



*Physics is an Ever Young Science, Varna, October, 27 – 29, 2017*  
*Физиката – вечно млада наука, Варна, 27 – 29 октомври 2017 г.*

## ЕЛЕКТРИЧНИ СВОЙСТВА НА КОМПОЗИТНИ ФИЛМИ ОТ ПОЛИМЛЕЧНА КИСЕЛИНА

**Ася Виранева, Иван Бодуров, Теменужка Йовчева**  
*Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“*

**Резюме.** В настоящата работа са изследвани някои електрични свойства на композитни филми от полимлечна киселина (ПМК) с различно процентно съдържание на частици от MgO – 0 wt.%, 2 wt.%, 4 wt.% и 8 wt.%. Композитните филми са получени с помощта на смесител Brabender Plastograph EC Plus при контролирано електрично нагряване за 5 минути при 190°C. Така получените филми са зареждани по метода на коронния разряд с помощта на триелектродна система за 1 минута при стаини условия. На корониращия електрод е подавано напрежение 5 kV, а на решетката – напрежение 1 kV със същата полярност като на корониращия електрод. След зареждане на образците е измерен техният повърхностен потенциал по метода на вибриращия електрод с компенсация. Изследвани са времевите зависимости на повърхностния потенциал. Получените резултати показват значително изменение в електричното поведение на композитните филми от ПМК след вкарването на частици от MgO с различна концентрация. Изследвани са и някои диелектрични и импедансни характеристики на композитните филми. Пресметнати са ди-

електричните проницаемости. Получените резултати показват изменение на диелектричната проницаемост с увеличаване на концентрацията на вкараните частици в матрицата от ПМК.

*Keywords:* polylactic acid; corona discharge; electrets

## Увод

Електретите намират широко приложение в различни области на науката, техниката, медицината и хранителната промишленост поради способността си да запазват продължително време постоянен електричен заряд. Те са източник на постоянно електрично поле без необходимост от външен източник на енергия, който да ги захранва, което е изключително важно предимство със значим приложен потенциал (Sessler & Gerhard-Multhaupt, 1999; Myers & Arnold, 2003; Galikhanov et al., 2008).

През последните години голям интерес представлява използването на електретите като опаковки, тъй като опаковката е неразделна част от всеки продукт. Един от основните биополимерни материали, използван за опаковане на храни и за медицински цели, е полимлечната киселина (ПМК). Той притежава много добри физикомеханични свойства, по-евтин е от традиционно използваните промишлени полимери и може да се преработва сравнително лесно. Известно е, че ПМК слабо се електретира в коронен разряд, защото процесите на релаксация на заряда в ПМК протичат доста бързо. Следователно този полимер трябва да бъде подложен на различни модификации. Вкарването на различни частици в полимерната матрица води до подобряване на нейните свойства и получаване на по-стабилни електрети (Guzhova et al, 2016). Поради тази причина целта на настоящата статия е да се изследват електретните свойства на композитни филми от ПМК и да се търсят начини за повишаване на стабилността на електретното състояние при третиране в коронен разряд.

## Експеримент

### *Получаване на композитни филми от ПМК*

Технологията за получаване на композитните филми от ПМК с частици от MgO се състои в следното: първо се извършва смесване на полимера с частиците, което се осъществява с помощта на смесител Brabender Plastograph EC Plus при контролирано електрично нагряване за 5 минути при 190°C. Полимерните композитни филми се получават чрез пресоване на хидравлична преса при 190 ± 5°C. След като образецът се нагрее в продължение на 5 минути, се извършва охлаждане, докато образците достигнат определена температура за конструктивна твърдост. За получаване на образци с различно тегловно съдържание на частици от MgO – 2 wt.%, 4 wt.% и 8 wt.%, пресметнатата маса на всяка съставка се измерва с аналитична везна. Дебелината на получените композитни филми, измерена с прецизен микрометър, е от порядъка на 100 µm.

