

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт энергетики  
Высшая школа высоковольтной энергетики

Работа допущена к защите  
Директор ВШВЭ

\_\_\_\_\_ В.О. Белько

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**магистерская диссертация**

### **ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА**

по направлению подготовки 13.04.02 – Электроэнергетика и электротехника

Направленность 13.04.02\_12 – Физика и техника электротехнических  
материалов и конструкций

Выполнил  
студент гр. 3241302/91201

А.А. Павлов

Руководитель  
профессор, д. т. н., проф.

М.Э. Борисова

Консультант  
по нормоконтролю

А.П. Плотников

Санкт-Петербург – 2021

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО**  
**Институт энергетики**  
**Высшая школа высоковольтной энергетики**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ВШВЭ

\_\_\_\_\_ / В.О. Белько

«    » \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**

**по выполнению выпускной квалификационной работы**

студенту Павлову Андрею Александровичу, 3241302/91201

фамилия, имя, отчество (при наличии), номер группы

1. Тема работы: Электрофизические свойства композиционных диэлектриков на основе полилактида

2. Срок сдачи студентом законченной работы: 03.06.2021

3. Исходные данные по работе: измерительные электротехнические установки. Объект изучения – образцы композиционных пленок полилактида с наполнителями: гидроксиапатитом, Повиарголом, углеродными нановолокнами. Необходимая литература: методические пособия, периодическая литература, ГОСТы.

4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):  
Литературный обзор. Методика измерений. Экспериментальные данные зависимости электретной разности потенциалов от времени для серии композиционных материалов с разными наполнителями и различными их концентрациями; зависимости диэлектрической проницаемости от частоты; Зависимости проводимости от концентрации наполнителя. Теоретический анализ зависимостей электретной разности

потенциалов от времени: расчет проводимости и подвижности носителей  
заряда в приближении модели дисперсионного транспорта. Результаты  
измерения механической прочности.

5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей):  
Схемы экспериментальных установок для измерения электрических,  
Электретных и механических характеристик.

6. Консультанты по работе: Асс. ВШВЭ, к. т. н. Камалов А. М.

7. Дата выдачи задания: 28.02.2021

Руководитель ВКР \_\_\_\_\_ Борисова М. Э.  
(подпись) инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению 28.02.2021  
(дата)

Студент \_\_\_\_\_ Павлов А. А.  
(подпись) инициалы, фамилия

## РЕФЕРАТ

На 69 с., 43 рисунка, 6 таблиц

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ПОЛИЛАКТИД, КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ЭЛЕКТРЕТ, ПРОВОДИМОСТЬ, ГИДРОКСИАПАТИТ, ПОВИАРГОЛ, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА

В данной работе исследованы электрофизические свойства новых композиционных диэлектриков на основе полилактида, оценивается возможность их применения в качестве биоупаковки и в составе медицинских изделий. С целью улучшения электретных свойств в полилактид были добавлены наполнители: гидроксиапатит, повииаргол, углеродные нановолокна. Образцы были предоставлены Институтом Высокмолекулярных Соединений Российской Академии Наук.

В ходе выполнения работы были получены данные о скорости спада электретной разности потенциалов на образцах, их проводимость, а также относительная диэлектрическая проницаемость. При помощи кривых спада потенциалов были оценены подвижность носителей заряда (в соответствии с используемой теорией дисперсионного транспорта) и изменения проводимости в процессе разрядки образца.

Проведены испытания на механическую прочность: получены данные о модуле упругости, об относительном остаточном удлинении.

Проанализировано влияние наполнителей на электрофизические и механические свойства полилактида. На основе полученных данных были выбраны наиболее подходящие для применения в качестве упаковки и в составе медицинских изделий концентрации наполнителей.

## **ABSTRACT**

69 pages, 43 figures, 6 tables.

**KEYWORDS:** POLYLACTIDE, COMPOSITE MATERIAL, ELECTRET, CONDUCTIVITY, HYDROXYAPATITE, POVIARGOLUM, CARBON NANOFIBERS.

This work focuses on electrical properties of a new composite dielectric based on polylactide, intended for use in medical applications and in active packaging. In order to improve the electretic properties of polylactide, it was mixed with different fillers: hydroxyapatite, Poviargolum, carbon nanofibers. The samples were produced by IMC RAS.

Time dependences of electretic potential differences were achieved for all samples. Measurements of dielectric permittivity, conductivity, mechanical properties of the samples were made. Charge carrier mobility and conductivity during the relaxation process were evaluated according to the modern theory of charge movement.

The effect of filler addition on the composite properties was analyzed. The most suitable samples were chosen by using the achieved data.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	7
1. Обзор литературы .....	8
1.1. Полилактид. Синтез и свойства. ....	8
1.2. Электреты .....	15
1.3. Основные параметры электрета .....	19
1.4. Захват носителей заряда в диэлектрике .....	23
1.5. Электретный эффект в полилактиде и композитах на его основе..	28
1.6. Выводы по литературному обзору.....	30
2. Методика измерений .....	31
2.1. Объект исследования.....	31
2.2. Получение электретов в коронном разряде. ....	33
2.3. Измерение электретной разности потенциалов.....	34
2.4. Измерение проводимости образцов.....	36
2.5. Измерение диэлектрической проницаемости .....	37
2.6. Измерение механических характеристик.....	39
3. Экспериментальные данные .....	41
3.1. Релаксация заряда в изотермических условиях.....	41
3.2. Диэлектрическая проницаемость композиционных пленок .....	50
3.3. Электропроводность композиционных пленок .....	53
3.6. Теоретический расчет проводимости .....	56
3.5. Расчет подвижности носителей заряда.....	58
3.6. Механические характеристики композиционных пленок.....	60
4. Заключение .....	64
5. Список литературы .....	66

## **Введение**

На сегодняшний день полимерные материалы являются неотъемлемой частью нашей жизни. Повсеместное применение полимерных пленок приводит к необходимости их утилизации после эксплуатации. Многие популярные полимеры, например, полиэтилен, могут годами разлагаться в условиях окружающей среды. Решить данную проблему можно при помощи биоразлагающихся полимерных материалов. Ярким представителем подобных материалов является полилактид.

Полилактид – биоразлагающийся, биосовместимый полимер, мономером которого является молочная кислота. Полилактид производится на основе различных сельскохозяйственных культур, разлагается на безопасные для человека составляющие. В данный момент полилактид наиболее широко применяется в упаковочных материалах и в медицине (хирургические нити, оболочки таблеток).

Сегодня многие исследования направлены на создание «активных упаковок», повышающих срок хранения продуктов. Полилактид можно применять в составе «активной упаковки»: в полимерных материалах является возможным сформировать устойчивое электрретное состояние, которое наделяет материал бактерицидными свойствами.

Исходный полилактид имеет слабовыраженные электрретные свойства. С целью повышения устойчивости электрретного состояния, в полилактид добавляют различные наполнители, получают новые композиционные материалы с улучшенными свойствами.

В данной работе исследуются электрофизические свойства новых композиционных диэлектриков на основе полилактида, оценивается возможность их применения в качестве упаковки и в составе медицинских изделий.

## **1. Обзор литературы**

### **1.1. Полилактид. Синтез и свойства.**

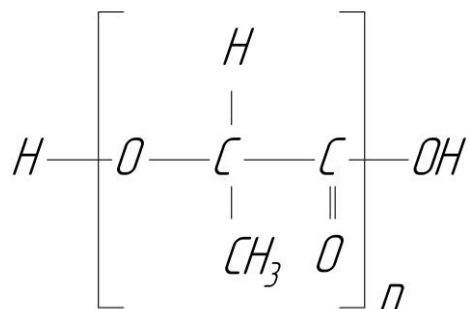
Сегодня полимеры находят повсеместное применение в различных сферах деятельности человека. Во многих отраслях они становятся заменой ранее использовавшимся материалам, позволяют повысить эффективность и качество производства. Подавляющее число полимеров производится из продуктов на основе нефти. Данные полимеры отличаются низкой себестоимостью и отличными характеристиками, как механическими, так и электрофизическими. Но в последнее время все больше внимания уделяется недостаткам подобных полимеров: необходимость применения невозобновляемых ресурсов при синтезе, выработка углекислого газа в процессе производства, медленный процесс разложения в окружающей среде (десятки лет).

Биополимеры лишены подобных недостатков [1]. Они производятся из растительного сырья (полисахариды, белки), являются биоразлагаемыми: биополимеры сохраняют свои свойства в период эксплуатации, после чего разлагаются в условиях окружающей среды. Процесс утилизации является абсолютно безопасным, так как биополимеры распадаются на экологически чистые компоненты: воду, диоксид углерода и прочие естественные для окружающей среды элементы.

Одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров является полилактид (ПЛА), мономером которого является молочная кислота. На рисунке 1.1 представлена структурная формула ПЛА. Основное применение полилактид находит в медицине, так как из него производятся хирургические нити, имплантаты, пластины, штифты. В условиях человеческого тела ПЛА разлагается несколько лет, что позволяет плавно повышать нагрузку на поврежденный орган. Полилактид является популярным материалом при изготовлении упаковок: из ПЛА изготавливают одноразовую посуду, чайные



пакетики, мешки, цветочные горшки [2]. Также ПЛА применяется в электронной технике (смартфоны, ноутбуки, пульты ДУ) и в составе нитей для 3D печати.



*Рис. 1.1. Структурная формула полилактида*

На данный момент известно два способа получения мономера полилактида (молочной кислоты): брожение и химический синтез. ПЛА образуется в результате поликонденсации молочной кислоты и полимеризации лактида. Продуктом первой реакции станет низкомолекулярный полилактид, что обуславливается выделением воды при протекании реакции. Деполимеризация низкомолекулярного полилактида позволяет получить лактид – димер молочной кислоты. Полимеризация лактида с раскрытием цикла приводит к синтезу высокомолекулярного полилактида. Подробная схема производства ПЛА приведена на рисунке 1.2.

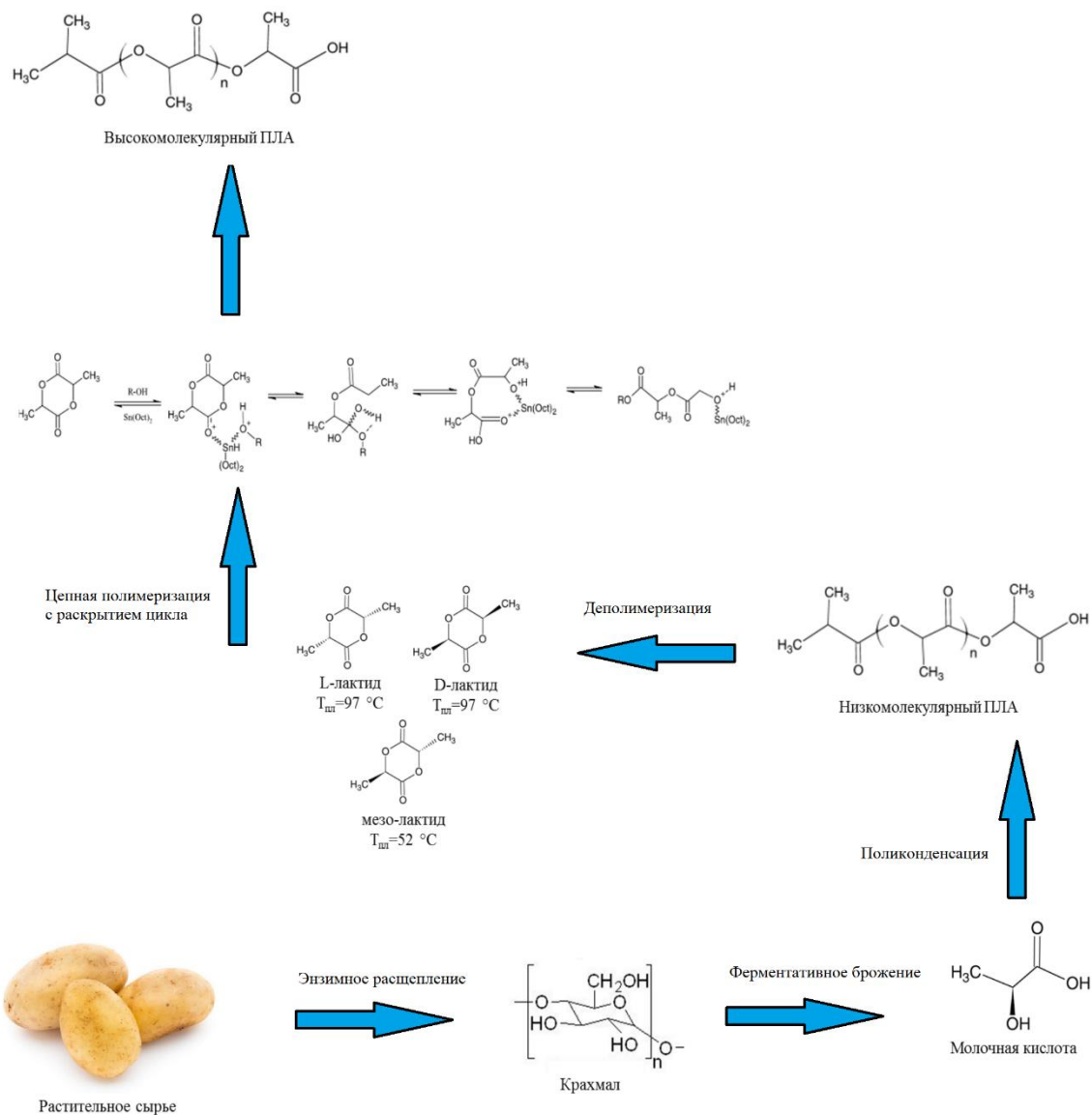
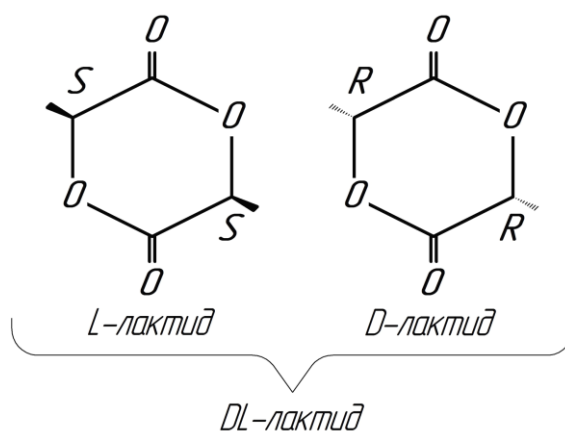


Рис. 1.2. Схема получения полилактида

Молекулы молочной кислоты обладают хиральностью: свойством молекулы быть несовместимой со своим зеркальным отображением (отсутствуют зеркально-поворотные оси симметрии). Существуют L- и D-стереоизомеры лактида, процентное содержание которых определяет свойства полученного ПЛА [3] (рисунок 1.3).



*Рис. 1.3. Стереизомеры лактида*

Смесь L-лактидов и D-лактидов образует аморфный L,D-полилактид (поли-D,L-лактид). Соотношение L- и D-изомеров определяет температуры стеклования и плавления полимера.

Полилактид, состоящий полностью из L-лактида (рисунок 1.4), имеет повышенную стереорегулярность, что обуславливает его кристалличность. Чистый поли-L-лактид обладает повышенным в сравнении с аморфным ПЛА модулем упругости, что делает его применение более актуальным в изделиях, где требуется высокая механическая прочность, например, в составе имплантатов. Низкая прочность аморфного ПЛА делает его более предпочтительным для применения в различных лекарственных препаратах, например, в качестве оболочки таблетки.

Если в веществе симметрично чередуются поли-L-лактид и поли-D-лактид, то его структуру называют «стереокомплексным кристаллом». Если стереокомплекс состоит из чистых поли-L-лактида и поли-D-лактида, то он будет иметь повышенную температуру плавления (до 220 °С) из-за дополнительных взаимодействий, возникающих при сплетении двух цепочек.

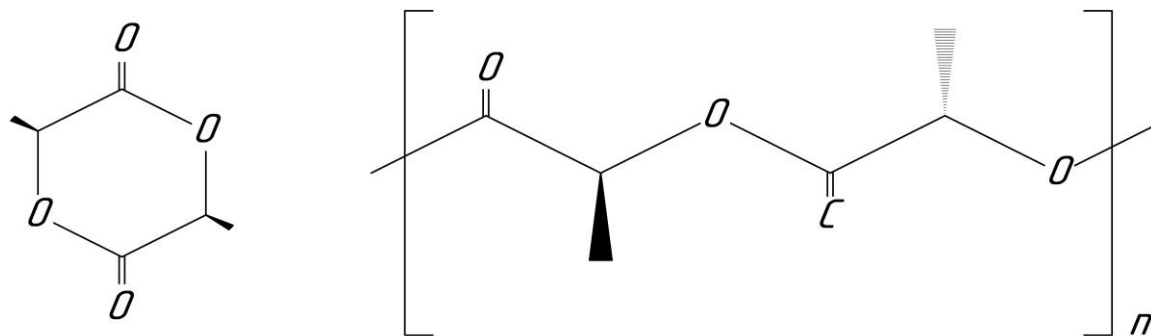


Рис. 1.4. Структура L-лактида и поли-L-лактида

Таблица 1.1

Температуры стеклования и плавления в зависимости от соотношения L- и D-изомеров [4].

Соотношение изомеров в ПЛА (L/D)	$T_{ст}, ^\circ C$	$T_{пл}, ^\circ C$
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Данные температуры называются температурами перехода. Их необходимо учитывать при производстве изделий из полилактида. Практически все известные методы переработки полимеров применимы к ПЛА: вытягивание волокна, экструзия, литье и пр. На рисунке 1.5 приведены основные свойства полилактида.

<b>Свойства полилактида</b>	
<u>Молярная масса:</u>	(76) <sub>n</sub> г/моль.
<u>Плотность:</u>	
Кристаллический	1,290 г/см <sup>3</sup>
Аморфный	1,248 г/см <sup>3</sup>
<u>Температура стеклования:</u>	
поли-L-лактид	60 – 65 °С
поли-D,L-лактид	50 – 53 °С
<u>Температура плавления:</u>	
поли-L-лактид	175 – 178 °С
<u>Удельная теплота плавления:</u>	
100 % поли-L-лактид	93 Дж/г
<u>Скачок теплоемкости:</u>	
100 % аморф. полилактид	0,54 Дж/(г · °С)
<u>Водопоглощение:</u>	0,5% – 50%

*Рис. 1.5. Основные свойства полилактида*

Во многих работах основное внимание уделяется биоразложению полилактида, хотя существуют и другие механизмы: термический, окислительный, гидролитический, радиационный. Биоразложение ПЛА достигается процессом гидролиза, протекающим при помощи гидролазов эфиров, которые выделяются микроорганизмами. Полилактид распадается на органические кислоты и олигомеры, которые в свою очередь превращаются в углекислый газ, воду и биомассу [5].

