

## ЭЛЕКТРЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

М.А. Коваленко<sup>1</sup>, С.В. Зотов<sup>1</sup>, В.А. Гольдаде<sup>1,2</sup>,  
А.А. Павлов<sup>3</sup>, А.М. Камалов<sup>3</sup>, М.Э. Борисова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

<sup>3</sup>Высшая школа высоковольтной энергетики, Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого

## ELECTRET STATE IN NANOCOMPOSITES BASED ON POLYLACTIDE

M.A. Kovalenko<sup>1</sup>, S.V. Zotov<sup>1</sup>, V.A. Goldade<sup>1,2</sup>,  
A.A. Pavlov<sup>3</sup>, A.M. Kamalov<sup>3</sup>, M.E. Borisova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>V.A. Belyi Metal-Polymer Institute of NAS of Belarus, Gomel

<sup>2</sup>Francisk Skorina Gomel State University

<sup>3</sup>Higher School of High-Voltage Power Engineering, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

**Аннотация.** Исследованы электретные свойства композитов на основе полилактида (ПЛА), наполненного монтмориллонитом (ММЛ). С ростом содержания наполнителя возрастает стабильность электретного состояния, растут заряд и амплитуды токов ТСД. Спектры токов проанализированы на основе представлений о суперпозиции дискретных элементарных дебаевских максимумов, описываемых кинетикой первого порядка. Показано совпадение экспериментальных и расчетных значений плотности тока, рассчитаны заряд и энергия активации. Низкотемпературные максимумы могут быть обусловлены либо высвобождением носителей заряда с ловушек, локализованных на границе раздела ПЛА и ММЛ (поляризация Максвелла – Вагнера), либо релаксацией заряда с ловушек вследствие размораживания сегментальной подвижности.

**Ключевые слова:** полилактид, монтмориллонит, биоразлагаемый, электрет, токи термодеполяризации, энергия активации.

**Для цитирования:** Электретное состояние в нанокompозитах на основе полилактида / М.А. Коваленко, С.В. Зотов, В.А. Гольдаде, А.А. Павлов, А.М. Камалов, М.Э. Борисова // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 2 (55). – С. 20–24. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_2\\_55\\_20](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_2_55_20). – EDN: GETVXH

**Abstract.** The electret properties of composites based on polylactide (PLA) filled with montmorillonite (MML) have been studied. With an increase of filler content, the stability of the electret state increases, as well as the charge and amplitudes of the TSD currents. The current spectra are analyzed based on the concept of a superposition of discrete elementary Debye maxima described by first-order kinetics. The coincidence of experimental and calculated values of the current density is shown, the charge and activation energy are calculated. Low temperature maxima can be caused either by the release of charge carriers from traps localized at the interface between PLA and MML (Maxwell – Wagner polarization), or charge relaxation from traps caused by unfreezing of PLA segmental mobility.

**Keywords:** polylactide, montmorillonite, biodegradable, electret, thermal depolarization currents, activation energy.

**For citation:** Electret state in nanocomposites based on polylactide / M.A. Kovalenko, S.V. Zotov, V.A. Goldade, A.A. Pavlov, A.M. Kamalov, M.E. Borisova // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 2 (55). – P. 20–24. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_2\\_55\\_20](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_2_55_20) (in Russian). – EDN: GETVXH

### Введение

Привлекательным биополимером, который в настоящее время используется в упаковочной промышленности, является полилактид (ПЛА). Его мономером является молочная кислота, которая производится из возобновляемых растительных источников. Полилактид подвергается биоразложению, как в аэробных, так и в анаэробных условиях, при этом скорость разложения зависит от температуры.

Одним из подходов к созданию биологически активной биоразлагаемой упаковки является использование полимерных нанокompозитов в электретном состоянии. При этом используют наноразмерные наполнители, такие как слоистые силикаты, металлы, оксиды металлов, углерод-содержащие материалы, натуральные компоненты (натуральные волокна, частицы целлюлозы и лигнина) и их гибриды, которые влияют на термические, механические и барьерные свойства

биополимерных матриц [1]. Также с помощью нанонаполнителей придают антибактериальные свойства пищевым плёнкам [2], [3].