### *Зареждане в коронен разряд*

Зареждането на полимерни образци от ПМК беше осъществено по метода на коронния разряд с помощта на триелектродна система, състояща се от корониращ електрод (игла), плосък заземен електрод и решетка, разположена между тях. Образецът заедно с метална подложка беше поставян върху плоския заземен електрод, като на корониращия електрод беше подавано положително или отрицателно напрежение 5 kV, а на решетката – напрежение 1 kV-сът със същата полярност както на корониращия електрод. Времето на зареждане на образците беше с продължителност 1 минута. Повърхностният потенциал на изследваните образци беше измерен по метода на вибриращия електрод с компенсация с грешка, ненадвишаваща 5%.

### *Диелектрична спектроскопия*

Измерването на импедансните характеристики – амплитуда и фаза в честотната област от 20Hz до 1MHz, беше направено с прибора QuadTech Inductance Analyzer 1910. Изследваният образец беше поставян между два плоскопаралелни електрода, закрепени на тefлонов държател с пружина. Системата образец – електроди беше поместена в термоизолираща камера, която осигурява линейно нагряване (0.8°C на минута) на образца, посредством нагревател, свързан със захранващ блок. Изменението на температурата беше отчитано от сонда, свързана към дигитален мултиметър Agilent 34405A.