Химические и физические свойства ПЛА, такие как площадь поверхности полимера, гидрофильность или гидрофобность поверхности, молекулярная масса и степень кристалличности, оказывают непосредственное влияние на процесс разложения. Разложению быстрее подвергаются аморфные области ПЛА, поэтому с повышением степени кристалличности скорость разложения снижается.

Условия окружающей среды, в которую помещен полилактид, оказывают сильное влияние на процесс биоразложения полилактида. При повышенной температуре (55-70 °С) и влажности (~80%) ПЛА может разложиться в компосте за один месяц. В работе [6] приведены времена разложения полилактида в зависимости от относительной влажности воздуха и температуры (см. таблицу 1.2).

Таблица 1.2

Времена разложения полилактида в зависимости от относительной влажности воздуха и температуры

Температура, °С	Отн. влажность воздуха, %	Начало разложения	Конец разложения
4	100	5,3 года	10,2 года
25	20	2,5 года	4,8 года
25	80	2 года	3,1 года
40	80	5,1 мес	10 мес
60	20	1 мес	2,5 мес
60	80	15 дней	2 мес

Пример разложения бутылки из полилактида приведен на рисунке 1.6.



*Рисунок 1.6. Разложение изделия из полилактида с течением времени*

Исследованию свойств полилактида посвящено множество работ. Механические свойства полимера рассматриваются в работах [7, 8]. Полилактид обладает пределом прочности около 40 Мпа, модулем упругости 1,6 – 1,8 Гпа. В работах [9, 10] рассматриваются электрические характеристики ПЛА. Относительная диэлектрическая проницаемость полилактида равна от 3 до 3,5, удельное сопротивление составляет  $10^{-13} - 10^{-14}$  Ом·м.

Таким образом, полилактид является перспективным биоразлагаемым полимером, который производится из возобновляемого растительного сырья. Чистый полилактид прозрачен, обладает хорошими механическими характеристиками, не уступающими прочим популярным полимерам, а также разлагается в десятки раз быстрее полимеров на основе нефтепродуктов.

## **1.2. Электреты**

Электретами называются диэлектрики, способные длительное время сохранять поляризованное состояние, обеспечивающее существование

электрического поля в окружающем пространстве [11]. Времена релаксации заряда зависят от электретных свойств диэлектрика и могут достигать нескольких лет. Данное свойство позволяет использовать электреты в технике, когда требуется создать электрическое поле при сравнительно небольшой величине тока.

Первое упоминание электретных свойств датируется 1732 годом: Грей описывал «вечную силу притяжения» диэлектриков, в частности у восков и смол. Спустя более 100 лет, в 1839 году Фарадей в своих работах ссылался на «диэлектрик, который сохраняет электрический момент» в отсутствие внешнего поля. Термин «электрет» ввел О. Хевисайд в конце 19 века, проводя сравнения между электрическим и магнитным полем: он предполагал существование аналога постоянного магнита для электрического поля [12]. Но существует отличие, не позволявшее долгое время обнаружить электретный эффект: в природе отсутствуют свободные магнитные заряды, а свободные электрические заряды присутствуют повсеместно. Внутреннее поле электретного диэлектрика экранируется свободными зарядами в пространстве вокруг диэлектрика и внутри него самого. Поэтому устойчивое электретное состояние наблюдается только у диэлектриков с низкой удельной проводимостью ( $10^{-10} - 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ).

Впервые электретный эффект был обнаружен в начале 20 века японским физиком М. Егучи. Уже в 1919 он изготовил первый электрет, охладив воск в сильном электрическом поле.

Электреты можно классифицировать по способу достижения электретного состояния [13]:

— термоэлектреты. Подобно опытам Егучи, термоэлектреты получают при выдерживании диэлектрика в электрическом поле в процессе нагревания и охлаждения;

— электроэлектреты — при помещении диэлектрика в сильное поле;



- короноэлектреты — при зарядке в коронном разряде;
- фотоэлектреты — при одновременном воздействии постоянного электрического поля и света;
- трибоэлектреты — при трении о диэлектрическую или металлическую поверхность;
- магнетоэлектреты — при воздействии на диэлектрик магнитного поля;
- механоэлектреты — в результате воздействия на диэлектрик механических нагрузок.

Одномерная модель электрета представлена на рисунке 1.7.

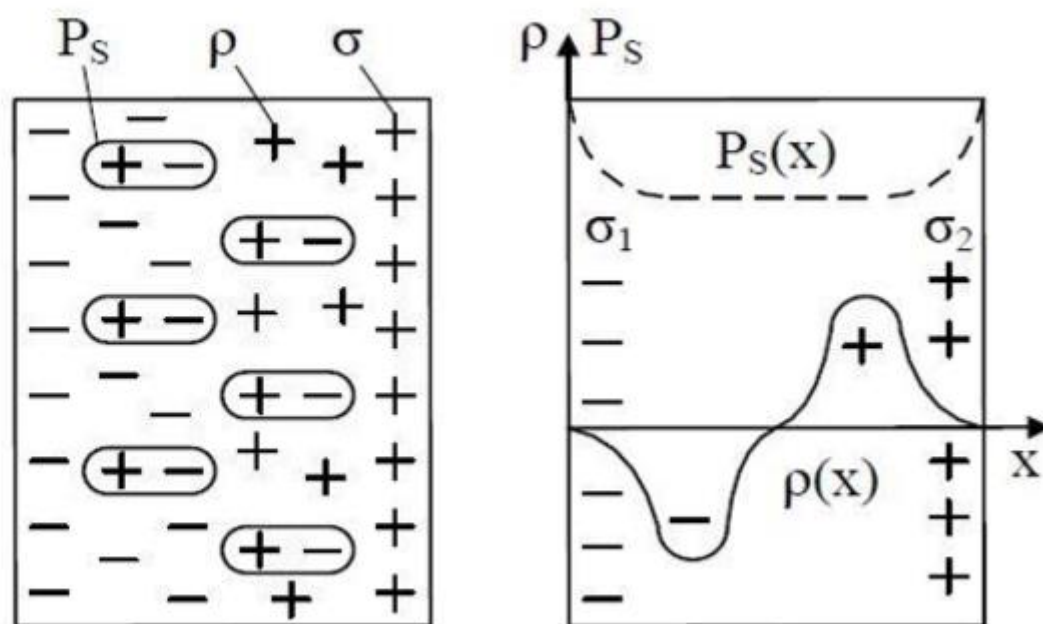


Рис 1.7. Электрет. Одномерный случай.  $P_s$  – остаточная поляризация,  $\sigma$  – поверхностный заряд,  $\rho$  – объемный заряд

В зависимости от воздействия в диэлектрике могут образовываться поверхностный и объемный заряды и устанавливаться остаточная поляризация ( $P_s$  – остаточная поляризация,  $\sigma$  – поверхностный заряд,  $\rho$  – объемный заряд).

Структура диэлектрика и способ достижения электретного состояния определяют эти параметры.

Современная наука определяет два типа зарядов в диэлектрике — гетеро- и гомозаряд [14]. Тип заряда определяют по знаку эффективной плотности заряда. Если он совпадает со знаком частиц, бомбардирующих поверхность диэлектрика, или со знаком на соответствующем электроде, то в результате такого взаимодействия получают электрет с гомозарядом. В противном случае — с гетерозарядом. Способы получения электретов с гомо- и гетерозарядом приведены на рисунке 1.8.

Гомозаряд появляется при внедрении и закреплении в приповерхностных слоях диэлектрика заряженных частиц извне, например, из газового разряда или при инжекции из электродов. Различные виды поляризации обуславливают появление гетерозаряда: дипольно-ориентационная, приэлектродная.

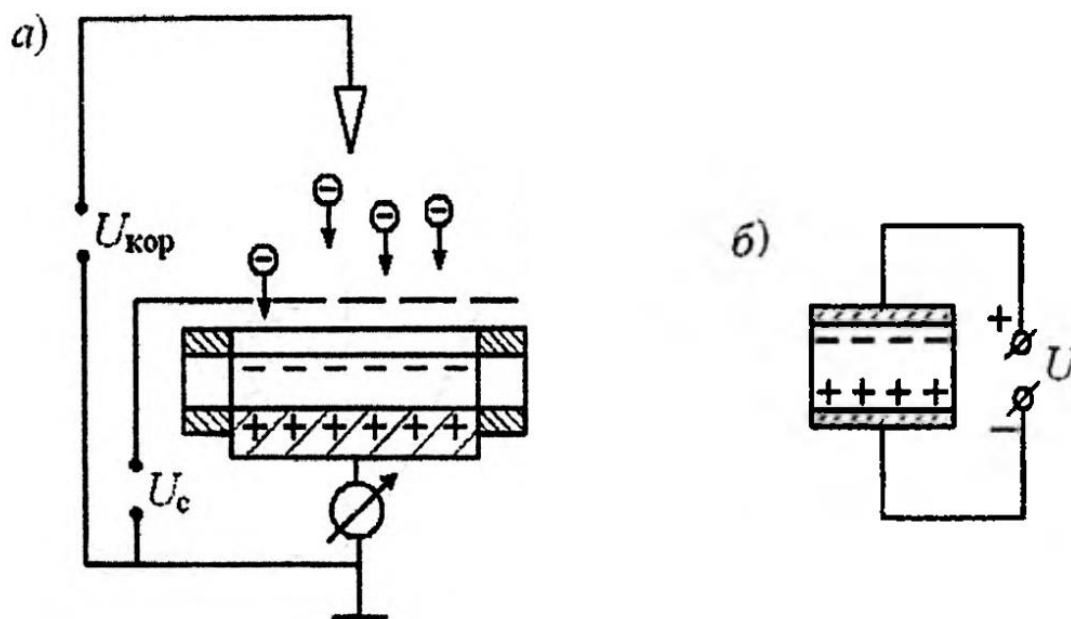


Рис. 1.8. Способы получения электретов с гомо- (а) и гетерозарядом (б)

В данной работе было использовано воздействие на диэлектрик коронного разряда (получение короноэлектретов).

Степень стабильности электретного состояния определяется как природой диэлектрика (его проводимостью: чем она ниже, тем время релаксации больше), так и условиями, при которых электретное состояние было достигнуто и в которых электрет хранится. Поверхностная проводимость полимеров в условиях повышенной влажности (96-98%) снижается в  $10^2$ - $10^4$  раз [14], что приводит к резкому уменьшению времени релаксации. На начальном этапе релаксации играет роль начальное значение электретной разности потенциалов, до которой был заряжен электрет. Скорость релаксации растет с повышением напряженности поля в диэлектрике.

### **1.3. Основные параметры электрета**

Если заряды  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  расположены на поверхности электрета толщиной  $h$ ,  $P(x) = 0$  и  $\rho(x) = 0$ , тогда распределение потенциала  $\varphi$  и напряженности электрического поля  $E$  будут иметь вид, который представлен на рисунке 1.9. Данные распределения верны при отсутствии краевых эффектов в одномерном случае для электрета, который находится вдали от посторонних источников заряда и других тел. Вне электрета  $E = 0$ , а  $\varphi = const$  [14].

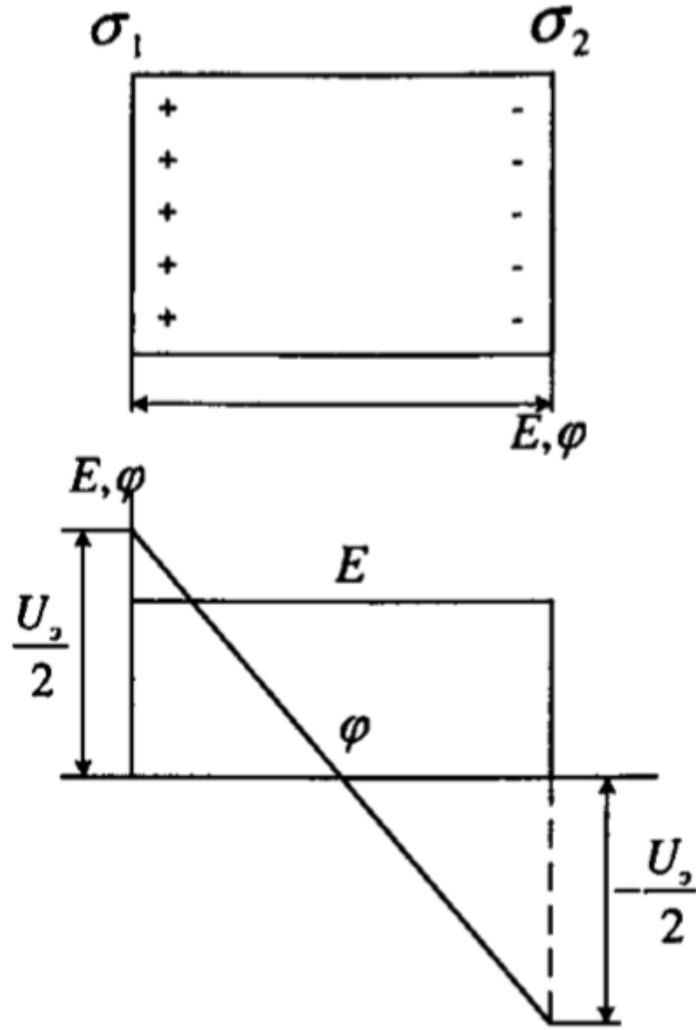


Рис. 1.9. Распределение потенциала  $\varphi$  и электрического поля  $E$  плоского электрета в свободном состоянии

Если поместить электрет между двумя металлическими электродами (рисунок 1.10), напряжение на которых  $U$ , значения напряженностей электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  в зазорах  $\delta_1$  и  $\delta_2$  и в диэлектрике  $E$  будут определяться выражениями

$$CE_1 = -\frac{U}{\varepsilon_1} - \frac{h\sigma_1}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon} - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon_2} \delta_2 \quad (1.1)$$

$$CE = -\frac{U}{\varepsilon} + \frac{\delta_1\sigma_1}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon} - \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0\varepsilon\varepsilon_2} \delta_2 \quad (1.2)$$

$$CE_2 = -\frac{U}{\varepsilon_2} + \frac{h\sigma_2}{\varepsilon_0\varepsilon_2\varepsilon} - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon_2} \delta_1, \quad (1.3)$$

где  $C = \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} + \frac{h}{\varepsilon} + \frac{\delta_2}{\varepsilon_2}$ ,  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – величины зазоров, а  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – их диэлектрические проницаемости.

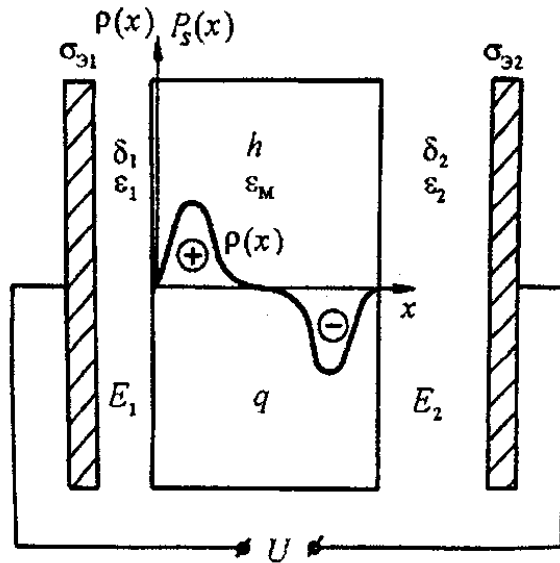


Рис 1.10. Схематическое изображение электрета между двумя металлическими электродами со сложным распределением зарядов

Из полученных выше выражений становится очевидно, что напряженность поля в электрете и зазорах зависит от двух параметров: поверхностной плотности зарядов и напряжения на электродах. Расчет данных выражений может быть произведен по теореме Гаусса для границ раздела слоев диэлектрика. Необходимо учесть уравнения баланса напряжений.

$$\varepsilon_0 \varepsilon_1 E_1 - \varepsilon_0 \varepsilon E = \sigma_1 \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon E - \varepsilon_0 \varepsilon_2 E_2 = -\sigma_2 \quad (1.5)$$

$$E_1 \delta_1 + E h + E_2 \delta_2 = -U \quad (1.6)$$

При  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$  и  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_\delta$  плотность зарядов на электродах  $\sigma_{эi}$  определяется следующим выражением

$$\sigma_{1э} = \sigma_{2э} = \frac{U}{\frac{\delta_1 + \delta_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\delta} + \frac{h}{\varepsilon_0 \varepsilon}} + \frac{\sigma}{1 + \frac{\delta_1 + \delta_2}{h \varepsilon_\delta}} \quad (1.7)$$

Использование подобной упрощенной модели распределения поверхностного заряда позволяет определить напряженность электрического поля в зазорах и в диэлектрике соотношениями

$$E_1 = E_2 = \frac{\sigma_{1з}}{\varepsilon_0 \varepsilon_\delta} = \frac{\sigma h + \varepsilon_0 \varepsilon U}{\varepsilon_0 [\varepsilon_\delta h + \varepsilon (\delta_1 + \delta_2)]} \quad (1.8)$$

$$E = \frac{\sigma_{1з} + \sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_\delta} = \frac{\sigma (\delta_1 + \delta_2) - \varepsilon_0 \varepsilon_\delta U}{\varepsilon_0 [\varepsilon_\delta h + \varepsilon (\delta_1 + \delta_2)]} \quad (1.9)$$

В действительности распределение зарядов в электрете имеет сложный характер: имеются объемные заряды  $\rho(x)$ , захваченные на ловушки носителей, и «связанные» заряды, обусловленные остаточной поляризацией  $P_s(x)$ . Уравнение электростатики и уравнение Пуассона позволяют проанализировать характеристики электретов:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{dP_s}{dx}, \quad (1.10)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_M = \frac{P_M}{\varepsilon E_0} + 1$  определяется безынерционной составляющей поляризации.

Для общего случая при одномерном представлении свойства свободных электретов с учетом особенностей распределения заряда в толще и на поверхности электрета определяются двумя параметрами.

— суммарным зарядом  $q$  на единицу поверхности электрета

$$q = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^h \rho dx \quad (1.11)$$

— электретной разностью потенциалов  $U_\exists$

$$U_\exists = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left[ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} h + \int_0^h \left(x - \frac{h}{2}\right) \rho dx + \int_0^h P_s(x) dx \right] = \frac{M}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad (1.12)$$

где  $M$  – электрический момент электрета относительно центральной плоскости  $\frac{h}{2}$ , а  $U_\exists$  – разность потенциалов между поверхностями электрета, находящегося в свободном состоянии.