Усилить эффект биоразложения позволяет формирование устойчивого электретного состояния в полимерном упаковочном материале. Известно, что под действием электрического поля энергетические параметры микробных клеток снижаются, а следовательно, замедляются метаболические процессы. Ряд исследований подтвердил, что полимерная пленка, прошедшая предварительное электретирование (формированием стабильного во времени электретного состояния), в большей степени подвержена биодegradации при экспонировании в почве [4].

Анализируя работы [5], [6], можно сделать вывод, что чистый полилактид практически не пригоден для создания электретов. Однако при введении наполнителя в полилактидную матрицу электретные свойства пленок улучшаются [7]–[12]. Высокая стабильность электретного состояния может быть получена за счет введения титаната бария [11], диоксида титана, бентонита [13], гидроксипатита [14]. Это объясняется тем, что при наполнении полимера в его структуре возникают новые электроактивные дефекты, выступающие в качестве ловушек заряда. Адсорбция макромолекул полимера на поверхности наполнителя снижает их мобильность и замедляет релаксационные процессы.

Анализ представленных результатов свидетельствует о том, что на основе полилактида можно получать композитные материалы со стабильными электретными характеристиками, и следовательно – определить возможные пути регулирования стабильности электретного состояния. Исследование электретных свойств, механизмов релаксации заряда в полимерных пленках из ПЛА и нанокompозитов на его основе, а также определение возможных путей регулирования стабильности электретного состояния актуальны и представляют особый интерес, поскольку природа электрических процессов в таких системах до конца не изучена.

Цель работы заключается в получении и исследовании композитных пленок на основе полилактида и монтмориллонита, установлении оптимального содержания наполнителя, которое будет обеспечивать стабильное электретное состояние пленок.

### 1 Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили полимерные композиты на основе полилактида марки Ingeo Biopolymer 4043D (Natureworks LLC, США). В качестве наполнителя использован монтмориллонит с массовым содержанием от 0 до 3% масс.

Поли-молочная кислота или полилактид (ПЛА) представляет собой биоразлагаемый али-

фатический полиэфир. Это термопластичный, высокопрочный, высокомодульный полимер (температура плавления 175–178°С), который изготавливают из возобновляемых ресурсов для использования либо в области промышленной упаковки, либо на рынке биосовместимых/биорезорбируемых медицинских материалов [15].

ПЛА классифицируется как общепризнанный безопасный (GRAS) полимер Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA), безопасный для всех видов упаковки пищевых продуктов. Именно одобрение ПЛА для медицинского использования дало огромный толчок в сфере исследования этого полимера.

Монтмориллонит (ММЛ) – широко распространённый глинистый минерал, который с давних пор активно используется благодаря своим адсорбирующим свойствам. Структура ММЛ отличается симметричным сложением пачек слоев. Между пачками размещаются молекулы межслоевой воды и атомы обменных оснований Са, Na и др. ММЛ имеет не постоянный химический состав, который в значительной мере зависит от процентного содержания воды (12–24%). В состав ММЛ входят также оксиды алюминия, магния и железа. Для структуры ММЛ характерно большое расстояние между пачками слоев. При смачивании ММЛ сильно набухает по причине проникновения воды в промежутки между слоями структуры.

Актуальность использования этого материала в качестве наполнителя для получения полимерных электретов обусловлена рядом его свойств: мелкодисперсность (размер наночастиц до 100 нм), высокие, характерные для глинистых диэлектрические свойства, распространённость и невысокая стоимость.

Композитные материалы в виде гранул получали из смесей ПЛА и ММЛ. Смешение осуществляли на двухшнековом экструдере марки «SuPlast» (Китай), что позволяло равномерно разместить наполнитель в объеме связующего и уменьшить размеры конгломератов ММЛ. Образцы в виде пленок толщиной 150–200 мкм изготавливали методом горячего прессования.