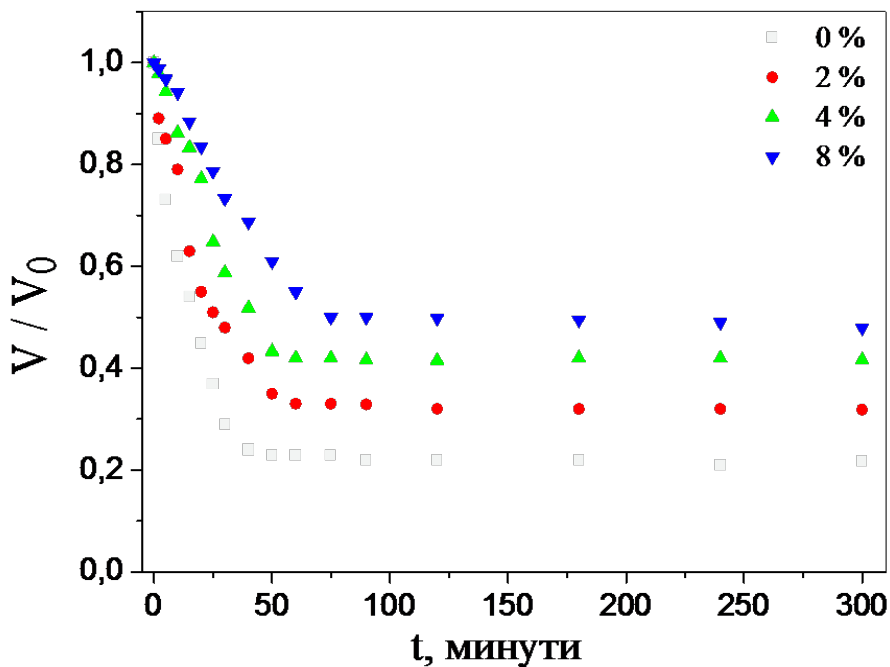
## **Резултати и обсъждане**

*Влияние на времето на съхранение върху спадането на повърхностния потенциал*

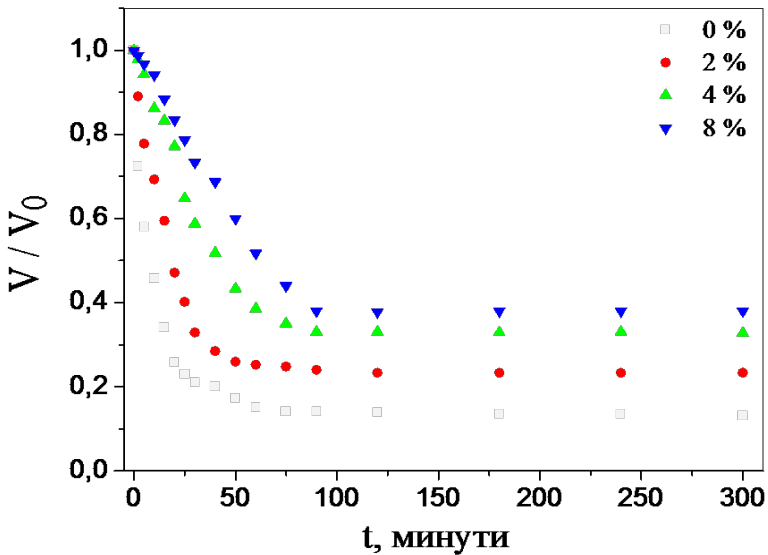
Беше изследвано влиянието на времето на съхранение върху спадането на повърхностния потенциал за полимерни композитни филми от ПМК с (0, 2, 4 и 8) wt.% съдържание на частици от MgO. За осъществяване на този експеримент от композитните филми бяха изрязвани образци с диаметър 30 mm, които бяха поставяни върху метални подложки със същия диаметър. Така приготвените образци бяха зареждани в коронен разряд при стайна температура. След зареждане на образците в коронен разряд беше измерен техният начален повърхностен потенциал  $V_0$ . За всички изследвания бяха направени измервания на 5 образца. Пресметнати бяха средните стойности на повърхностния потенциал и бяха изчислени средноквадратичните грешки на средния резултат, които не надхвърляха 5 %.

След това образците заедно с техните метални подложки бяха съхранявани в продължение на 5 часа и техният повърхностен потенциал  $V$  беше измерван периодично. Повърхностният потенциал на получените електрети беше измерван на всеки пет минути през първите тридесет минути, тъй като е установено, че тогава повърхностният потенциал спада рязко. На фиг. 1 и

фиг. 2 са представени времевите зависимости на относителния повърхностен потенциал за композитни филми от ПМК с различно процентно съдържание на частици от MgO, зареждани в положителна и отрицателна корона съответно. Относителният повърхностен потенциал беше получен чрез нормиране на повърхностния потенциал  $V$  спрямо стойността на повърхностния потенциал  $V_0$ , измерена веднага след зареждането.



**Фигура 1.** Времени зависимости на относителния повърхностен потенциал за композитни филми от ПМК с различно съдържание на частици от MgO (0, 2, 4 и 8) wt.%, зареждани в положителна корона



**Фигура 2.** Времеви зависимости на относителния повърхностен потенциал за композитни филми от ПМК с различно съдържание на частици от MgO (0, 2, 4 и 8) wt.%, зареждани в отрицателна корона

Експериментални резултати, представени на фиг. 1 и фиг. 2, дават възможност да се направят следните заключения.

(А) Положително заредените короноелектрети имат по-високи стойности на повърхностния потенциал и по-добра стабилност в сравнение с отрицателно заредените независимо от концентрацията на вкараните частици от MgO. Разликата в свойствата на положително и отрицателно заредените полимери се дължи на различната природа на носителите на заряд, които се инжектират в полимерния филм (Giacometti & Oliveira, 1992).

(Б) За всички изследвани образци повърхностният потенциал първоначално рязко спада за първите 60 минути, а след това бавно намалява и практически се стабилизира до петия час. Стойността на повърхностния потенциал на електретите зависи от количеството инжектирани заряди в образеца по време на зареждането в корона, захванати на различни по дълбочина енергетични уловки. В началния период от време след зареждането в корона повърхностният потенциал рязко спада поради освобождаването на слабозахванатите заряди от плитките енергетични уловки. След това повърхностният потенциал се стабилизира до определена установена стойност, която се дължи на здраво захванатите заряди в дълбоките енергетични уловки.

(В) Установените стойности на повърхностния потенциал за чиста ПМК са по-ниски в сравнение с тези за ПМК с вкарани частици от MgO, като стойностите нарастват с нарастване на концентрацията (2, 4 и 8 wt.%).

(Г) Най-високи стойности на установения повърхностен потенциал са получени за композити с 4% wt. и 8% wt. частици от MgO, заредени в положителна корона.

(Д) Вкарването на частици от MgO с различни концентрации в матрица от ПМК води до по-слабо спадане и стабилизиране на повърхностния потенциал независимо от поляриността на короната (положителна или отрицателна). По-бавното спадане на повърхностния потенциал на композитни електрети от ПМК в сравнение с чисти такива най-вероятно се дължи на по-малката проводимост на вкараните частици от MgO. Следователно вкарването на частици от MgO с различна концентрация в матрица от ПМК води до подобряване на електричните свойства и получаване на стабилни електрети.