Вне электрета (без электродов) суммарный заряд  $q$  определяет напряженность электрического поля. При  $x \leq 0$ ,  $E_1 = \frac{-q}{2\varepsilon_0\varepsilon_1}$ ; при  $x \geq h$ ,  $E_2 = \frac{q}{2\varepsilon_0\varepsilon_1}$ .

Выражения напряженности поля в зазорах можно получить, решив уравнение Пуассона для электрета, помещенного между металлическими электродами.

$$CE_1 = \frac{U_3 - U}{\varepsilon_1} - \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_1} \left( \frac{h}{2\varepsilon} - \frac{\delta_2}{\varepsilon_2} \right) \quad (1.13)$$

$$CE_2 = \frac{U_3 - U}{\varepsilon_2} + \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_2} \left( \frac{h}{2\varepsilon} - \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} \right) \quad (1.14)$$

Из выражений (1.13, 1.14) следует, что напряженности электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  в зазорах определяются как суммарным зарядом  $q$  на единицу поверхности электрета, так и электретной разностью потенциалов  $U_3$ .

#### 1.4. Захват носителей заряда в диэлектрике

Современная наука для описания процессов переноса и накопления заряда в твердых телах использует зонную теорию твердого тела. Теория предполагает существование энергетических зон: зоны проводимости, валентной зоны и запрещенной зоны.

Зона, в которой при абсолютном нуле все энергетические состояния заняты электронами, называется валентной.

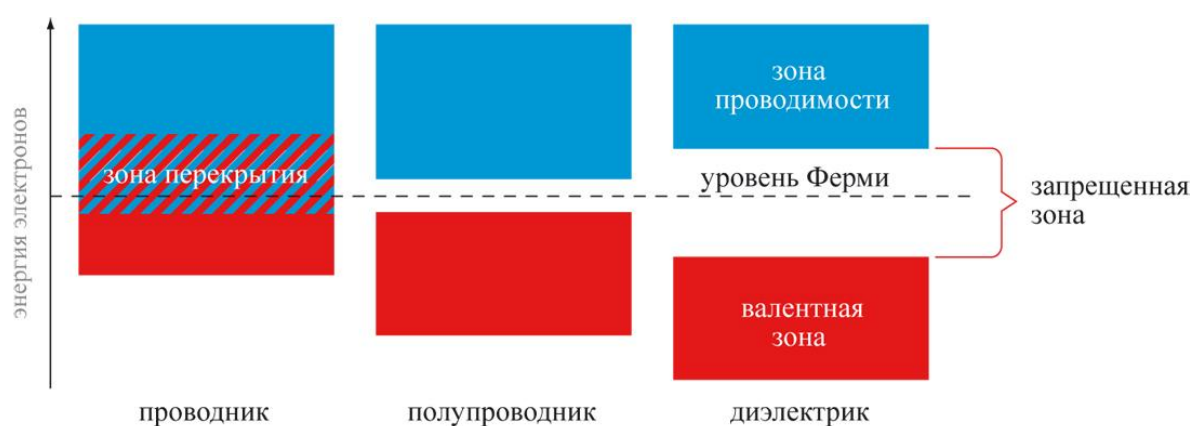
Зона проводимости – разрешенная для электронов зона, частично или полностью располагающаяся над уровнем Ферми.

Значения энергии, которыми в идеальном материале электрон обладать не может, относятся к запрещенной зоне.

По расположению зон выделяют три группы веществ [15].

- 1) Проводники. Присутствует перекрытие зон, при условии получения достаточной энергии электроны могут легко перемещаться между зонами.
- 2) Полупроводники. Перекрытие зон отсутствует, между зонами находится запрещенная зона шириной менее 3,5 эВ.
- 3) Диэлектрики. Ширина запрещенной зоны более 3,5 эВ. Пониженная в сравнении с полупроводниками электронная проводимость объясняется тем, что на переход электрона из валентной зоны в зону проводимости требуется больше энергии.

Диаграмма зон для различных типов веществ в отсутствие примесей и дефектов приведена на рисунке 1.11.



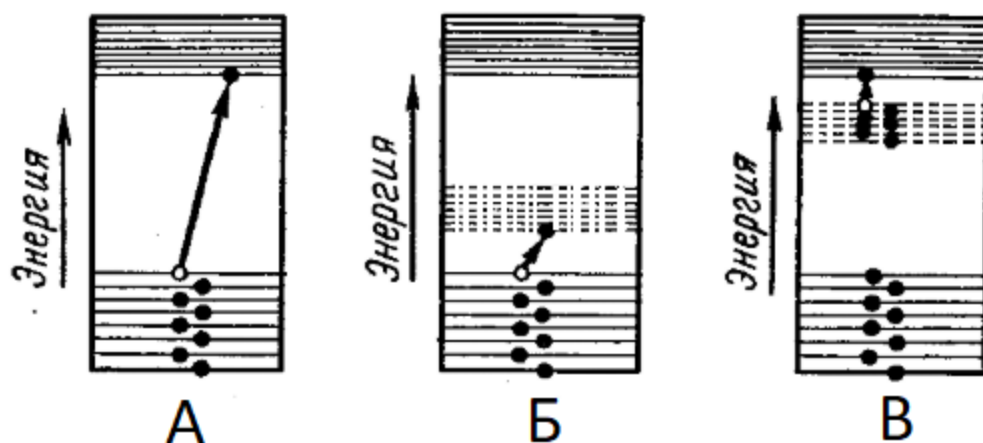
*Рис. 1.11. Диаграмма зон для различных типов веществ в отсутствие примесей и дефектов*

Электрические свойства вещества определяются шириной запрещенной зоны [16].

В реальности материалы всегда содержат примеси и дефекты, которые создают собственные энергетические уровни – объемные ловушки в запрещенной зоне. Дефекты в диэлектрике могут быть вызваны появлением границы раздела аморфной и кристаллической фаз, нерегулярностью цепи. Полимеры также имеют поверхностные ловушки, обусловленные примесями или окислением поверхности.



Если атомы примесей имеют меньшее количество валентных электронов, то образованные ими энергетические уровни называются акцепторными. Наоборот, при большем количестве валентных электронов примесные атомы создадут донорные уровни [17]. Диаграммы энергетических уровней в диэлектриках с примесями приведены на рисунке 1.12.



*Рис. 1.12. Диаграммы энергетических уровней в диэлектриках с примесями. А) Без примесей. Б) Акцепторная примесь. В) Донорная примесь*

Д. Ванс предположил, что зарядка полимера при взаимодействии ионов с его поверхностью происходит путем ион-электронной эмиссии (Оже-нейтрализации) [18], как показано на рисунках 1.13 и 1.14.

Приходящий на поверхность полимера положительный ион захватывает электрон из валентной зоны, происходит рекомбинация вблизи уровня Ферми (1). При этом выделяется энергия Оже-нейтрализации, возбуждающая другой электрон (2). В приповерхностном слое возникает дырка, которая потом захватывается на один из приповерхностных уровней (3).

Отрицательный ион при взаимодействии с поверхностью диэлектрика обменивается с ней энергией, «отдает» электрон, который переходит с уровня энергии сродства на один из уровней в свободной зоне (1), после чего он захватывается на поверхностный уровень в запрещенной зоне выше уровня Ферми (2).

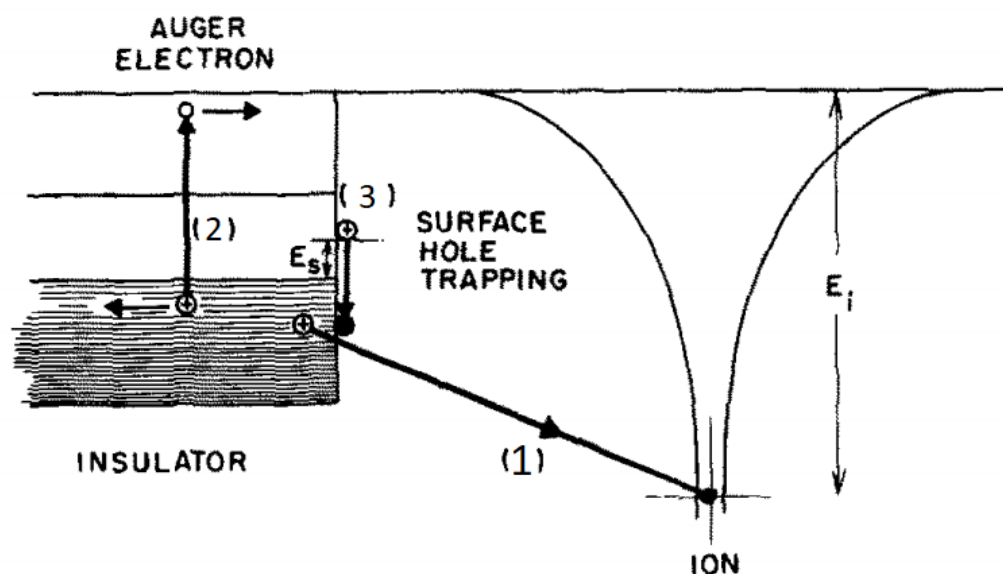


Рис. 1.13. Последовательность взаимодействия положительного иона с поверхностью диэлектрического материала [18]

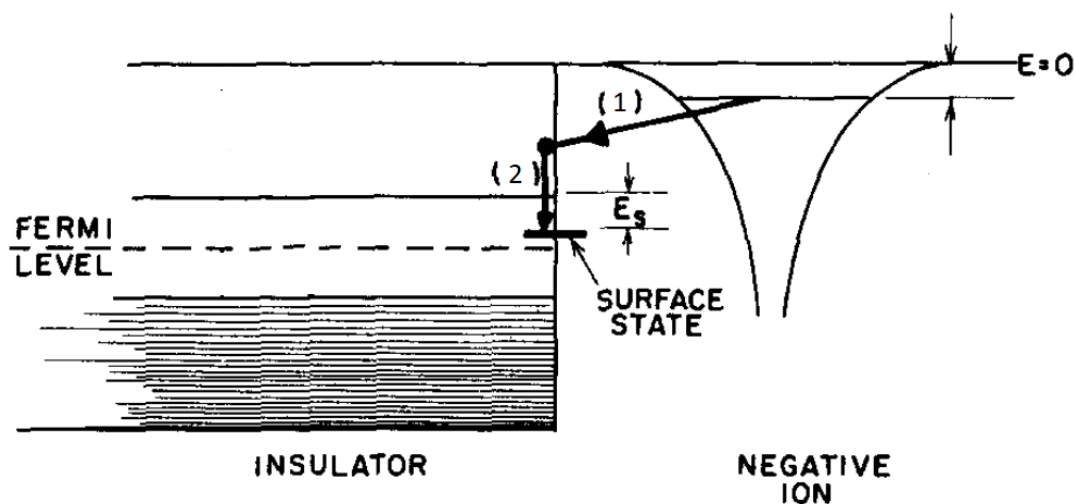


Рис. 1.14. Последовательность взаимодействия отрицательного иона с поверхностью диэлектрического материала [18]

В объеме и на поверхности диэлектрика носители зарядов захватываются на ловушки (энергетические уровни) в запрещенной зоне. Присутствуют электронные и дырочные ловушки, заселенности которых стремятся к равновесным значениям. Дырочные уровни приходят в равновесие с состояниями валентной зоны, а электронные – зоны проводимости. Дырочные

ловушки приобретают положительный заряд при высвобождении с них электронов, нейтральны в заполненном состоянии. Электронные ловушки нейтральны в свободном состоянии и отрицательно заряжены в заполненном. Энергетическая диаграмма полимера приведена на рисунке 1.15.

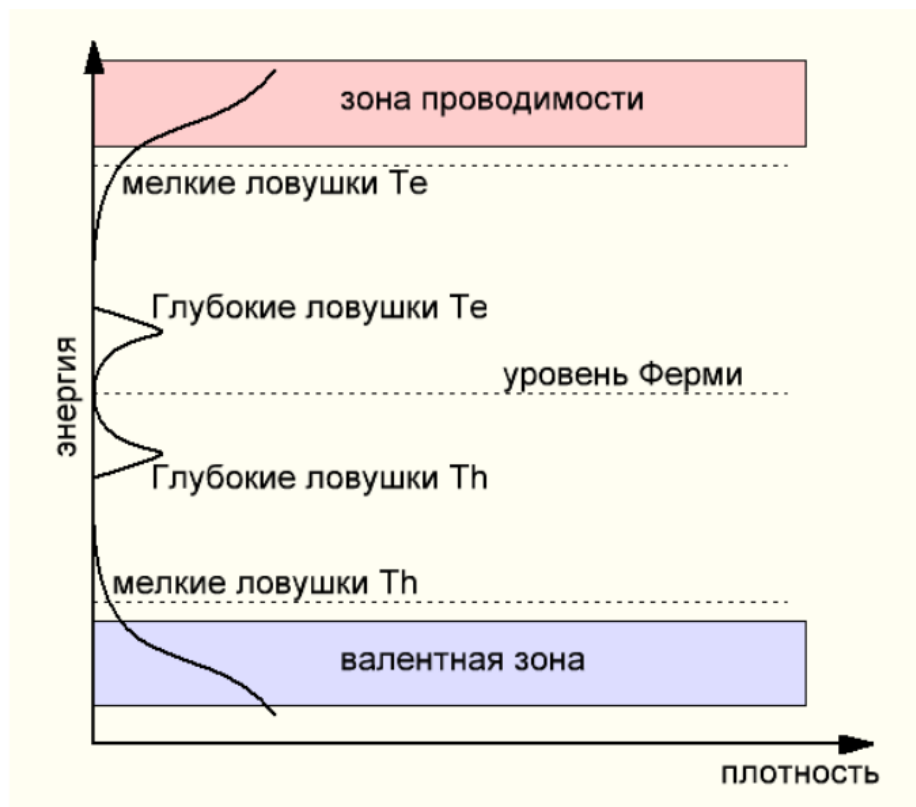


Рис. 1.15. Энергетическая диаграмма полимера.  $T_h$  – дырочные ловушки,  $T_e$  – электронные ловушки

Диэлектрики являются аморфными или частично кристаллическими веществами. Им свойственна гетерогенность, что приводит к появлению большого числа ловушек. Молекулярное окружение определяет локальные уровни энергии, образующиеся зонные структуры перерезаются потенциальными барьерами. Из-за этого каждый атом или группа атомов приобретают наборы собственных уровней энергии.

Распределение ловушек по глубине зависит от степени упорядоченности полимера: чем ниже упорядоченность, тем больше ловушек с высокой энергией активации.

### **1.5. Электретный эффект в полилактиде и композитах на его основе**

Создание стабильного электретного состояния в полилактиде представляет интерес не только в рамках «активной» упаковки. Многие ткани в теле человека пребывают в естественном электретном состоянии, то есть являются биоэлектретами [19]. Примером таких тканей могут послужить сосуды. Не обработанные в электрическом поле искусственные сосуды становятся причиной повышенной свертываемости крови, появления тромбов. Повысить эффективность подобных изделий позволяет создание биосовместимых материалов, способных сохранять стабильное электретное состояние.

Несмотря на то, что полилактид является одним из самых известных биоразлагаемых полимеров, исследованию его электретных характеристик посвящено крайне мало научных работ. Наибольший вклад в развитие данной темы внесли W. Urbaniak-Domagala [20], Гороховатский Ю. А. [21], Йовчева Т. А. [22] и Галиханов М. Ф [23].

В работах W. Urbaniak-Domagala и Йовчевой Т. А. объектом исследования является чистый полилактид. Полученные данные говорят о том, что исходный ПЛА непригоден для создания электретных изделий.

Одними из последних работ, посвященных электретному эффекту в полилактиде и композитах на его основе, являются диссертации Гужовой А. А. [24] и Игнатъевой Д. А. [25].

В диссертации Гужовой А. А. приведены результаты исследований характеристик композиционных материалов на основе полилактида с различными наполнителями, которые предполагается использовать в составе «активной» упаковки. В качестве наполнителя использовалось 4 материала.

- 1) Титанат бария. Сегнетоэлектрик используется для повышения электретных характеристик.

- 2) Диоксид титана. Нетоксичный наполнитель, пигмент, используется в промышленности для придания изделиям белого цвета.
- 3) Аэросил. Наноразмерный наполнитель, обладающий высокими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками.
- 4) Диатомит. Наполнитель, который используют для удешевления полимеров.

Анализ полученных данных показал, что введение наполнителей в полилактид положительно влияет на устойчивость электретного состояния. К наилучшему результату приводит добавление диоксида титана или титаната бария. Введение наполнителя повышает время релаксации в 2-4.5 раза.

Автор приводит несколько факторов, влияющих на электретные характеристики. Введение мелких твердых частиц влияет на структуру образца, приводит к появлению новых ловушек. Пониженная подвижность молекул полимера при их адсорбции на поверхности частиц наполнителя снижает скорость релаксации. Также следует учитывать эффект Максвелла-Вагнера: появление поляризации на границе раздела фаз в гетерогенной системе, вызванной различной электропроводностью элементов, приводит к повышению стабильности электретного эффекта.

В данной работе были проведены опыты, в ходе которых автор сравнивает обычную упаковку для куриных яиц и электретную упаковку, изготовленную из полилактида с добавлением диоксида титана. Срок хранения куриного яйца в «активной» упаковке повышается в 1,5 раза.

В диссертации Игнатъевой Д. А. рассмотрены композиты ПЛА с добавлением аэросила и титаната бария. Полученные результаты не конфликтуют с выводами, приведенными Гужовой А. А.

## **1.6. Выводы по литературному обзору**

Согласно данным публикаций, перечисленных выше, представляется возможным создание электретов на основе полилактида, пригодных к эксплуатации в качестве «активной» упаковки и/или медицинских изделий, без потери способности к биоразложению. В связи с этим, были изготовлены и исследованы образцы с наполнителями, которые ранее не применялись для повышения электретных характеристик полилактида.

## 2. Методика измерений

### 2.1. Объект исследования

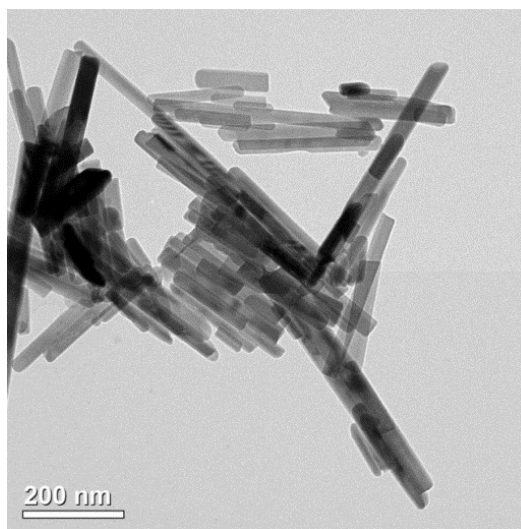
Объектом исследования является композиционный материал на основе полилактида. В качестве наполнителей использованы гидроксиапатит (ГА), Повиаргол (ПА) и углеродные нановолокна (VGCF).

