ф., Крыницкая А. Ю., Саниева Д. В., Дебердеев Р. Я., Гамаюрова В. С. Влияние активного упаковочного материала на качество молочных продуктов: Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции-выставки «Высокоэффективные пищевые технологии, методы и средства для их реализации». М.: МГУПП, 2004. Ч. 1. С. 304–309.

3. Власов С. В., Ольхов А. А. Биоразлагаемые полимерные материалы // Полимерные материалы. 2006. Вып. 7 (86).

4. Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Дебердеев Р. Я. Активный упаковочный материал для яблок // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 12. С. 163–167.

5. Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Дебердеев Р. Я., Крыницкая А. Ю., Сотников В. А. Активная упаковка для масла // Пищевая промышленность. 2005. № 7. С. 18–19.

6. Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Крыницкая А. Ю. Активная упаковка для хлебобулочных изделий // Хранение и переработка сельхозсырья. 2006. № 5. С. 59–63.

7. Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Бурда В. В., Галиханов М. Ф., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А., Чистякова О. В. О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO_2 // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. СПб., 2009. № 95. С. 63–77. 10.

8. Гороховатский Ю. А., Бурда В. В., Карулина Е. А., Карулина О. А. Перспективный упаковочный материал на основе композитных полимерных пленок с бинарным наполнителем // Научное мнение. 2013 (март). № 3. С. 212–217.

9. Гороховатский Ю. А., Бурда В. В., Карулина Е. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Улучшение качества активной упаковки на основе полиэтилена высокого давления с бинарным наполнителем // Научное мнение. 2013 (ноябрь). № 10. С. 353–357.

10. Averous L., Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors, 2004 Carbohydr Polym; 56:111–22.

REFERENCES

1. Aniskina L. B., Viktorovich A. S., Gorohovatskij I. Ju., Gorohovatskij Ju. A., Karulina E. A., Tazenkov B. A., Temnov D. E., Chistjakova O. V. Projavlenie spin-orbital'nogo vzaimodejstvija v kolebatel'nyh spektrah polielektretolotov — voloknistyh i plenochnyh jelektretov na osnove polipropilena i polijetilena // Izvestija Rossijskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni A. I. Gertsena: Estestvennye i tochnye nauki: Nauchnyj zhurnal. SPb., 2009. № 11 (79). S. 47–61.

2. Borisova A. N., Galihanov M. F., Krynitskaja A. Ju., Sanieva D. V., Deberdeev R. Ja., Gamajurova V. S. Vlijanie aktivnogo upakovochnogo materiala na kachestvo molochnyh produktov: Sbornik nauchnyh trudov II Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoi konferentsii-vystavki «Vysokojeffektivnye pishchevyje tehnologii, metody i sredstva dlja ih realizatsii». M.: MGUPP, 2004. Ch. 1. S. 304–309.

3. Vlasov S. V., Ol'hov A. A. Biorazlagaemye polimernye materialy // Polimernye materialy. 2006. Vyp. 7 (86).

4. Galihanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. Ja. Aktivnyj upakovochnyj material dlja jablok // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2004. № 12. S. 163–167.

5. Galihanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. Ja., Krynitskaja A. Ju., Sotnikov V. A. Aktivnaja upakovka dlja masla // Pishchevaja promyshlennost'. 2005. № 7. S. 18–19.

6. Galihanov M. F., Borisova A. N., Krynskaja A. Ju. Aktivnaja upakovka dlja hlebobulochnyh izdelij // Hranenie i pererabotka sel'hozsy'r'ja. 2006. № 5. S. 59–63.

7. Gorohovatskij Ju. A., Aniskina L. B., Burda V. V., Galihanov M. F., Gorohovatskij I. Ju., Tazenkov B. A., Chistjakova O. V. O prirode elektretnogo sostojanija v kompozitnyh plenkah polietilena vysokogo davlenija s nanodispersnymi napolniteljami SiO₂ // Izvestija Rossijskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal. SPb., 2009. № 95. S. 63–77.

8. Gorohovatskij Ju. A., Burda V. V., Karulina E. A., Karulina O. A. Perspektivnyj upakovochnyj material na osnove kompozitnyh polimernyh plenek s binarnym napolnitelem // Nauchnoe mnenie. 2013 (mart). № 3. S. 212–217.

9. Gorohovatskij Ju. A., Burda V. V., Karulina E. A., Temnov D. E., Chistjakova O. V. Uluchshenie kachestva aktivnoj upakovki na osnove polijetilena vysokogo davlenija s binarnym napolnitelem // Nauchnoe mnenie. 2013 (nojabr'). № 10. S. 353–357.

10. Averous L., Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors, 2004 Carbohydr Polym; 56:111–22.

**К. И. Пайма, Т. Ю. Рабчанова,
А. Н. Раснюк, П. П. Серегин**

**ЗАВИСИМОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРА СТЕКОЛ As_xSe_{1-x} ,
ВОЗБУЖДАЕМОГО ТОРМОЗНЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ,
ОТ ПАРАМЕТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ**

Проведено исследование влияния анодного напряжения на относительную интенсивность K_{α} -линий в рентгенофлуоресцентных спектрах, отвечающих атомам мышьяка и селена в сплавах As_xSe_{1-x} , и сделан вывод, что наиболее целесообразно измерять рентгенофлуоресцентные спектры сплавов As_xSe_{1-x} при анодном напряжении $\sim 30\text{--}50$ кВ, при этом величина катодного тока не является критичной.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, элементный анализ вещества, халькогенидные стеклообразные полупроводники, характеристический рентгеновский спектр, интенсивность спектра, рентгеновская трубка, анодное напряжение, катодный ток.

K. Paima, T. Rabchanova, A. Rasnyuk, P. Seregin

**DEPENDENCE OF FINE STRUCTURE
OF FLUORESCENCE SPECTRUM GLASSES As_xSe_{1-x} , EXCITED BY X-RAY
BREMSSTRAHLUNG ON THE PARAMETERS OF THE X-RAY TUBE**

The influence of the anode voltage of the relative intensity of the in- K_{α} -lines in the X-ray fluorescence spectra responding to the atoms of Arsenic and Selenium in the alloys As_xSe_{1-x} has been studied, it is concluded that it is most appropriate to measure X-ray fluorescence spectra of alloys As_xSe_{1-x} at the anode voltage of 30–50 kV, while the quantity of cathode current is not critical.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, elemental analyses, chalcogenide glassy semiconductors, characteristic x-ray spectrum, spectral intensity, X-ray tube, anode voltage, cathode current.

Особенностью халькогенидных стеклообразных полупроводников является то, что они принадлежат к группе соединений переменного состава — в стеклообразном состоянии можно получать однородные материалы в широкой области составов [1; 2]. Однако