Для определения величины эффективной поверхностной плотности технологического заряда (ЭППЗ) образцов после прессования использовали измеритель параметров электростатического поля (ИПЭП-1, изготовитель МНИПИ, г. Минск). Прибор обеспечивает измерение поверхностной плотности электрических зарядов в диапазоне от 0,02 до 10 мкКл/м<sup>2</sup>.

Электреты получали в коронном разряде при потенциале коронирующего электрода +6 кВ. Величину начальной электретной разности потенциалов регулировали с помощью сетки. Зарядение проводили при комнатной температуре в течение 2 минут.

Токи термостимулированной деполяризации (ТСД) измеряли при постоянной скорости нагрева 1,5 К/мин, используя изолирующую прокладку (пленку политетрафторэтилена толщиной 30 мкм, обладающую удельным сопротивлением  $\sim 10^{18}$  Ом/м) между поверхностью образца и электродом. Удельное сопротивление прокладки на несколько порядков больше сопротивления пленки ПЛА+ММЛ. При этом направление тока ТСД соответствовало движению носителей заряда через объем образца, то есть совпадало с направлением тока зарядки. Методом компенсации установлено, что в образце после зарядки в короне накапливался гомозаряд.

Стабильность электретного состояния определяли по зависимости электретной разности потенциалов от времени при комнатной температуре. Электретную разность потенциалов  $U_e(t)$  измеряли методом компенсации на приборе с вибрирующим электродом [16]. Погрешность измерения  $U_e(t)$  не превышала 5%. Сравнивая полученные данные, можно определить оптимальное содержание наполнителя, обеспечивающее наиболее стабильное электретное состояние.

Энергию активации рассчитывали по методу Гарлика – Гибсона [17]. Наклон прямой, получающийся при построении начального участка пика ТСТ в координатах Аррениуса, позволяет рассчитывать энергию активации по соотношению:  $d \ln I(T) / d(1/kT) \approx -W$ .

## 2 Результаты и обсуждение

На рисунке 2.1 представлены результаты измерения технологического заряда образцов с различным содержанием наполнителя после прессования. Наблюдается рост величины ЭППЗ с увеличением содержания наполнителя. Это может свидетельствовать о роли поверхностной активности наполнителя в создании энергетических ловушек носителей заряда и о возможности реализации механизма поляризации Максвелла – Вагнера.

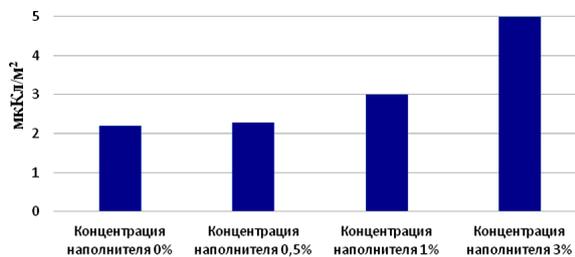


Рисунок 2.1 – Технологический заряд нанокompозитов на основе ПЛА с различным содержанием ММЛ

На рисунке 2.2 показано относительное изменение электретной разности потенциалов во времени для образцов с различным содержанием ММЛ (0%, 1%, 1.5%, 3%). Видно, что по истечении

50–60 минут наблюдается относительная стабилизация заряда в образцах, а с увеличением содержания наполнителя стабильность электретного состояния растет. В таблице 2.1 представлен заряд, рассчитанный из зависимостей токов ТСД от температуры.