Матрица для образцов с ГА и VGCF: PURAC PL18. 100% L-лактид.

Матрица для образцов с ПА: Nature Works PLA. 96% L-лактид, 4% D-лактид.

PURAC PL18 предназначен для медицинского изделий. Nature Works PLA является «упаковочным», но это не запрещает применять его в медицинских целях.

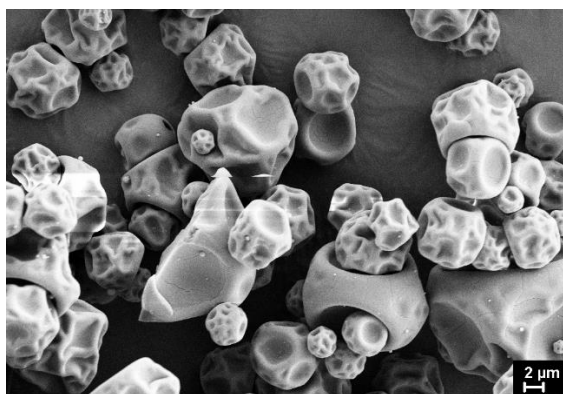
Гидроксиапатит ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) – минерал (рисунок 2.1), один из главных компонентов костной ткани животных и людей (50-70%), эмали зубов [26]. Широко применяется при протезировании как заменитель утраченной костной ткани или покрытие имплантата.



*Рис. 2.1. Микрофотография частиц гидроксиапатита*

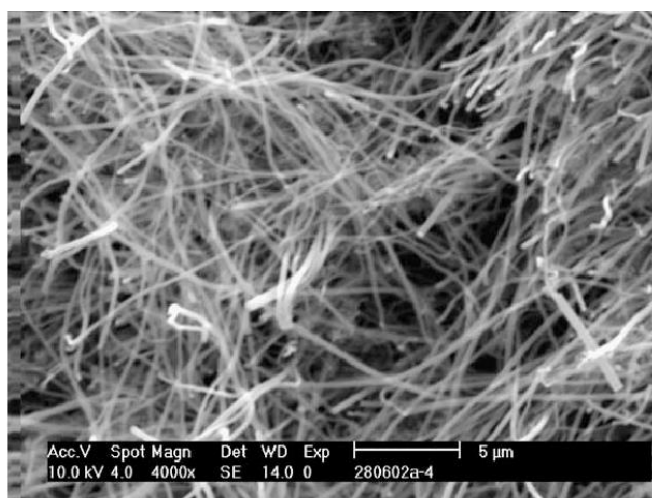
Повиаргол (POVIARGOLUM) – металл-полимерный композит (рисунок 2.2), содержащий высокодисперсное серебро и стабилизатор

поливинилпирролидон. В медицине Повиаргол применяется в качестве антисептика. Соотношение серебра к поливинилпирролидону примерно 8/92.



*Рис. 2.2. Микрофотография частиц Повиаргола*

VGCF – углеродные нановолокна, полученные осаждением из газовой фазы (рисунок 2.3). Применяются в композитах для повышения теплопроводности, прочности, электропроводности ( $10^{-4}$  Ом·м).



*Рис. 2.3. Микрофотография частиц VGCF*

Образцы были изготовлены по расплавной технологии с использованием двухшнекового микрокомпаундера DSM Xplore 5 ml Microcompounder, фирмы DSM Xplore. Расплав полимера перемешивался двумя шнеками при температуре 220°C не более 5 минут, что позволило предотвратить термическое разложение компонентов. Материал на выходе из круглой фильеры охлаждается сжатым



воздухом и попадает на катушки приемного устройства. Данный метод не является затратным и не требует присутствия растворителя.

## 2.2. Получение электретов в коронном разряде.

Одним из наиболее распространённых методов получения электретов является зарядка диэлектриков в коронном разряде. Коронозлектрет можно получить сравнительно быстро (десятки секунд), процедура зарядки не требует сложного технического оборудования [14].

В процессе зарядки ионы движутся из области разряда на поверхность диэлектрика, где происходит обмен зарядов между ионами и поверхностью образца. Образец помещают на нижний заземленный электрод. На иглу, которая является верхним электродом, подается напряжение. В воздушном зазоре между электродом и электретом находится металлическая сетка, которая позволяет более равномерно распределять поверхностный потенциал. Потенциал, который подается на сетку, определяет максимальное значения напряжения на диэлектрике: при равенстве потенциалов на сетке и поверхности диэлектрика процесс зарядки (переноса ионов) прекращается.

Принципиальная схема зарядки образцов приведена на рисунке 2.4 [27].

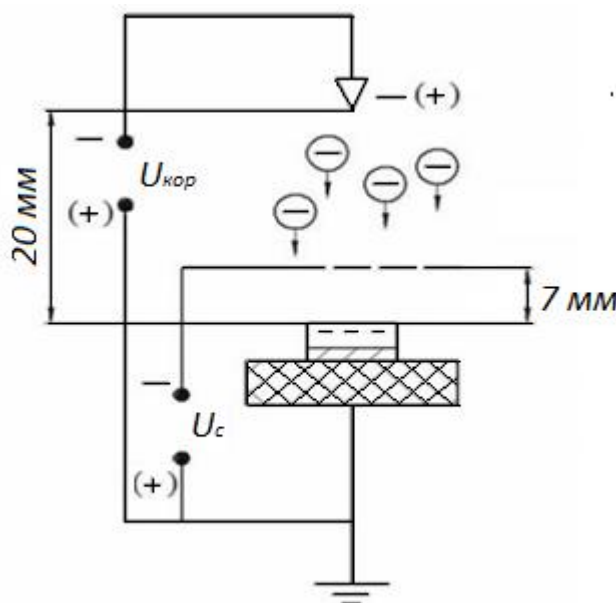


Рис. 2.4. Схема получения коронозлектретов с гомозарядом

В работе [28] были описаны эксперименты с отрицательной короной. При давлении в 25 торр (около 0,033 атм) относительная масса основного носителя заряда  $M = 16$ , что соответствует иону кислорода  $O^-$ . Помимо ионов кислорода в области разряда образуются ионы  $CO_3^-$ ,  $O_3^-$ . При повышении давления воздух взаимодействует с ионами  $O^-$ , образуются  $O_3^-$ . Ионы  $O^-$  и  $O_3^-$  вступают в контакт с молекулами  $CO_2$ , содержащимися в воздухе. Образуются ионы  $CO_3^-$ , которые являются основными носителями заряда при нормальном атмосферном давлении.

При зарядке потенциал на игле – 6 кВ, потенциал сетки – от 200 до 500 В в зависимости от эксперимента. Зарядка проводилась в течение 1 минуты в воздушной среде при комнатной температуре.

### **2.3. Измерение электретной разности потенциалов**

Компенсирующая разность потенциалов, равная электретной разности потенциалов, была измерена при помощи метода индукции с вибрирующим электродом. Использование данного метода позволяет определить два параметра электретного образца:  $U_э$  и  $q$ . Схема установки представлена на рис. 2.5.

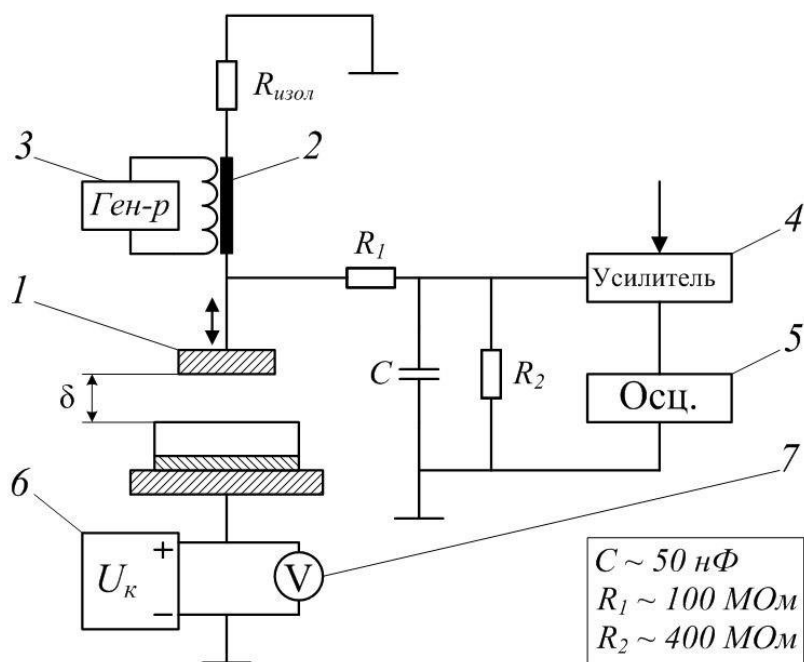


Рис 2.5. Принципиальная схема установки для измерения компенсирующей разности потенциалов. 1) вибрирующий электрод, 2) катушка, 3) генератор сигналов (ГЗ-102), 4) предварительный усилитель (усиление  $\times 100$ ), 5) осциллограф (С1-76), 6) источник компенсирующего напряжения (ТВ-1), 7) вольтметр (В7-22А)

Электретный образец помещают на неподвижный электрод. Верхний электрод, присоединенный к диффузору, устанавливают на расстоянии в 1-1,5 мм от образца. Генератор звуковой частоты подает напряжение на катушку диффузора. Так как вибрирующий электрод находится в поле электрета, на нем индуцируется переменный заряд. Появляется переменный синусоидальный сигнал, совпадающий по частоте с частотой вибрации электрода. После усиления сигнал регистрируется осциллографом. Измерение характеристик происходит посредством компенсации поля в зазоре между образцом и электродом и заряда на электроде при помощи источника постоянного напряжения с плавным регулированием. Необходимо подобрать такое компенсирующее напряжение  $U_K$  на электродах, чтобы сигнал на экране осциллографа отсутствовал, ток во внешней цепи был равен нулю.  $U_K$  измеряется цифровым вольтметром.

Необходимо внимательно подходить к выбору зазора  $\delta$  между образцом и верхним электродом. Зазор должен быть минимальным, так как амплитуда сигнала на осциллографе и  $\delta$  – обратно пропорциональные величины. При этом контакт образца и электрода недопустим, вызывает разряд электрета.

#### 2.4. Измерение проводимости образцов

Измерение проводимости образцов использовалась установка, состоящая из двухэлектродной ячейки, изолированного шкафа и пикоамперметра А2-4. Для улучшения контакта с электродами на образцы был нанесен слой платины. На рисунке 2.6. приведена схема установки.

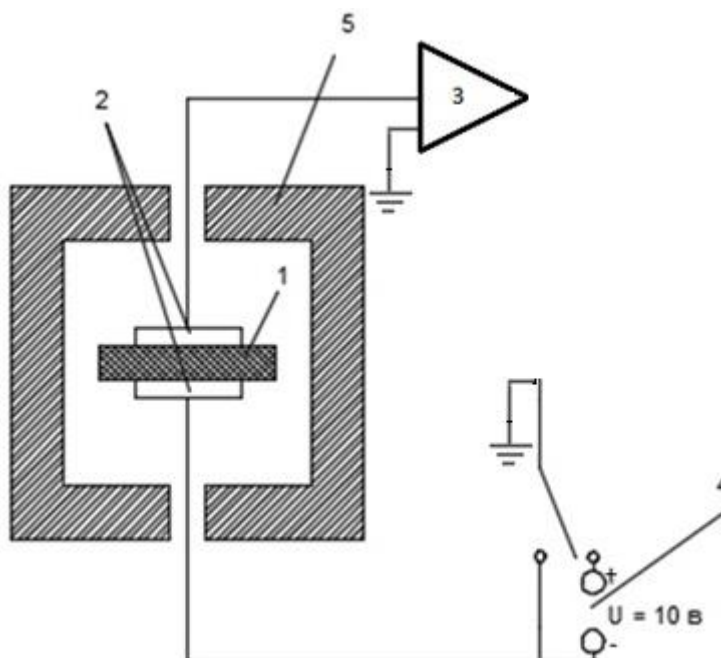


Рис. 2.6. Схема использованной установки. 1) образец; 2) электродная ячейка; 3) пикоамперметр А2-4; 4) источник напряжения; 5) изолированный шкаф

Перед снятием показаний производилось измерение при закороченном образце, что позволяло оценить степень влияния помех. Значения тока были получены спустя 10 минут после подачи на электроды потенциала 10 В. Необходимо выдерживать образец под напряжением некоторое время, чтобы установился ток проводимости. Измерения проводились в изотермическом режиме при комнатной температуре.

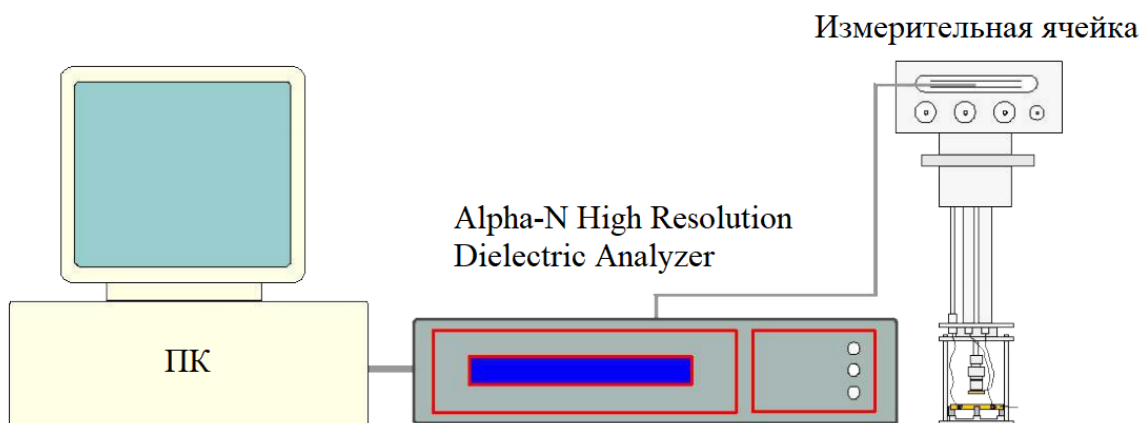
Удельная проводимость образца рассчитывается по формуле:

$$\gamma = \frac{l \cdot I}{s \cdot U} \quad (2.1)$$

В формуле 2.1  $l$  – толщина образца,  $I$  – ток,  $U$  – разность потенциалов на электродах,  $s$  – площадь электрода.

## 2.5. Измерение диэлектрической проницаемости

Для измерения диэлектрической проницаемости образцов была использована установка на основе Novocontrol Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer. Схематическое изображение установки приведено на рисунке 2.7.



*Рис. 2.7. Изображение установки для измерения диэлектрической проницаемости*

Novocontrol Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer – современный прибор, позволяющий получить данные о диэлектрической проницаемости, проводимости, импедансе, емкости и тангенсе угла диэлектрических потерь исследуемого образца. Фирменное программное обеспечение позволяет получить график любой из перечисленных величин в кратчайшие сроки, как показано на рисунке 2.8.

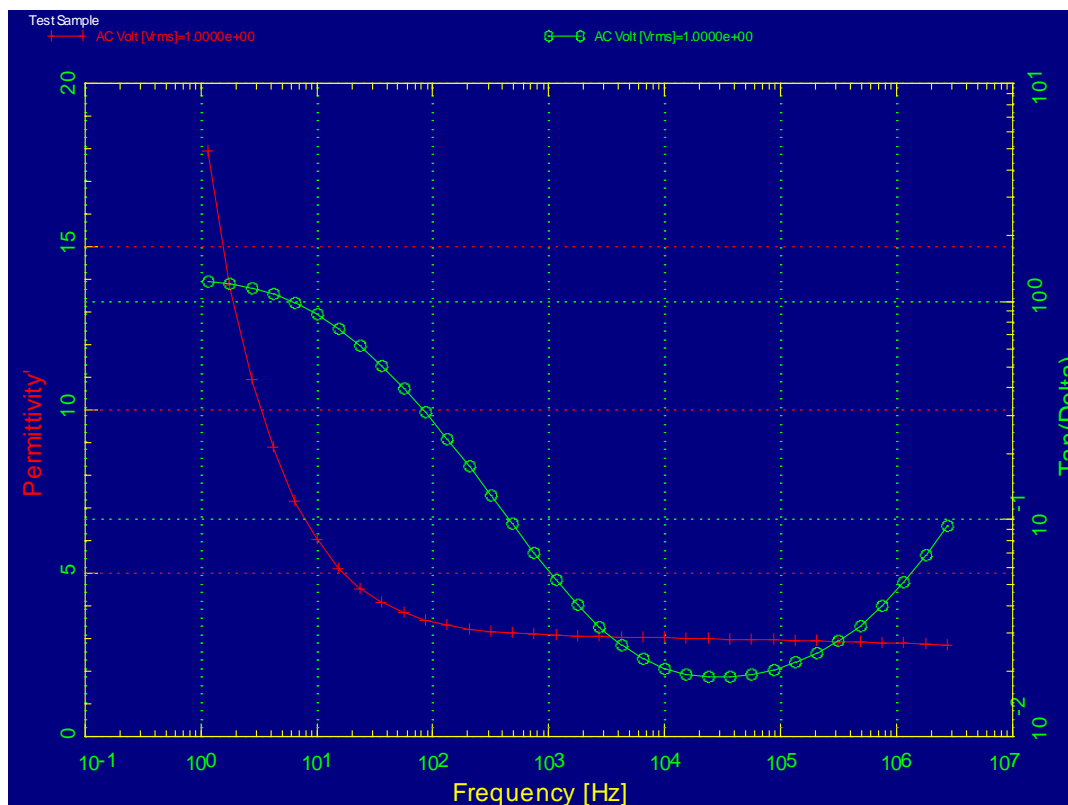


Рис. 2.8. Пример графика зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от частоты

В процессе измерения на образец подается переменное синусоидальное напряжение и записывается полный ток со сдвигом по фазе  $\varphi$  относительно напряжения [27]:

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad (2.2)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (2.3)$$

Комплексный импеданс определяется по разности фаз между током и напряжением:

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)} \quad (2.4)$$

Величина комплексной диэлектрической проницаемости определяется по формуле 2.5.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (2.5)$$

где  $C_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0S}{d}$  – емкость ячейки с диэлектриком.