#### *Изследване на проводимостта на композитни филми от ПМК*

За обяснение на получените резултати бяха измерени повърхностното и обемното съпротивление на изследваните образци от ПМК при различни напрежения. В таблица 1 са представени стойностите на обемната и повърхностната проводимост, получени при напрежение 20 V и 100 V, за образци от ПМК с различно съдържание на частици от MgO.

**Таблица 1.** Зависимост на повърхностната и обемната проводимост от концентрацията за композитни филми от ПМК

C, %	Обемна проводимост $\cdot 10^{-13} \text{ S/cm}$		Повърхностна проводимост $\cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	
	20 V	100 V	20 V	100 V
0	5,9	1,3	16,8	3,4
2	5,1	0,9	13,2	2,1
4	4,2	0,6	10,1	1,7
8	3,4	0,4	7,5	1,1

От резултатите, представени в таблица 1, се вижда, че: (а) с увеличаване на концентрацията на частици от MgO проводимостта намалява независимо от приложеното напрежение; (б) най-ниска стойност на повърхностната и обемната проводимост се наблюдава за композити с 8 % съдържание на частици от MgO; (в) най-добри електрични свойства показват композитни филми от ПМК със съдържание на частици от MgO 8 %; (г) с увеличаване на напрежението намалява проводимостта на изследваните образци от ПМК с различно съдържание на частици от MgO; (д) стойностите на повърхностната проводимост са с два порядъка по-големи в сравнение с тези на обемната проводимост независимо от напрежението и концентрацията на частици от MgO.

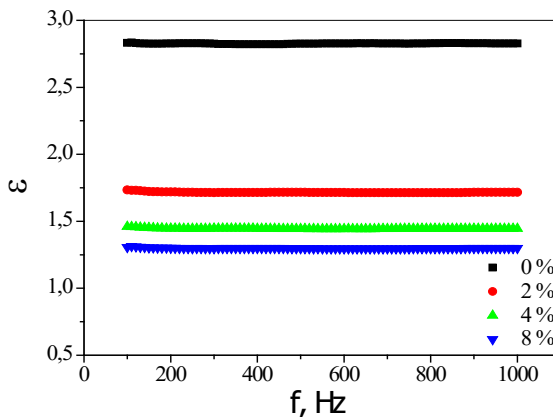
Следователно може да се предположи, че спадането на повърхностния потенциал с времето се дължи изцяло на повърхностни процеси.

*Изследване на честотните зависимости на диелектричната проницаемост за композитни филми от ПМК при стайна температура*

Бяха изследвани импедансните спектри на полимерни композитни филми от ПМК с 0, 2, 4 и 8 % съдържание на частици от MgO. За осъществяването на този експеримент беше използвана установка за диелектрична спектроскопия. Импедансните характеристики бяха снети на компютър чрез сериен цифров интерфейс към измервателната апаратура и специално разработена QBasic програма във формат (f, |Z|, φ, C).

Диелектричната проницаемост  $\epsilon$  при всички честоти и при стайна температура беше изчислена съгласно формулата за капацитет на плосък кондензатор.

На фиг. 3 са представени честотните зависимости на диелектричната проницаемост за композитни филми от ПМК с различна концентрация на частици от MgO, съхранявани при стайна температура ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Фигура 3.** Честотни зависимости на относителната диелектрична проницаемост за образци от ПМК с различна концентрация на частици MgO, съхранявани при стайна температура

Получените експериментални резултати показват, че: относителната диелектрична проницаемост при всички честоти до 1000 Hz на изследваните композитни филми от ПМК, съхранявани при стайна температура, намалява с нарастване на концентрацията на вкараните частици от MgO.

Като се използва формулата за ефективна повърхностна плътност на заряда

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon V}{L}$$

може да се изрази повърхностният потенциал, чрез формулата:

$$V = \frac{\sigma L}{\varepsilon_0 \varepsilon},$$

където  $V$  е повърхностният потенциал,  $\varepsilon_0$  е диелектричната проницаемост на вакуума, а  $L$  е дебелината на образеца.