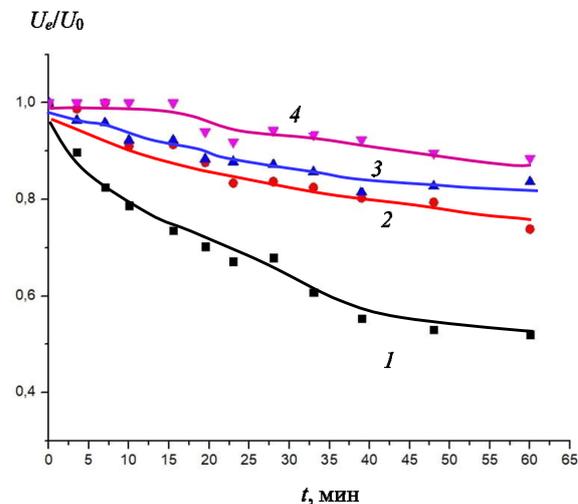


Рисунок 2.2 – Кинетика изменения электретной разности потенциалов для образцов с различным содержанием ММЛ, масс. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 3

Таблица 2.1 – Заряд в образцах с различным содержанием ММЛ

Содержание ММЛ, %	$Q, 10^{-2}$ Кл
0	0,2
1	0,8
1,5	1,1
3	1,1

Анализ спектров токов ТСД позволяет определить механизмы релаксации заряда в полимере. Как видно из рисунка 2.3, с увеличением процентного содержания наполнителя спектры токов ТСД незначительно изменяют свой характер: введение ММЛ приводит к появлению дополнительного максимума вблизи температуры стеклования ( $\sim 326$  К). Основной высокотемпературный максимум с увеличением содержания наполнителя (>1 масс. %) становится более острым и смещается в область низких температур.

Спектры токов ТСД проанализированы на основе представлений о суперпозиции дискретных элементарных дебаевских максимумов, описываемых кинетикой первого порядка [21]. В этом случае для каждого максимума величина плотности тока может быть представлена выражением:

$$J_{TSD} = J_m \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \times$$

$$\times \exp \left\langle -\frac{W}{kT_m^2} \int_{T_m}^T \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\rangle.$$

Плотность тока в максимуме  $J_m$  выражается как

$$J_m = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varepsilon_{lay} U_{e0}}{\varepsilon h_{lay} + \varepsilon_{lay} h} \times \exp \left\{ -\frac{W}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\},$$

где  $\varepsilon_{lay}, h_{lay}$  – диэлектрическая проницаемость и толщина прокладки;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T_0, T'$  – начальная и текущая температура соответственно;  $T_m$  – температура максимума плотности тока  $J_m$ ;  $\varepsilon, h$  – диэлектрическая проницаемость и толщина испытуемой пленки;  $U_{e0}$  – начальное значение электретной разности потенциалов;  $W$  – энергия активации токового пика;  $\tau_m$  – время релаксации при температуре максимума,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

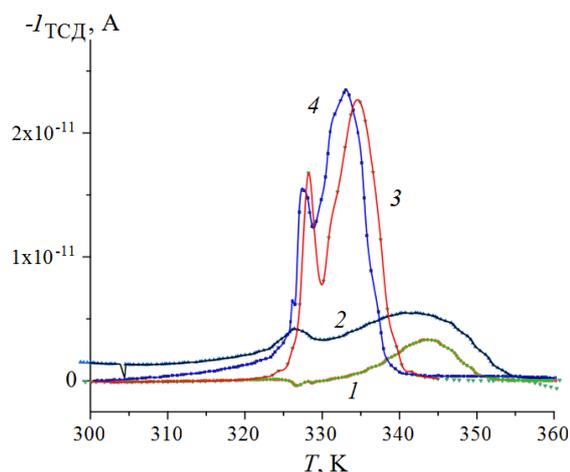


Рисунок 2.3 – Спектры токов ТСД для образцов ПЛА с различным содержанием ММЛ, % масс.: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 3

Расчетные значения пиков плотностей токов и их огибающая приведены на рисунке 2.4. В таблице 2.2 представлены также расчетные значения энергии активации для двух основных токовых пиков.