Прибор обеспечивает широкие спектры измерений: частота от 3 мкГц до 20 МГц, импеданс от 0,01 до  $10^{14}$  Ом, емкость от 1 фФ до 1 Ф, тангенс угла диэлектрических потерь от  $10^{-5}$  до  $10^4$ .

## **2.6. Измерение механических характеристик**

Механические характеристики образцов были измерены на установке Instron 5943, подключенной к компьютеру. Установка является блочной конструкцией: на основание устанавливается рама с подвижной и неподвижной траверсами, электрический привод. На подвижной траверсе закреплен датчик силы, который вместе с системой регистрации измерений является силоизмерительным устройством. Образцы растягивались со скоростью 5 мм/мин, максимальная нагрузка в среднем составляла 0,7 Н.

Внешний вид установки представлен на рисунке 2.9. Пример полученных данных приведен на рисунке 2.10.

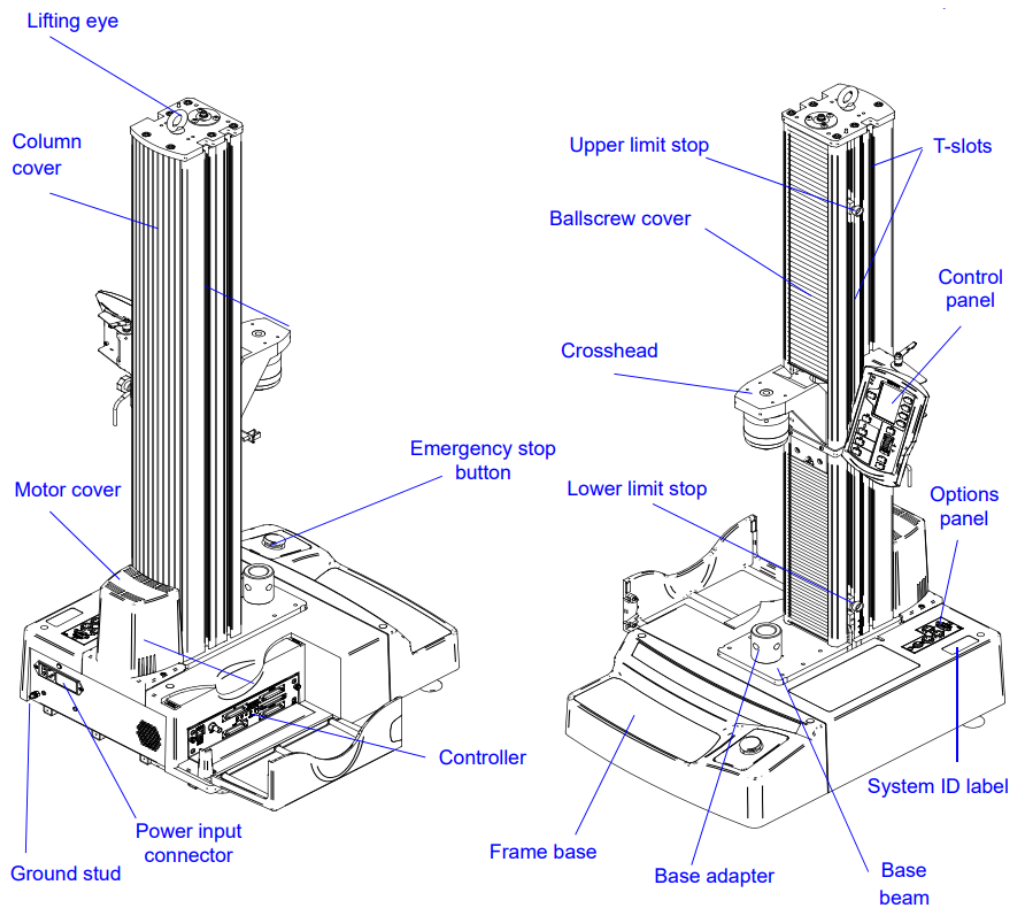


Рис. 2.9. Внешний вид Instron 5943

Полученные данные автоматически обрабатывались программным обеспечением компьютера, как показано на рисунке 2.10.

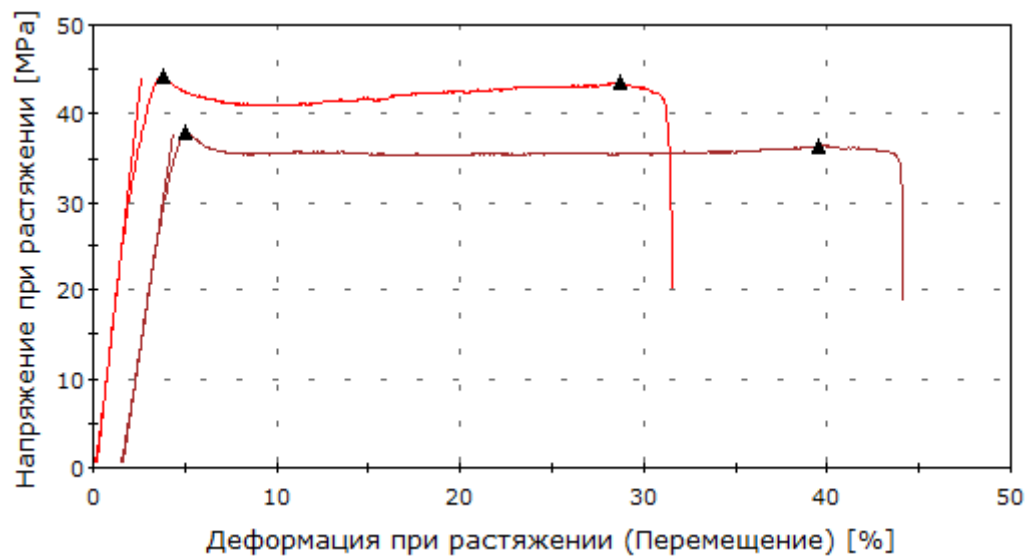


Рис. 2.10. Пример графика, полученного при помощи установки



### 3. Экспериментальные данные

#### 3.1. Релаксация заряда в изотермических условиях

Объектом исследования являются образцы композиционных материалов на основе полилактида. В качестве наполнителей использованы гидроксиапатит (ГА), Повиаргол (ПА) и углеродные нановолокна (VGCF).

Кинетика релаксации заряда исследовалась в изотермических условиях. В образцах, заряженных в коронном разряде, накапливался гомозаряд. Измерения проводились на пленочных образцах толщиной от 7 до 25 мкм.

Стабильность электретного состояния в композиционном материале зависит от природы наполнителя и его процентного содержания в пленке. Необходимо определить оптимальное содержание наполнителя, при котором у композита наиболее устойчивое электретное состояние [29].

Первая серия экспериментов позволила понять, какие образцы имеют повышенные электретные характеристики. На рисунке 3.1 приведены зависимости электретной разности потенциалов образцов с различным содержанием гидроксиапатита (ГА) от времени. Из графика следует, что образец ПЛА+1% ГА сохраняет заряд дольше остальных.

С целью более точного определения оптимального содержания наполнителя были изготовлены образцы ПЛА+0,5% ГА и ПЛА+1,5% ГА. Получены данные представлены на рисунке 3.2.

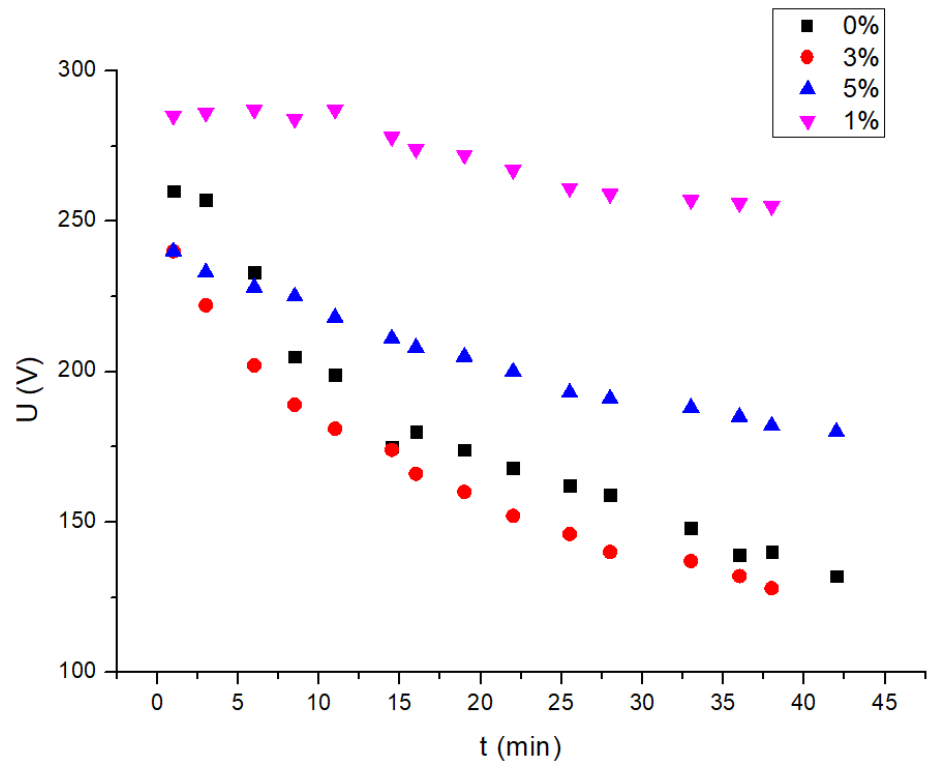


Рис. 3.1. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+ГА от времени

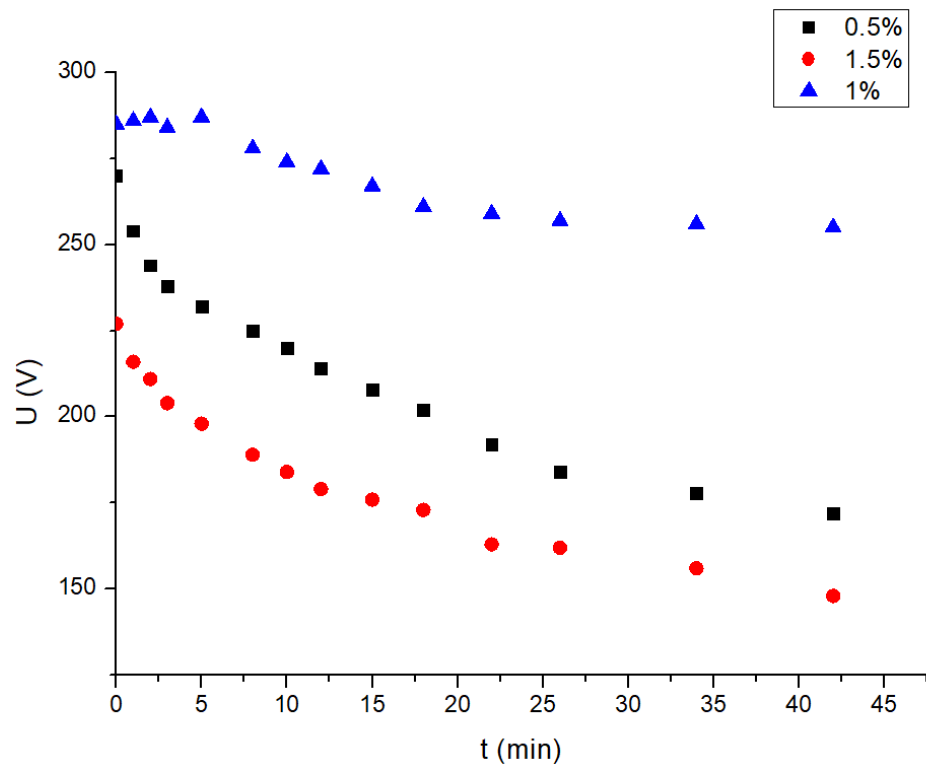


Рис. 3.2. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+ГА (0,5%, 1%, 1,5%) от времени

Наибольшая величина заряда и наименьшая скорость релаксации наблюдалась у образцов ПЛА+ГА 0,5% и ПЛА+1% ГА.

Зависимости электретной разности потенциалов от времени для образцов ПЛА+1% ПА и ПЛА+5% ПА и ПЛА+VGCF (0,5%, 1%, 3%, 5%) приведены на рисунках 3.3 и 3.4 соответственно.

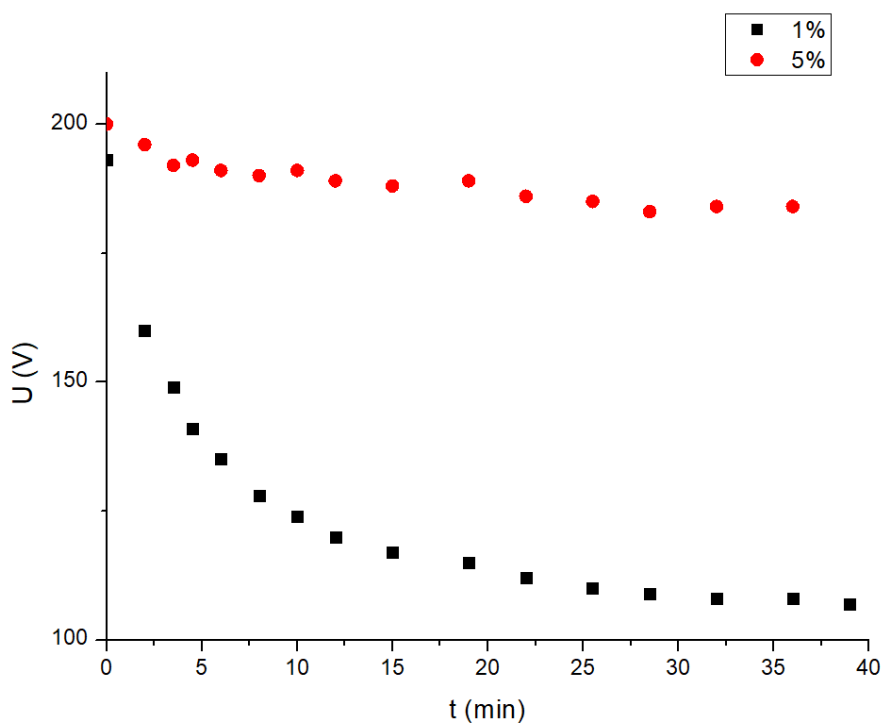
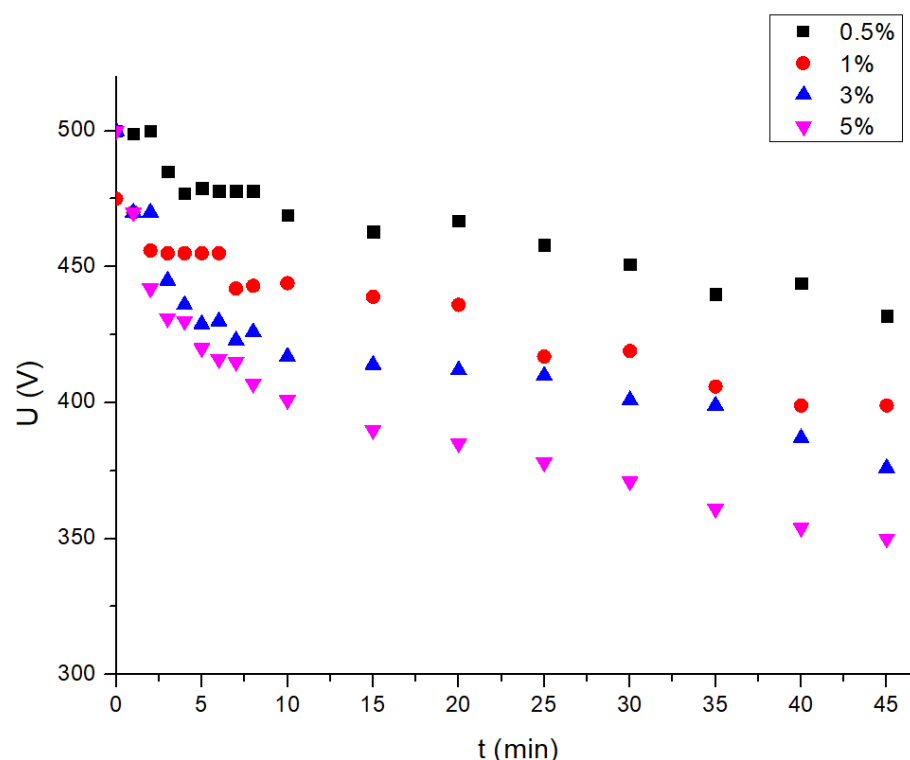


Рис. 3.3. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+ПА (1%, 5%) от времени



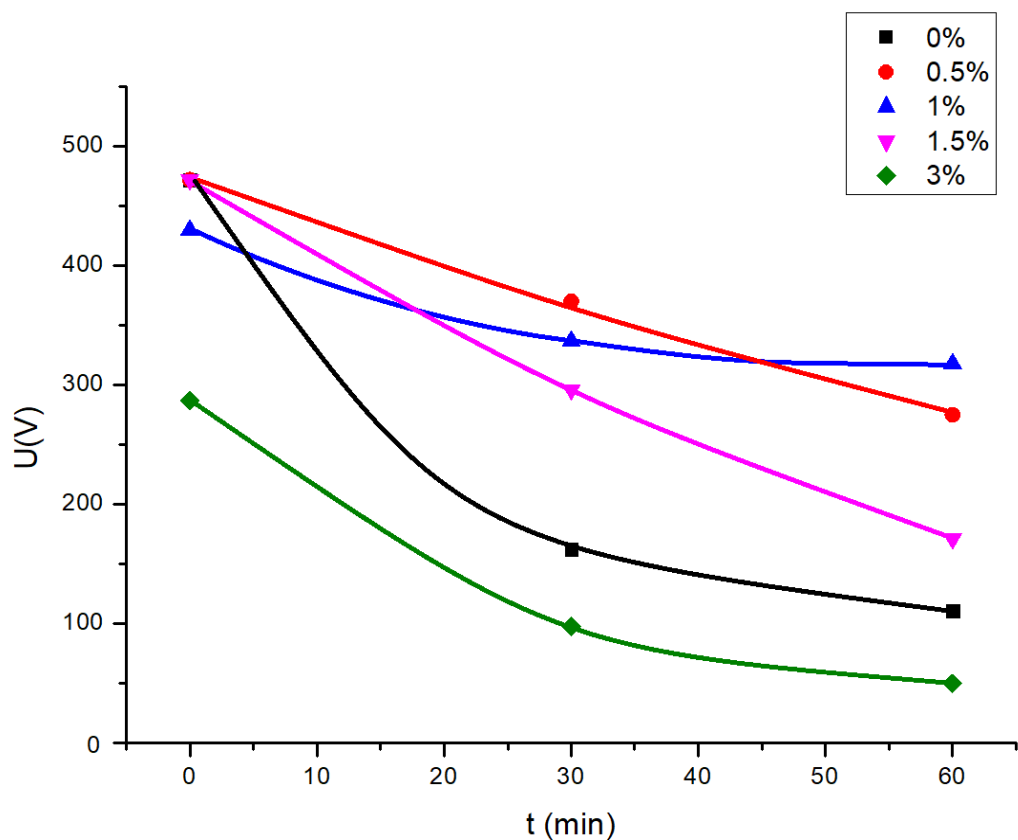
*Рис. 3.4. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+VGCF (0,5%, 1%, 3%, 5%) от времени*

Из рисунка 3.3 следует, что образец ПЛА+5% ПА наиболее стабилен. Среди образцов ПЛА+VGCF не была определена оптимальная концентрация наполнителя, так как различия между кривыми спада потенциала лежат в пределах точности измерений, требуется провести дополнительные измерения. В данном случае скорость спада  $U_0$  можно определить по времени, за которое потенциал спадет до 90% от исходного. Для образцов ПЛА+VGCF 0,5%, ПЛА+VGCF 1%, ПЛА+VGCF 3%, и ПЛА+VGCF 5% это время составило 30 минут, 25 минут, 3 минуты и 2 минуты соответственно.