От последната формула се вижда, че повърхностният потенциал е обратнопропорционално свързан с относителната диелектрична проницаемост на образеца. Следователно колкото повече нараства относителната диелектрична проницаемост, толкова повече намалява повърхностният потенциал на изследваните образци.

От експерименталните данни, представени на фиг. 3, се вижда, че най-висока стойност на относителната диелектрична проницаемост се наблюдава при композитни филми от ПМК с 0 % съдържание на частици от MgO, а най-ниска стойност на диелектрична проницаемост – за композитни филми от ПМК с 8 % съдържание на частици от MgO. Следователно най-ниска стойност на повърхностния потенциал трябва да се наблюдава за композитни филми от ПМК с 0 % съдържание на частици от MgO, а най-висока стойност – за композитни филми от ПМК с 8 % съдържание на частици от MgO. Това беше установено експериментално и показано на фиг. 1 и фиг. 2.

### Заклучение

Наблюдаваните промени в електретното поведение на полимерни филми от ПМК вследствие на вкарването на частици от MgO с различна концентрация в полимерната матрица имат комплексен произход. Установено е, че спадането на повърхностния потенциал зависи от полярността на короната и концентрацията на частиците. Установено е, че вкарването на частици от MgO с по-висока концентрация в матрица от ПМК води до повишаване на повърхностния потенциал и получаване на стабилни електрети, които могат да бъдат използвани за различни приложения, като например опаковки в хранителната промишленост и медицината.

**Благодарност.** Авторите изказват благодарност за финансовата подкрепа на проект ФП17-ФФ-010, Поделение научна и приложна дейност към Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“.

### REFERENCES

- Galikhanov, M.F., Zhigayeva, I.A., Minnakhmetova, A.K. & Deberdeev, R.Y. (2008). Biodegradability of electret polymer materials. *Russian J. Appl. Chem.*, 81, 1258 – 1261.

- Giacometti, J.A. & Oliveira, O.N. (1992). Corona charging of polymers. *IEEE Trans. Dielectrics & Electrical Insulation*, 27, 924 – 943.
- Guzhova, A.A., Galikhanov, M.F., Gorokhovatsky, Y.A., Temnov, D.E., Fomicheva, E.E., Karulina, E.A. & Yovcheva T.A. (2016). Improvement of polylactic acid electret properties by addition of fine barium titanate. *J. Electrostatics*, 79, 1 – 6.
- Myers, D.L. & Arnold, B.D. (2003). Electret media for HVAC filtration applications. *Int. Nonwovens J.*, 12(4), 43 – 54.
- Sessler, G.M. & Gerhard-Multhaupt, R. (1999). *Electrets*. Morgan Hill: Laplacian Press.

## ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID COMPOSITE FILMS

**Abstract.** In the present study, some electrical properties of polylactic acid (PLA) composite films with different percentages of MgO – 0 wt%, 2 wt%, 4 wt% and 8 wt% were investigated. Composite films were prepared using a Brabender Plastograph EC Plus blender under controlled electric heating for 5 minutes at 190 ° C. The films obtained were charged by the corona discharge method using a tri-electrode system for 1 minute under room conditions. Positive or negative 5kV voltage was applied to the corona electrode. 1 kV voltage of the same polarity as that of the corona electrode was applied to the grid. The surface potential of the charged samples was measured by the vibrating electrode method with compensation. The time dependencies of surface potential were investigated. The results obtained show a significant change in the electret behavior of PLA composite films after insertion of MgO particles with different concentration. Some dielectric and impedance characteristics of composite films were also studied. Dielectric permittivity was calculated. The results obtained show a change in dielectric permittivity by increasing the concentration of the inserted MgO particles in the PLA matrix.

✉ **Dr. Asya Petrova Viraneva (corresponding author)**

Department of Physics  
Faculty of Physics and Technology  
University of Plovdiv  
24, Tzar Asen St.  
4000 Plovdiv, Bulgaria  
E-mail@asia83@abv.bg