Высокие значения энергии активации (5–13 эВ) не характерны для собственной проводимости композиционного диэлектрика. При этом с увеличением концентрации наполнителя амплитуда токов ТСД и заряд образцов растут. Следовательно, можно предположить, что резкие низкотемпературные максимумы для композитных образцов могут быть обусловлены освобождением носителей заряда с ловушек, которые локализованы на границах раздела ПЛА и ММЛ (поляризация Максвелла – Вагнера), либо релаксацией заряда с ловушек, вызванной размораживанием

сегментальной подвижности макромолекул ПЛА. Введение наполнителя приводит к смещению высокотемпературных максимумов в область более низких температур. Характер максимумов при наличии наполнителя в композите изменяется. Максимумы становятся более узкими, а энергия активации возрастает. Такой эффект также может быть связан с изменением структуры материала и образованием ловушек на границах раздела ПЛА и ММЛ или непосредственно в ММЛ.

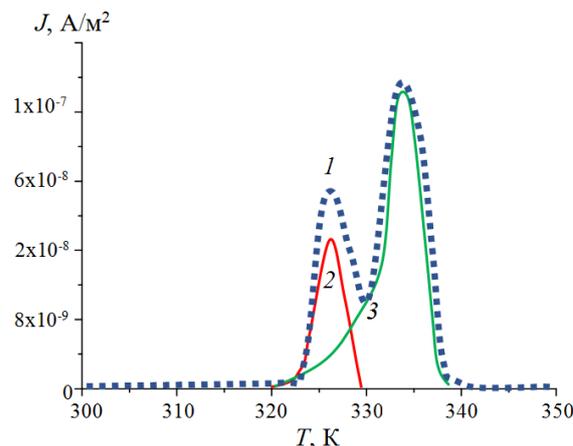


Рисунок 2.4 – Экстраполяция (1, штрихпунктирная линия) и расчетные (2 и 3, сплошные линии) значения пиков плотности тока ТСД для образцов ПЛА+3%ММЛ

Таблица 2.2 – Плотности токов, температуры в максимуме и энергии активации

Расчетные пики	$J_m, 10^{-8} \text{ A/m}^2$	$T_m, \text{ K}$	$W, \text{ эВ}$
Чистый ПЛА			
$J_1$	2,43	342,0	2,3
ПЛА + 1% МТТ			
$J_1$	1,2	326,7	5,0
$J_2$	2,7	342,0	1,3
ПЛА + 1,5% МТТ			
$J_1$	6,5	328,5	13,0
$J_2$	13,0	334,7	3,2
ПЛА + 3% МТТ			
$J_1$	3,0	327,5	13,0
$J_2$	11,6	333,0	3,2

### Заключение

Установлено, что с увеличением содержания наполнителя возрастает стабильность электретного состояния композита на основе биоразлагаемого полимера – полилактида, наполненного монтмориллонитом, а также растут амплитуды токов ТСД и заряд образцов. Основной высокотемпературный максимум тока ТСД с увеличением содержания наполнителя становится более острым и смещается в область низких температур.

Спектры токов ТСД проанализированы на основе представлений о суперпозиции дискретных элементарных дебаевских максимумов, описываемых кинетикой первого порядка. Показано соответствие экспериментальных и расчетных значений пиков плотности тока ТСД для образцов ПЛА, наполненных монтмориллонитом. Рассчитаны заряд и энергии активации пиков токов ТСД. Высказано предположение, что резкие низкотемпературные максимумы тока ТСД для композитных образцов могут быть обусловлены поляризацией Максвелла – Вагнера. Перспективным направлением исследований является изучение электретного состояния биоразлагаемых материалов на основе смесей полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Natural antioxidants-based edible active food packaging: An overview of current advancements* / V.M. Rangaraj, K. Rambabu, F. Banat, V. Mittal // *Food Bioscience*. – 2021. – Vol. 43. – P. 101251.
2. *Bioactive and functional biodegradable packaging films reinforced with nanoparticles* / C. Wang, Ch. Gong, Ya Qin, Yao Hu. // *Journal of Food Engineering*. – 2022. – Vol. 312. – P. 110752.
3. *PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics* / R. Pantani, G. Gorrasi, G. Vigliotta, M. Murariu, Ph. Dubois // *European Polymer Journal*, 2013. – Vol. 49, № 11. – P. 3471–3482.
4. *Formation and biodegradation of polyethylene-based electret films* / V.A. Goldade, L.S Pinchuk, O.A. Ermolovich, V.E. Sytsko // *International Polymer Processing*. – 2011. – Vol. 26, № 2. – P. 205–211.
5. *Formation and Investigation of Corona Charged Films from Poly(lactic acid)* / E. Gencheva, T. Yovcheva, M. Marudova, A. Viraneva, I. Bodurov, G. Mekishev, S. Sainov // *AIP Conference proceedings*. – 2010. – Vol. 1203, № 1. – P. 495–500.
6. *Urbaniak-Domagala, W.* Electrical properties of poly(lactides) / W. Urbaniak-Domagala // *Journal of Electrostatics*. – 2013. – Vol. 71, № 3. – P. 456–461.
7. *Galikhanov, M.F.* Changes of polyethylene electrets properties when filled with barium titanate / M.F. Galikhanov, I.A. Zhigaeva // *Proceedings of 14th International Symposium on Electrets*. – Montpellier, France, 2011. – P. 161–162.
8. *Галиханов, М.Ф.* Изучение короноэлектретов на основе композиций полиэтилена и диоксида кремния / М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.Я. Дебердеев // *Материаловедение*. – 2003. – № 9. – С. 24–29.
9. *Гороховатский, И.Ю.* Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе полиэтилена высокого