Во второй серии опытов измерения проводились в течение 7 суток. Такой временной промежуток наиболее значим для «активной» упаковки: большинство продуктов хранится примерно 7 дней.

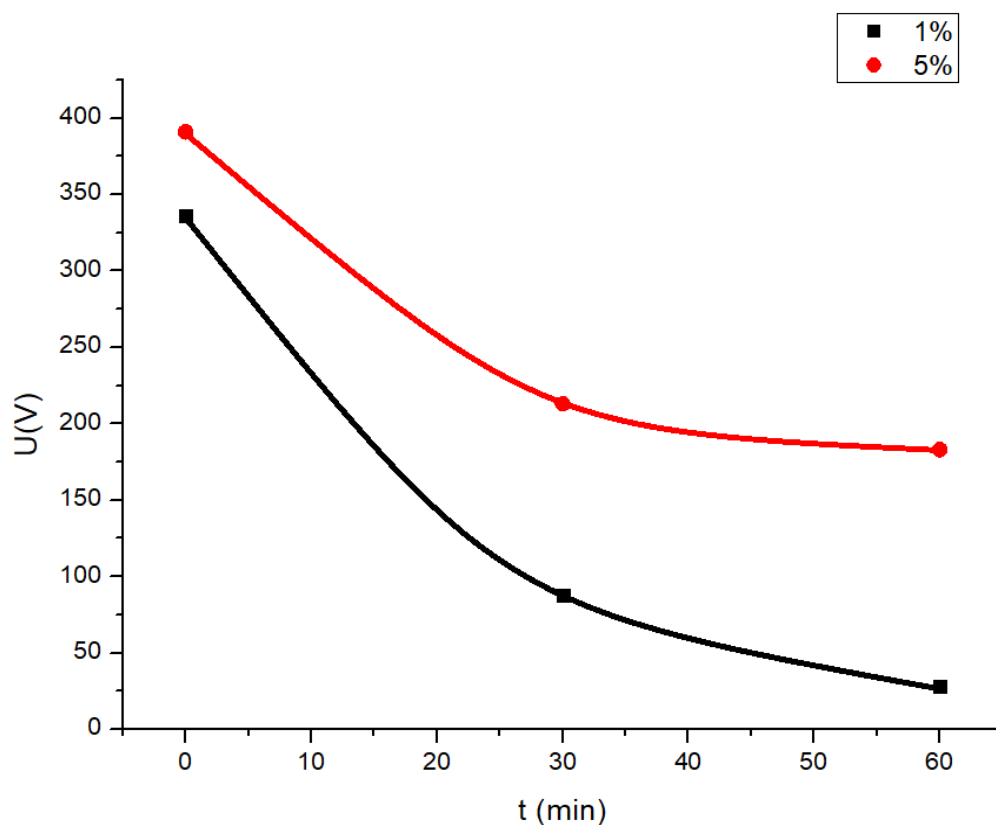
Для контроля за состоянием образцов сначала были проведены измерения, аналогичные предыдущим. На рисунке 3.5 приведены графики зависимостей электретной разности потенциала от времени для образцов с гидроксиапатитом.

Образцы ПЛА+ГА 0%, 1,5% и 3% полностью разрядились на следующий день. Как и предполагалось ранее, образцы ПЛА+ГА 0,5% и 1% имеют повышенные электретные характеристики.



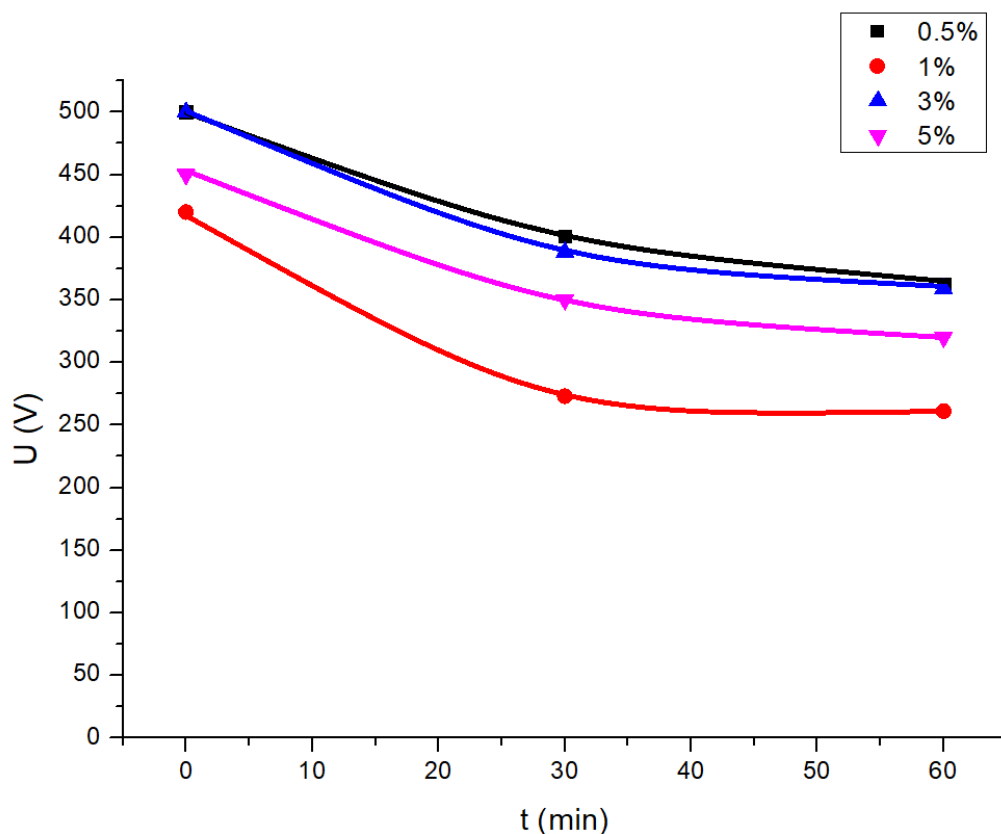
*Рис. 3.5. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+ГА (от 0% до 3%) от времени*

Зависимости электретной разности потенциалов от времени для образцов ПЛА+ПА приведены на рисунке 3.6. Образец ПЛА+1% ПА полностью разрядился в течение суток.



*Рис. 3.6. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+ПА (1% и 5%) от времени*

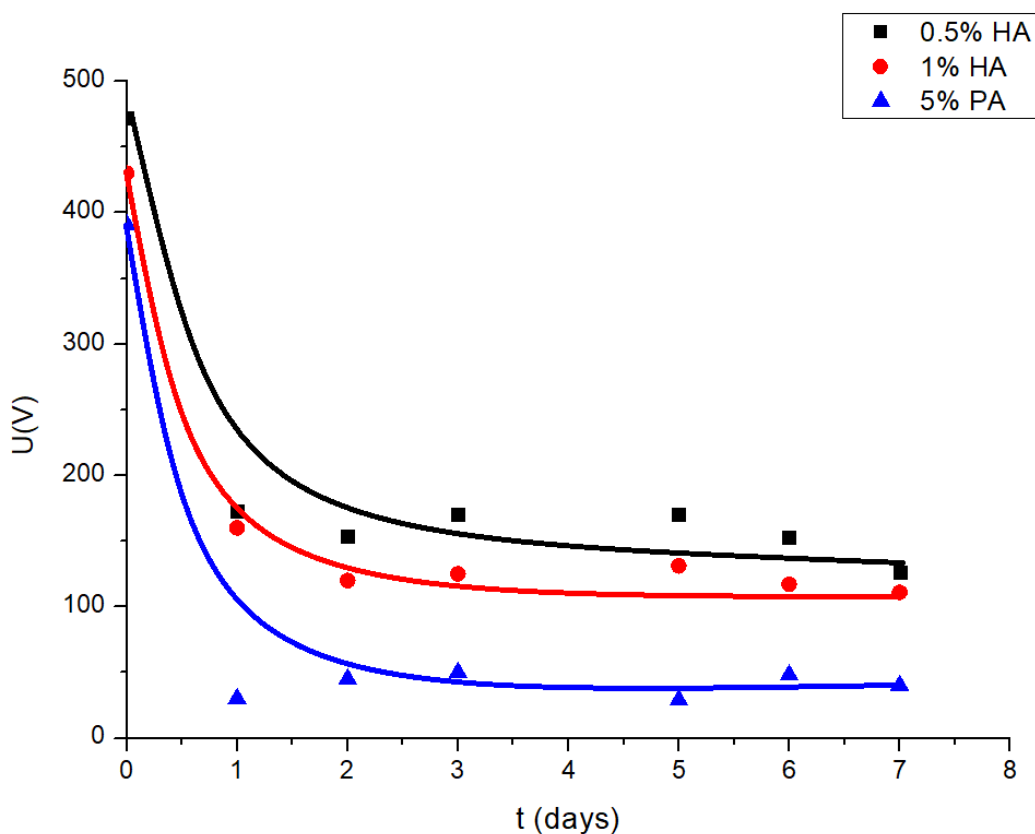
Результаты измерений для образцов ПЛА+VGCF приведены на рисунке 3.7. Образцы с разным процентным содержанием наполнителя (от 0,5% до 5%) сохраняют относительно стабильное электретное состояние в течение суток, однако наибольшее значение  $U_0$  наблюдается у образца ПЛА+0,5% VGCF.



*Рис. 3.7. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+VGCF (0,5%, 1%, 3%, 5%) от времени*

Полученные данные позволили выбрать образцы для эксперимента: 0,5% и 1% ГА, 5% ПА и образцы ПЛА+VGCF (0,5%, 1%, 3%, 5%).

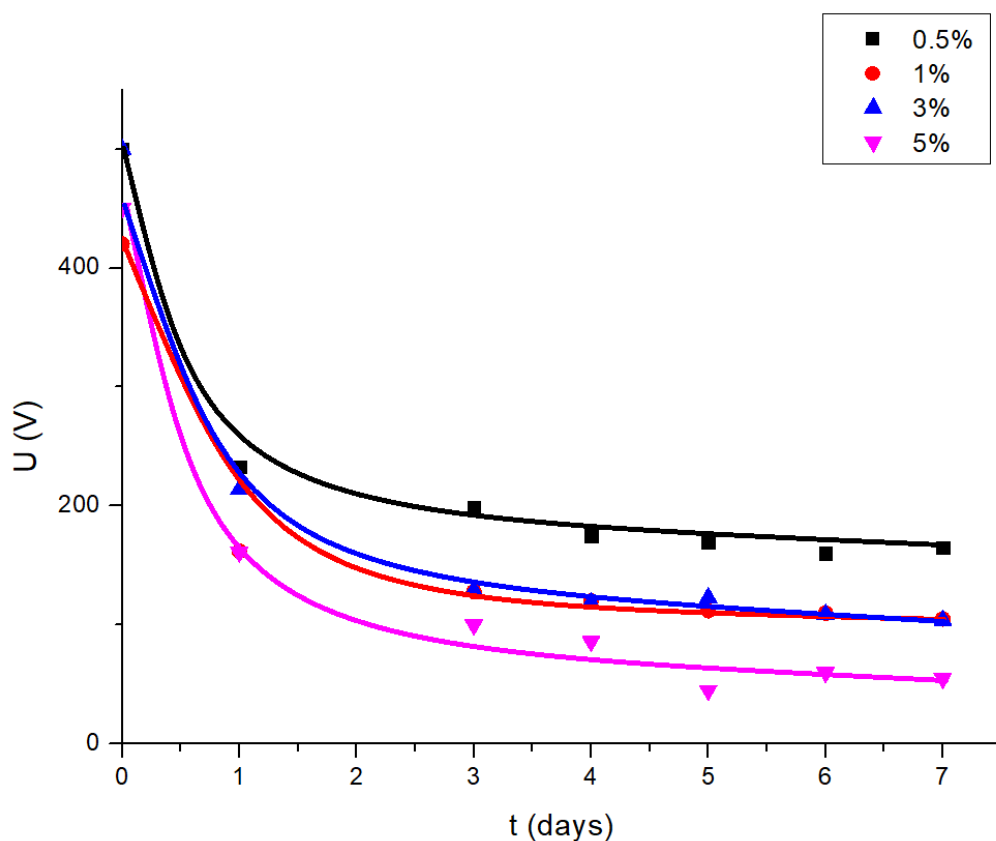
Результаты этих измерений для образцов ПЛА+ГА и ПЛА+ПА приведены на рисунке 3.8. Из графиков видно, что образцы композита способны длительное время сохранять стабильное электретное состояние.



*Рис. 3.8. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+ГА (0,5%, 1%) ПЛА+ПА (5%) от времени*

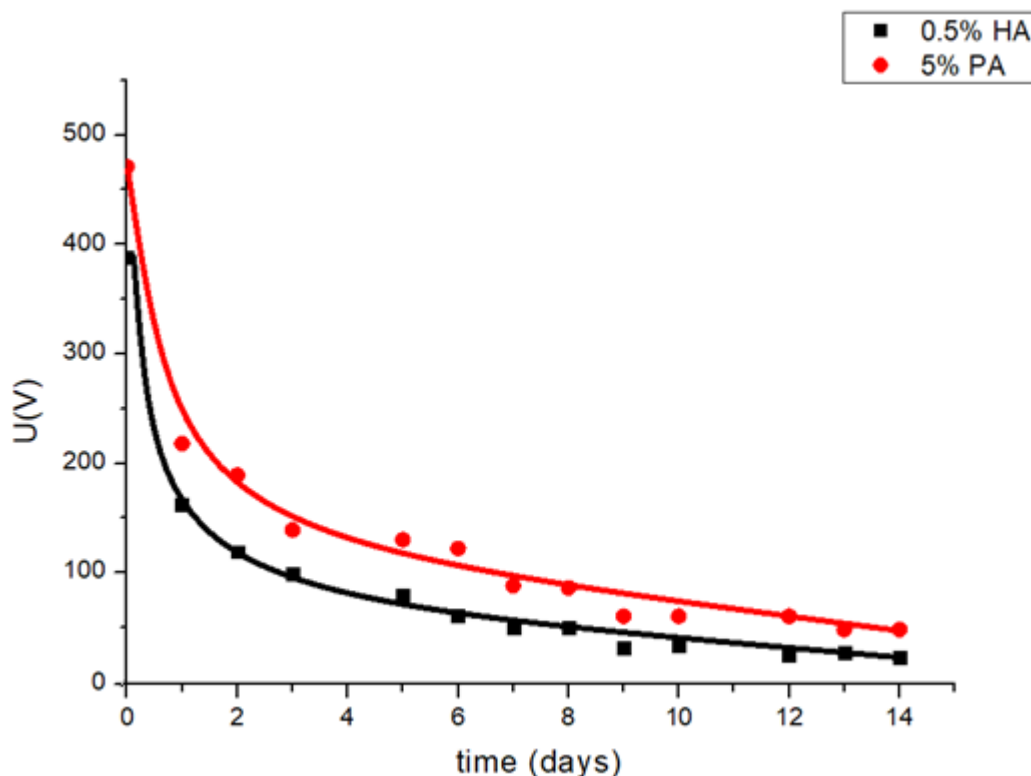
Все образцы ПЛА+VGCF сохраняют электретное состояние на протяжении 7 суток. Из рисунка 3.9 следует, что релаксация заряда на образце ПЛА+0,5% VGCF протекает наиболее медленно.





*Рис. 3.9. Зависимости электретной разности потенциалов образцов с VGCF от времени (семидневный тест)*

Был проведен дополнительный двухнедельный тест с другими образцами, в ходе которого образец ПЛА+5% ПА проявил более стабильные электретные свойства, что может быть вызвано использованием более качественного образца, лучшими по сравнению с предыдущим экспериментом условиями зарядки и хранения (рисунок 3.10).



*Рис. 3.10. Зависимости электретной разности потенциалов образцов ПЛА+ГА 0,5% и ПЛА+ПА 5% от времени (14 суток)*

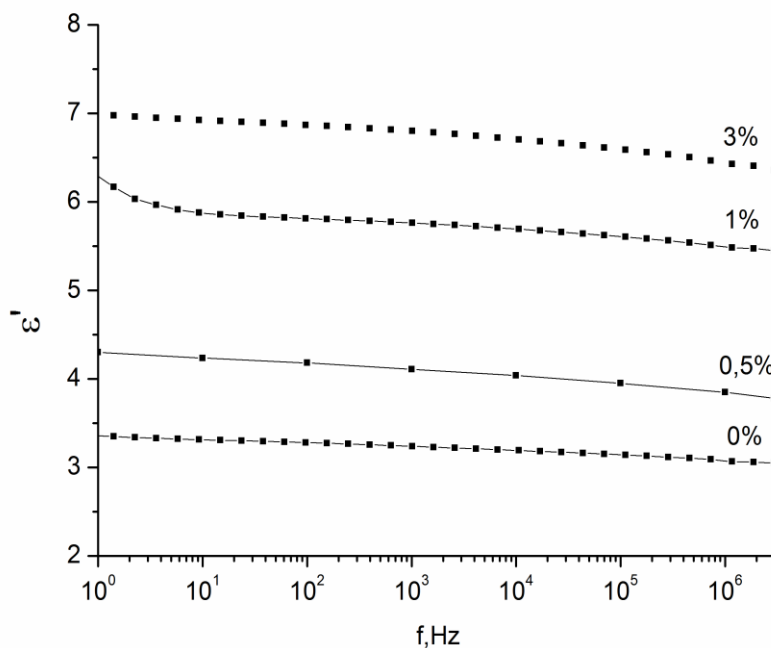
Высокую стабильность электретного состояния показали образцы ПЛА+5% ПА, ПЛА+0,5 % ГА и ПЛА+0,5% VGCF. Скорость спада  $U_0$  можно оценить по времени, за которое потенциал спадает до 50% от исходного. Для образцов ПЛА+0,5% ГА и ПЛА+5% ПА это время составляет около 1 суток, для образца ПЛА+0,5% VGCF – около 1,4 суток.

### **3.2. Диэлектрическая проницаемость композиционных пленок**

В ходе исследования были получены значения диэлектрической проницаемости для образцов композиционных материалов в диапазоне от 1 Гц до  $10^6$  Гц при комнатной температуре. Результаты измерений для образцов ПЛА+ГА, ПЛА+ПА, ПЛА+VGCF приведены на рисунках 3.11, 3.12, 3.13 соответственно.

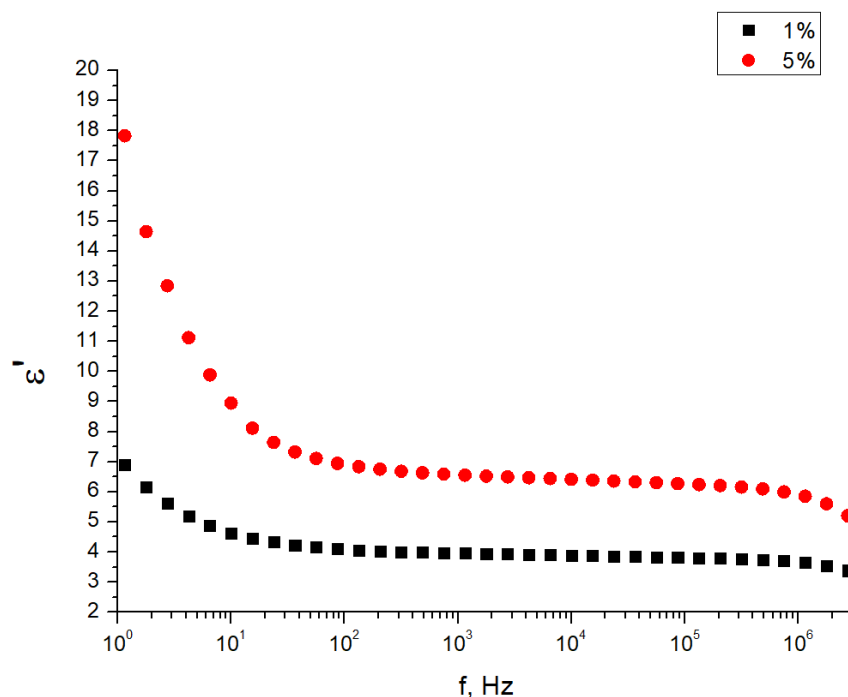
Диэлектрическая проницаемость образцов ПЛА+ГА изменяется слабо во всем диапазоне частот, в то время как образцы ПЛА+ПА ПЛА+VGCF имеют

выраженные максимумы в районе 1 Гц. Это может быть вызвано особенностями механизмов поляризации в материале.



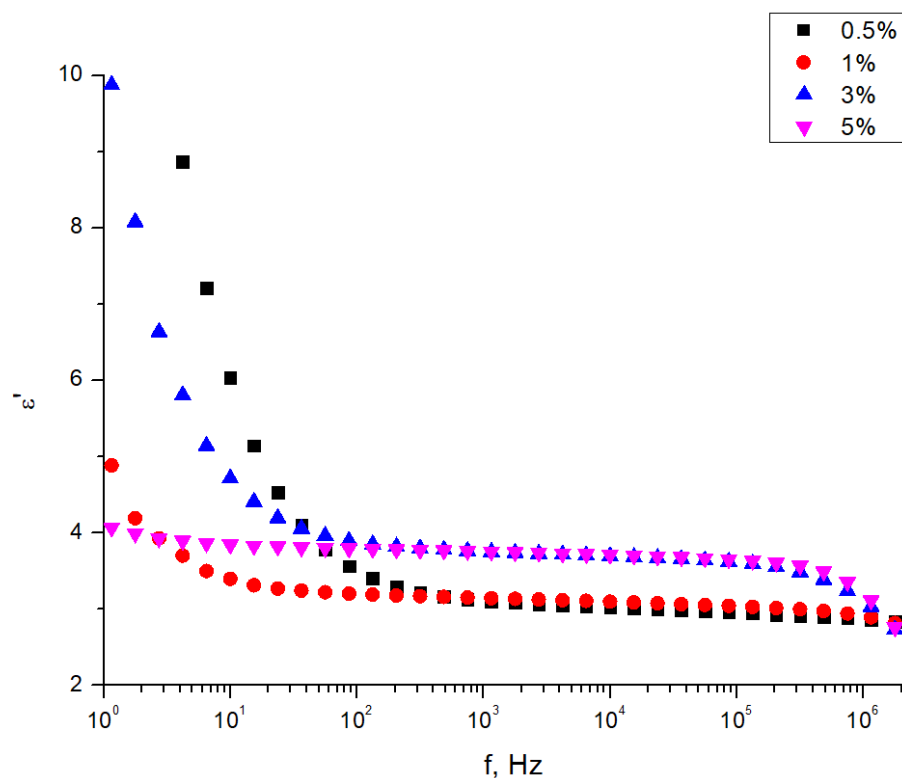
*Рис. 3.11. Зависимости диэлектрической проницаемости образцов ПЛА+ГА 0%, 0,5%, 1%, 3% от частоты электрического поля*

Из рисунка 3.11 следует, что при увеличении концентрации ГА в пределах 0 – 3 мас.% диэлектрическая проницаемость возрастает от 3 до 7 при 1 МГц. Увеличение содержания гидроксиапатита от 0 до 3% приводит к существенному росту диэлектрической проницаемости (в 2,5 раза).



*Рис. 3.12. Зависимости диэлектрической проницаемости образцов ПЛА+ПА 1%, 5% от частоты электрического поля*

Увеличение концентрации ПА в пределах 0 - 5 мас.% приводит к росту диэлектрической проницаемости от 3 до 6 при 1 МГц. На низких частотах происходит резкое увеличение диэлектрической проницаемости, что по всей вероятности говорит о накоплении заряда на границах раздела Повиаргола и полилактида. С ростом концентрации ПА эффект усиливается.



*Рис. 3.13. Зависимости диэлектрической проницаемости образцов ПЛА+VGCF 0,5%, 1%, 3%, 5% от частоты электрического поля*

Из рисунка 3.13 видно, что при введении VGCF в полилактидную матрицу относительная диэлектрическая проницаемость композитов существенно не изменяется.

### **3.3. Электропроводность композиционных пленок**

На процесс релаксации заряда оказывает влияние собственная проводимость диэлектрика, которая может иметь ионный или электронный характер. Измерения зависимости тока от времени проводилось в течение 10 минут при комнатной температуре. Удельная проводимость образцов рассчитана по значению установившегося стационарного тока. Величина электрического поля составляла примерно  $10^5$  В/м.

Результаты измерений для образцов композиционных материалов приведены в таблице 3.1.

## Удельная проводимость образцов

Образец	Проводимость, См/м
PLA исходный	1,35E-14
1% ГА	2,26E-13
3% ГА	9,39E-13
5% ГА	6,53E-14
1% ПА	9,38E-15
5% ПА	4,53E-16
0,5% VGCF	3,42E-15
1% VGCF	7,42E-15
3% VGCF	3,68E-15
5% VGCF	2,49E-15

На рисунке 3.14 приведена зависимость проводимости от процентного содержания наполнителя для образцов ПЛА+ГА.

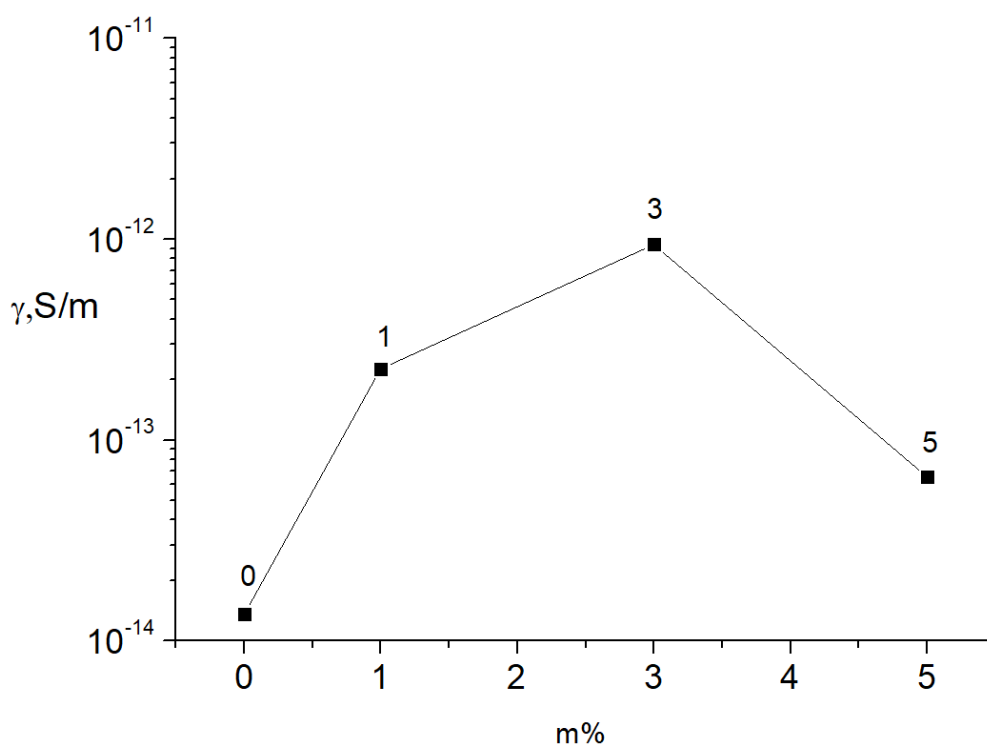
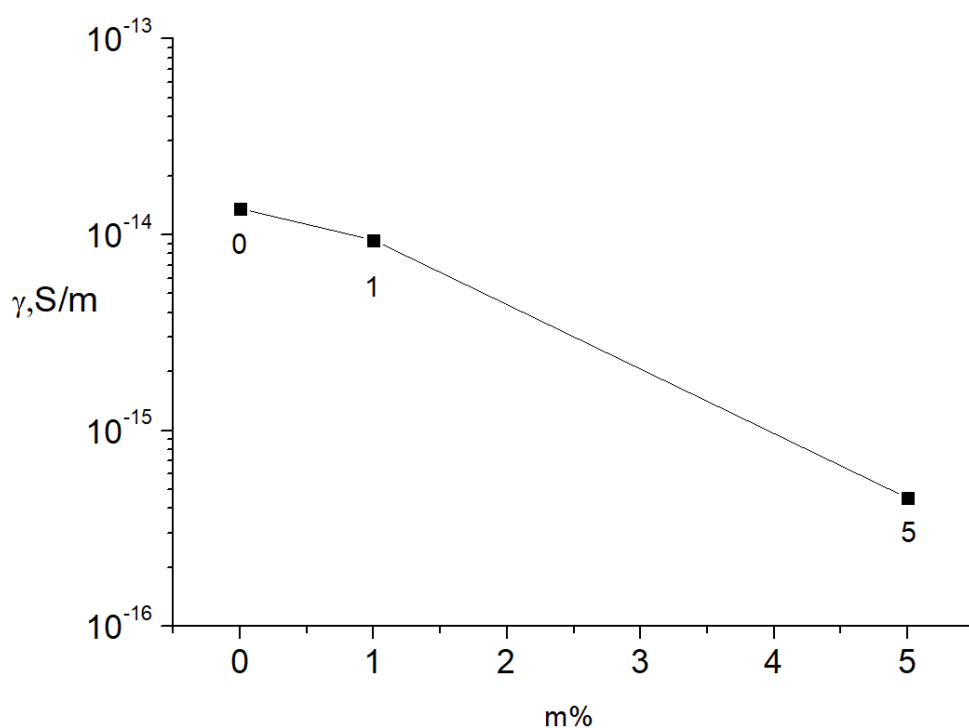


Рис. 3.14. Зависимость проводимости от процентного содержания наполнителя для образцов ПЛА+ГА

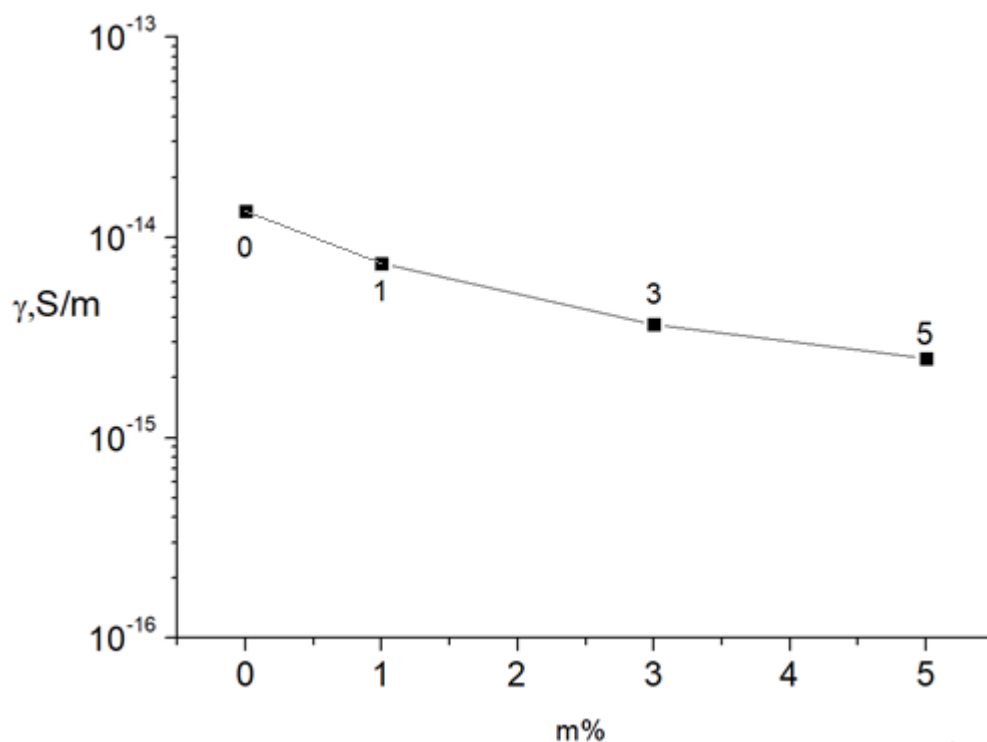
С ростом массового содержания ГА удельная проводимость изменяется нелинейно и имеет максимум в 3%. По всей вероятности, рост проводимости до 3% наполнения ГА обусловлен увеличением границ раздела ГА и полилактида. После дальнейшего увеличения массовой доли ГА проводимость уменьшается, это связано с процессом агрегации частиц ГА в единый кластер, что уменьшает проводимость в 4 раза.

Графики зависимостей удельной проводимости от времени для образцов ПЛА+ПА ПЛА+VGCF приведены на рисунках 3.15 и 3.16 соответственно.



*Рис. 3.15. Зависимость проводимости от процентного содержания наполнителя для образцов ПЛА+ПА*

При увеличении массовой доли Повиаргола проводимость начинает линейно уменьшаться от  $1,35 \cdot 10^{-14}$  до  $4,53 \cdot 10^{-16}$  См/м.



*Рис. 3.16. Зависимость проводимости от процентного содержания наполнителя для образцов ПЛА+VGCF*

Введение VGCF снижает проводимость полилактида на величины до половины порядка. С повышением содержания наполнителя проводимость изменяется незначительно. Так как VGCF является материалом с высокой проводимостью, можно предположить, что в композитах не достигнут порог перколяции.

### **3.6. Теоретический расчет проводимости**

В полимерных диэлектриках присутствует два механизма разрядки: за счет освобождения зарядов с ловушек, либо путем нейтрализации заряда за счет собственной проводимости диэлектрика [30]. Процесс релаксации напрямую связан с проводимостью диэлектрика: чем выше проводимость, тем выше скорость релаксации заряда.

Исходя из предположения, что релаксация заряда происходит за счет собственной проводимости, можно рассчитать изменение проводимости  $\gamma$  во



времени при помощи зависимости  $U_0 = f(t)$  и известных значений относительной диэлектрической проницаемости.

Из данных, которые были получены в 3.1 и 3.2, можно получить проводимость образца по формуле 3.4 [14].

$$\frac{d\sigma}{dt} = j \quad (3.1)$$

$$j = \gamma E \quad (3.2)$$

$$\frac{\sigma h}{\varepsilon_0 \varepsilon} = U \quad (3.3)$$

$$\gamma = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{dU}{U dt} \quad (3.4)$$

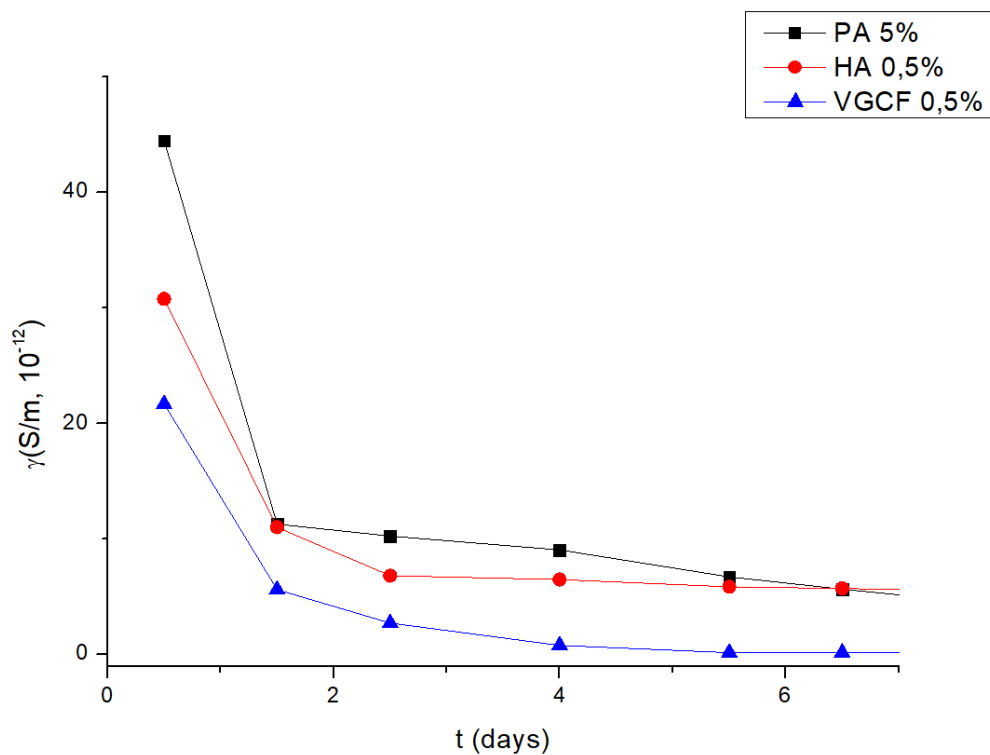


Рис. 3.17. Зависимость проводимости от времени в процессе разрядки для образцов ПЛА+5% ПА, ПЛА+0,5% ГА и ПЛА+0,5% VGCF

Спад проводимости с течением времени характерен для полимерных диэлектриков.