давления с наноразмерными включениями двуокиси кремния: дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. / И.Ю. Гороховатский. – С.Пб.: РГПУ им. А. И. Герцена, 2009. – 137 с.

10. *Guzhova, A.* Study of poly(lactic acid) corona electrets / A. Guzhova, T. Yovcheva, A. Viraneva // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 47, Special Issue B. – P. 115–120.

11. *Improvement of poly(lactic acid) electret properties by addition of fine barium titanate* / A.A. Guzhova, M.F. Galikhanov, Yu.A. Gorokhovatsky, D.E. Temnov, E.E. Fomicheva, E.A. Karulina, T.A. Yovcheva // *J. Electrostat.* – 2016. – № 79. – P. 1–6.

12. *Изучение электретных свойств короноэлектретов на основе полилактида* / А.А. Мусслимова, А.П. Виранева, Т.А. Йовчева, М.Ф. Галиханов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15, № 10. – С. 128–130.

13. *Studying properties of corona electret based on compositions of poly(lactic acid) and bentonite* / I.A. Zagidullina, R.I. Kamalova, M.F. Galikhanov, A.A. Guzhova // *Physics of Complex Systems*. – 2021. – Vol. 2, № 2. – P. 68–73.

14. *The Effect of Hydroxyapatite on the Electrical Properties of a Poly(lactide)-Based Composite* / A. Pavlov, M. Borisova, A. Kamalov, K. Malafeev, V. Yudin // 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”. – 2020. – P. 1042–1044. – DOI: 10.1109/EIConRus49466.2020.9039381.

15. *Garlotta, D.A.* Literature review of poly(lactic acid) / D.A. Garlotta // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2001. – Vol. 9, № 2. – P. 63–84.

16. *Луцейкин, Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Луцейкин. – Москва: Химия, 1988.

17. *Garlick, G.F.J.* The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors / G.F.J. Garlick, A.F. Gibson // *Proc. Phys. Soc.* – 1948. – Vol. 60, № 6. – P. 574. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/60/6/308>.

18. *Борисова, М.Э.* Физика диэлектрических материалов. Электроперенос и накопление заряда в диэлектриках: учебное пособие / М.Э. Борисова, О.В. Галюков, П.В. Цацынкин. – С.-Пб.: СПбГПУ, 2004. – 106 с.

Поступила в редакцию 26.03.2023.

#### Информация об авторах

Коваленко Михаил Анатольевич – мл.н.с.  
Зотов Сергей Валентинович – к.т.н., доцент  
Гольдаде Виктор Антонович – д.т.н., профессор  
Павлов Андрей Александрович – ассистент  
Камалов Алмаз Маратович – к.т.н.  
Борисова Маргарита Эдуардовна – д.т.н., профессор