### 3.5. Расчет подвижности носителей заряда

В работе [30] описана теория дисперсионного транспорта, предложенная В. И. Архиповым и А. И. Руденко. Данная теория предполагает, что диэлектрик является идеальным ( $\gamma = 0$ ), релаксация заряда обусловлена освобождением носителей с ловушек. Тогда процесс релаксации заряда описывается системой двух уравнений (полного тока и Пуассона) в условиях разомкнутой цепи:

$$j = \mu\rho E + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (3.6)$$

Исключив из данных уравнений плотности зарядов  $\rho$ , получим

$$\mu E \frac{\partial E}{\partial x} = - \frac{\partial E}{\partial t} \quad (3.7)$$

Проинтегрируем по  $x$  от  $x = 0$  до  $x = h$ , тогда

$$\mu(t) = - \frac{2}{E_h^2 - E_0^2} \frac{dU_3}{dt}, \quad t \leq t_{0\lambda} \quad (3.8)$$

Напряженность поля  $E_0 = 0$  при условии разрядки в режиме разомкнутой цепи, следовательно

$$E_h = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (3.9)$$

где  $q$  – заряд на единицу площади электрета. Таким образом, в начальный момент времени заряд  $q$  располагается в приповерхностном слое диэлектрика. Электретная разность потенциалов:

$$U_3(0) = \frac{q_0 h}{\varepsilon\varepsilon_0} = E_h h \quad (3.10)$$

Подставляя в (3.8)  $E_0 = 0$  и  $E_h = E_3(0)/h$ , получим

$$\mu(t) = - \frac{2h^2}{U_3^2(0)} \frac{dU_3(t)}{dt}, \quad t \leq t_{0\lambda} \quad (3.11)$$

Полученное выражение позволяет получить зависимость  $\mu(t)$  в промежутке  $t \leq t_{0\lambda}$ , в течение которого граница облака заряда движется к электроду на поверхности диэлектрика ( $x = h$ ). Предположим, что в момент времени  $t_{0\lambda}$  заряд распределен по всей толщине электрета  $h$  равномерно. Тогда в момент времени  $t = t_{0\lambda}$  электретная разность потенциалов  $U_3(t_{0\lambda}) = U_3(0)/2$ . Если заряд распределяется равномерно и после  $t = t_{0\lambda}$ , получим:

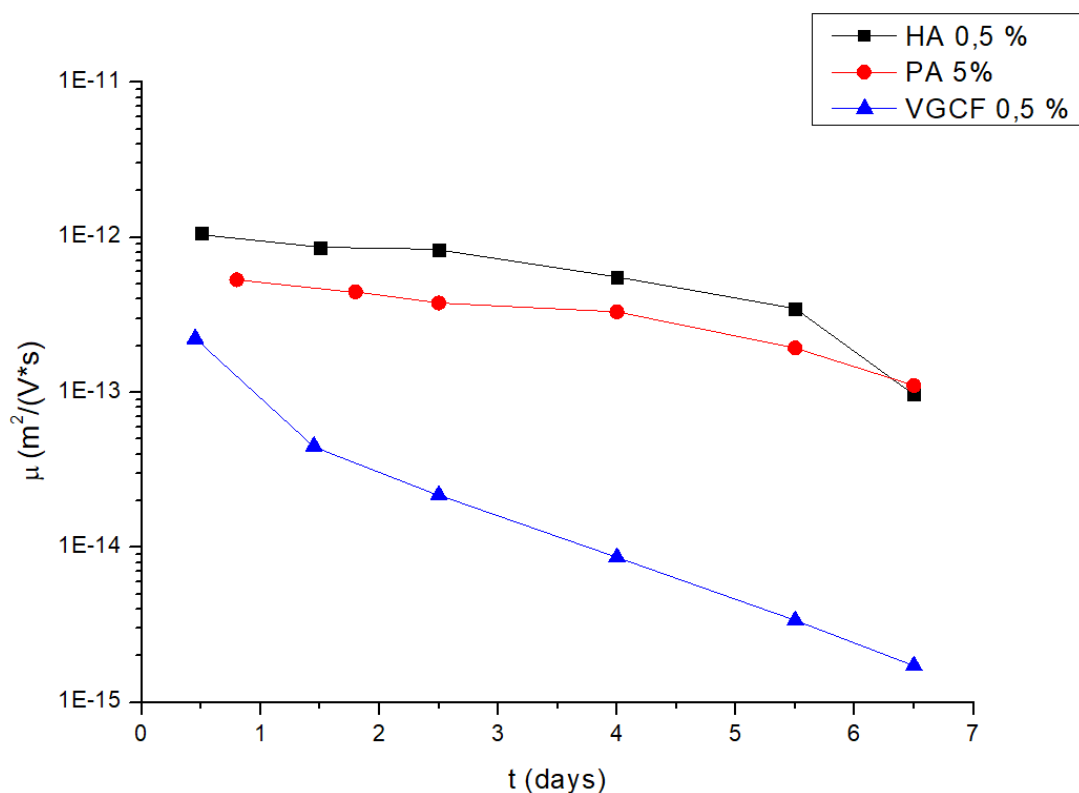
$$E_h(t) = \frac{q(t)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (3.12)$$

$$U_3(t) = E_h(t) \frac{h}{2} \quad (3.13)$$

Используя (3.8), получим

$$\mu(t) = -\frac{h^2}{2U_3^2(t)} \frac{dU_3(t)}{dt}, \quad t \geq t_{0\lambda} \quad (3.14)$$

Исходя из предположений, приведенных в рамках данной теории, зависимость  $\mu(t)$  можно определить по формулам (3.11) и (3.14), используя кривые спада электретного потенциала  $U_3(t)$ . На рисунке 3.18 представлены графики подвижности носителей зарядов для образцов с 5% ПА, 0,5% ГА и 0,5% VGCF. Подвижность носителей зарядов в образцах с Повиарголом и гидроксиапатитом спадает значительно медленнее, чем в образце с VGCF.



*Рис. 3.18. Зависимость подвижности носителей зарядов от времени в процессе разрядки для образцов ПЛА+5% ПА, ПЛА+0,5% ГА и ПЛА+0,5% VGCF*

### **3.6. Механические характеристики композиционных пленок**

Механические характеристики для образцов с гидроксиапатитом приведены в таблице 3.2.

Механические характеристики композиционных материалов на основе  
ПЛА с добавлением ГА

	PL18	PL18+ 0,5% ГА	PL18+ 1% ГА	PL18+ 1,5% ГА	PL18 +3% ГА
Предел прочности, МПа	41±3	40±3	25±3	30±4	19±3
Модуль упругости, ГПа	1,8±0,2	1,9±0,2	1,5±0,1	1,6±0,2	1,4±0,2
Деформация до разрыва (относительное удлинение), %	6±1	6±1	8±1	7±1	6±3

Исходя из данных, приведенных в таблице, добавление гидроксиапатита в полилактид постепенно снижает предел прочности, в то время как модуль упругости и относительное удлинение меняются незначительно.

В таблице 3.3 приведены аналогичные данные для образцов с Повиарголом.

Механические характеристики композиционных материалов на основе  
ПЛА с добавлением ПА

	PLA	PLA+1% Poviargol	PLA+5% Poviargol
Предел прочности, МПа	26±3	25±2	24±2
Модуль упругости, ГПа	1,6±0,4	1,6±0,2	1,7±0,2
Деформация до разрыва (относительное удлинение), %	6±1	10±7	12±7

Для данных образцов применялась другая матрица, поэтому характеристики отличаются от полученных ранее. Введение Повиаргола не изменяет механических свойств полилактида.

Добавление VGCF в полилактид значительно увеличивает относительное удлинение до разрыва. Предел прочности постепенно снижается при увеличении концентрации наполнителя.

Механические характеристики композиционных материалов на основе  
ПЛА с добавлением VGCF

	PL18	PL18+ 0,5% VGCF	PL18+1% VGCF	PL18+3% VGCF	PL18+5% VGCF
Предел прочности, МПа	41±3	41±4	44±1	38±5	25±3
Модуль упругости, ГПа	1,8±0,2	1,6±0,3	1,6±0,3	1,5±0,2	1,3±0,1
Деформация до разрыва (относительное удлинение), %	6±1	33±6	26±6	20±3	16±3

#### 4. Заключение

Цель данной работы заключалась в определении оптимального состава наполнителей в композиционном материале на основе полилактида, обеспечивающего необходимые электрические, механические и электретыные характеристики.

Известно, что чистый полилактид непригоден для создания электретов. Введение наполнителей позволяет добиться повышения электретенных характеристик, увеличивая длительность эксплуатации материалов. Необходимо учитывать, что механические характеристики должны обеспечивать возможность применения композитов в качестве активной упаковки и в составе медицинских изделий.

В результате комплекса проведенных исследований определено оптимальное содержание трех различных наполнителей: гидроксиапатита (ГА), Повиаргола (ПА) и VGCF. Оптимальная массовая доля наполнителя составила 0,5%, 5% и 0,5% соответственно. Сферы применения данных веществ несколько различны: все три наполнителя можно применять в составе активной упаковки, ГА используется для тканеинженерного эквивалента костной ткани, ПА и VGCF можно использовать в антибактериальной тканевой инженерии.

Для целенаправленного управления свойствами композитов было необходимо определить механизмы релаксации заряда. Кривые спада проводимости были получены исходя из предположения, что релаксация заряда во времени обусловлена собственной проводимостью диэлектрика. Полученные зависимости  $\gamma(t)$  характерны для полимерных диэлектриков. Зависимости подвижности носителей заряда от времени были получены исходя из предположения, что релаксация заряда обусловлена освобождением носителей с ловушек в режиме дисперсионного транспорта. Подвижность носителей заряда в образцах ПЛА+0,5% ГА и ПЛА+5% ПА слабо изменяется во времени, что нехарактерно для полимерных диэлектриков. Таким образом, в образцах



ПЛА+0,5% ГА и ПЛА+5% ПА релаксация заряда обусловлена собственной проводимостью  $\gamma$  диэлектрика; в образце ПЛА+0,5% VGCF подвижность носителей заряда  $\mu$  спадает с течением времени, что обуславливает спадание с течением времени величины  $\gamma$  ( $\gamma = ne\mu$ ), а релаксация заряда обусловлена освобождением носителей с ловушек.

Введение наполнителя повышает времена релаксации заряда за счет создания новых уровней захвата носителей. Скорость спада  $U$ , можно оценить по времени, за которое потенциал спадает до 50% от исходного. Для образцов с массовой долей 0,5% гидроксиапатита и 5% Повиаргола это время составляет около 1 суток, для образца с 0,5% VGCF – около 1,4 суток, для исходного полилактида – 45 минут. Таким образом, стабильность электрретного состояния композитов возрастает в десятки раз.

Определено, что введение 0,5% ГА и 5% ПА практически не оказывает влияния на механические характеристики полилактида, что позволяет определить данные композиты как пригодные к использованию в качестве активной упаковки и медицинских изделий. Введение 0,5 % VGCF повышает величину относительного удлинения до разрыва в 5 раз, что обуславливается высокой диспергируемостью нановолокон. Данный образец обладает наилучшими электрретными и механическими характеристиками среди представленных материалов, что делает его оптимальным выбором для изготовления активной упаковки.

На основании результатов проведенной работы в дальнейшем рекомендуется провести практические исследования. Образец с гидроксиапатитом следует протестировать *in vivo*, с Повиарголом и VGCF – в качестве активной упаковки.

## 5. Список литературы

1. Amass W. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies / W. Amass, A. Amass, B. Tighe // *Polymer International*, 1998. – Vol. 47. – P. 89 – 144.
2. Craver C. D. *Applied polymer science 21<sup>st</sup> century* / C. D. Craver, C. E Carraher // Amsterdam; London; New York; Oxford; Paris; Shannon; Tokyo: Elsevier, 2000. – P. 94 – 95.
3. Белов Д. А. Термомеханические свойства полилактидов / Д. А. Белов, Л. П. Круль, А. П. Поликарпов, И. А. Климовцова // *Вестник БГУ*, 2007. – № 3. – С. 40 – 46.
4. Bigg D. M. Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers / Bigg D. M. // *SPE ANTEC Technical Papers*. – 1996. – P. 2028-2039.
5. Iwata T. *Enzymatic Degradation* / T. Iwata, H. Abe, Y. Kikkawa // *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* – Hoboken: John Wiley & Sons. Inc., 2010. – P. 383 – 399.
6. Тарасюк В. Т. Актуальность и перспективы применения биополимеров в пищевой промышленности / В. Т. Тарасюк // *Консервная промышленность сегодня: технологии, маркетинг, финансы*, 2011. – Т. 3. – С. 55 – 62.
7. Shinyama K. Mechanical and electrical characteristics of poly-lactic acid which added plasticizer / K. Shinyama, S. Fujita // *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, 2010 – vol. 130, no. 4 – P. 369–376.
8. Shinyama K. Mechanical and dielectric breakdown properties of biodegradable plastics / K. Shinyama, S. Fujita // *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, 2006 – vol. 126, no. 1 – P. 31–36.
9. Shinyama K. Electrical Conduction and Dielectric Properties of Biodegradable Plastics / K. Shinyama, S. Fujita // *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, 2005 – vol. 125, no. 3 – P. 204–208.

10. Hegde V. J. Overview on thermal and electrical properties of biodegradable polymers / V. J. Hegde, O. Gallot-Lavallee, L. Neux // Proceedings of the 11th IEEE International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, ICPADM, 2015 – P. 540–543
11. Губкин А. Н. Электреты / А. Н. Губкин. – Москва: Наука, 1978. – 192 с.
12. Электреты: Пер. с англ. / Под ред. Г. Сесслера. – Москва: Мир, 1983. – 487 с.
13. Борисова М. Э. Физика диэлектриков / М. Э. Борисова, С. Н. Койков – Ленинград: ЛГУ, 1979. – 240 с.
14. Борисова М. Э. Физика диэлектрических материалов. Электроперенос и накопление заряда в диэлектриках: учеб. пособие / М. Э. Борисова, О. В. Галюков, П. В. Цацынкин. – Санкт-Петербург.: СПбГПУ, 2004. – 106 с.
15. Плотников П.Г. Актуальные темы физики твердого тела: учеб. Пособие / П.Г. Плотников, Л.В. Плотникова – Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2015. – 102 с.
16. Бонч-Бруевич В. Л. Физика полупроводников : учебное пособие для вузов / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – Москва: Наука, 1990. – 688 с.
17. Морозов А. И. Физика твердого тела. Полупроводники, диэлектрики, магнетики: учеб. пособие / А. И. Морозов – Москва: МИРЭА, 2003. – 100 с.
18. Vance D. W. Surface charging of insulators by ion irradiation / D. W. Vance // J. Appl. Phys, 1971 – Vol. 42. – P. 5330-5443.
19. Гороховатский Ю. А. Электретный эффект и его применение. / Ю. А. Гороховатский // Соросовский образовательный журнал, 1997. – № 8. – С. 92 – 98.
20. Urbaniak-Domagala W. Electrical properties of polylactides / W. Urbaniak-Domagala // Journal of Electrostatics, 2013. – V. 71. – №. 3. – P. 456 – 461.
21. Гороховатский Ю. А. Исследование стабильности поверхностного потенциала пленок полилактида. / Ю. А. Гороховатский, Н. Ю.

- Мелешкина, В. В. Кочервинский, С. Н. Чвалун // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011): Материалы XII Международной конференции. – СПб, 2011. – С. 189 – 191.
22. Yovcheva T. Pectin/chitosan multilayers on different poly-lactide substrates / T. Yovcheva, M. Marudova, A. Viraneva, E. Gencheva, I. Vlaeva, S. Sainov, G. Mekishev // Journal of Nanostructured Polymers and nanocomposite, 2009. – V. 5. – №. 2. – P. 55 – 59.
23. Галиханов М. Ф. Влияние электретенного заряда композиций полимера с крахмалом на их биоразлагаемость. / М. Ф. Галиханов, А. К. Миннахметова, И. А. Жигаева, Р. Я. Дебердеев // Пластические массы. – 2009. – №8. – С. 41 – 44.
24. Гужова А. А. Электретенные композиционные материалы на основе полилактида : специальность 05.17.06 : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гужова Алина Альбертовна ; Казанский национальный исследовательский университет. – Казань, 2016. – 132 с.
25. Игнатъева Д. А. Механизмы релаксации заряда в композитных пленках на основе полилактида : специальность 01.04.06 : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Игнатъева Дарья Александровна ; Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена. – Санкт-Петербург, 2017. – 145 с.
26. Павлов А. А. Электретенные свойства композиционного материала на основе полилактида / А. А. Павлов, А. М. Камалов, М. Э. Борисова [и др.] // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием, Институт энергетики, 2020. – С. 27 – 29.
27. Камалов А. М. Изучение релаксационных процессов в термостойких полимерных диэлектриках : специальность 05.09.02 : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Камалов Алмаз Маратович ; Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого. – Санкт-Петербург, 2019. – 118 с.

28. Shanin M. Nature of charge carriers in negative coronas / M. Shanin // J. Appl. Opt., Suppl. 3 (Electrophotography), 1969. – P. 106 – 110
29. Pavlov A. The Effect of Hydroxyapatite on the Electrical Properties of a Polylactide-Based Composite / A. Pavlov, M. Borisova, A. Kamalov and others // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), 2020 – P. 1042 – 1044
30. Борисова М. Э. Физика диэлектриков. Физические основы активных диэлектриков: учеб. Пособие / М. Э. Борисова – Санкт-Петербург: СПбПУ, 2014. – 120 с.