

Электретные свойства пленок ПЭТФ/ AlO_x с защитным покрытием на основе акриловых сополимеров

И. А. Загидуллина^a, М. Ф. Галиханов^{a,b,*}, А. А. Гужова^a,
И. И. Муратов^a, Р. М. Гарипов^a, А. А. Ефремова^a

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015, Россия

^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, 420088, Россия

*e-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022

После доработки 09.10.2023

Принята к публикации 17.10.2023

Описано создание и исследование короноэлектретов из ламинатов полиэтилентерефталатной пленки с нанослоем из оксидов алюминия и защитным покрытием на основе акриловых сополимеров. Изучаемые пленки обладают достаточно высокими и стабильными электретными свойствами. При этом в акриловом слое короноэлектрета преобладает дипольная поляризация вследствие ориентации кислородсодержащих группировок атомов и сегментов макромолекул, протекающая под действием коронного разряда, а в полиэтилентерефталатном слое преимущественно расположены инжектированные носители заряда, концентрирующиеся на границах раздела фаз ПЭТФ–оксид алюминия и аморфной и кристаллической фаз полимера.

Ключевые слова: короноэлектрет, полиэтилентерефталат, оксид алюминия

УДК 541.67:678.5

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.35>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время к гибким материалам, применяемым для упаковки продуктов питания, предъявляются высокие требования по целому ряду эксплуатационных свойств [1–3]. Одним из перспективных направлений в упаковке пищевых продуктов является применение активных материалов, способных воздействовать на продукт, что, в сочетании с традиционными методами обработки продуктов, позволяет повышать их срок годности. В ряде работ показано, что к подобным активным материалам относятся и электретные пленки [4–6].

Одним из самых простых и широко применяемых методов электретирования полимерных пленок является процесс их обработки в униполярном коронном разряде. При этом пленки подвергаются действию неоднородного электростатического поля, которое создается при использовании достаточно высокого напряжения между двумя асимметричными электродами, например, точечным электродом, расположенным на определенном расстоянии от одной стороны пленки, и заземленной пластиной–электродом с другой стороны пленки. Высокий потенциал коронирующего электрода ускоряет ионы собственного знака – отрицательные (в этом случае имеются и электроны) или положительные, возникающие в результате ионизации воздуха благодаря тому, что напряжение становится больше порогового

значения. Эти ионы, ускоренные электрическим полем, достигают поверхности полимерной пленки и некоторые из них рекомбинируются на поверхностях материалов, вызывая в них химические изменения, тогда как оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в энергетические ловушки различной природы [7, 8]. Величина и стабильность электретных свойств полимерных материалов зависит, во-первых, от количества и глубины залегания (и энергетической, и геометрической) носителей заряда и, во-вторых, от скорости высвобождения их из ловушек, которая определяется, главным образом, значением удельной электропроводности материалов (объемной и поверхностной).

Перспективными упаковочными материалами являются пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с нанослоями из оксидов алюминия (AlO_x) благодаря высоким прочностным свойствам, хорошим барьерным характеристикам, низкой кислородопроницаемостью, а также стойкости к процессу стерилизации [9, 10]. Электретные свойства этого материала были изучены в работе [9]. Однако недостатками пленок ПЭТФ/ AlO_x являются низкая стойкость к деформациям, проблемное нанесение печатного оттиска по нанослою оксида алюминия вследствие плохой адгезии печатных красок. Для устранения этих недостатков на пленки с нанослоем AlO_x наносят защитные органические

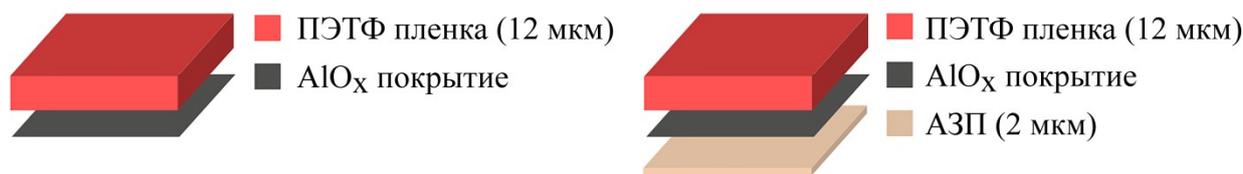


Рис. 1. Структура изучаемых пленок.

Таблица 1. Свойства объектов исследования ПЭТФ/АlO_x и ПЭТФ/АlO_x/АЗП [15]

Свойства	ПЭТФ/АlO _x	ПЭТФ/АlO _x /АЗП
Внешний вид пленки	Ровная, бесцветная, прозрачная пленка без механических включений	Ровная, бесцветная, прозрачная пленка без механических включений
Толщина, мкм	12,05	14,16
Толщина покрытия АЗП на пленке, мкм	без покрытия	2,11
Масса одного квадратного метра, г/м ²	16,85	19,40
Масса покрытия АЗП на пленке, г/м ²	–	2,55
Свободная поверхностная энергия, мН/м	48	36
Коэффициент трения (статический)	0,218	0,351
Коэффициент трения (кинетический)	0,159	0,317
Кислородопроницаемость, см ³ /м ² ×сутки	5,09	3,42
Светопропускание, %	90,1	91,4
Прозрачность, %	93,1	93,8
Замутненность, %	4,11	4,27
Усилие отслаивания скотча, Н/25мм	6,49	8,27
Эластичность покрытия при изгибе, мм	–	1
Устойчивость покрытия к действию липкой ленты, баллы	–	5

покрытия, создавая таким образом триплексные ламинаты. Среди органических покрытий наиболее подходящими являются покрытия на основе акриловых лаков, которые отличаются высокой прозрачностью, хорошей адгезией и влагостойкостью [11–13]. Такие лаки возможно наносить одновременно с основным технологическим процессом изготовления многослойной упаковки. Однако каким образом наличие лакового покрытия будет влиять на процессы перевода пленок в электрретное состояние (в частности, обработкой униполярным коронным разрядом), не исследовалось.

Поэтому изучение электрретных свойств ламинатов пленки ПЭТФ/АlO_x с защитным покрытием на основе акриловых сополимеров является актуальным не только в научном, но и в практическом плане. Это и стало целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны промышленно производимые (ЗАО «Данафлекс») пленка из полиэтилентерефталата с нанослоем оксида алюминия (ПЭТФ/АlO_x) и ПЭТФ/АlO_x с акриловым защитным покрытием (ПЭТФ/АlO_x/АЗП). Для получения акрилового

защитного покрытия (АЗП) использован лак на основе этилацетата и акриловых сополимеров, содержащих в качестве основного элементарного звена бутилметакрилат и элементарные звенья на базе гидроксиэтил-метарилата и метакриловой кислоты [14]. Структура изучаемых пленок и толщины слоев представлены на рис. 1, а свойства пленочных материалов приведены в табл. 1. Толщина напыленного в вакууме слоя АlO_x составляет 40–60 нм.

Для электрретирования пленок ПЭТФ/АlO_x и ПЭТФ/АlO_x/АЗП их обрабатывали в отрицательном коронном разряде при напряжении, подаваемом на электрод, 35 кВ в течение 30 с. Предварительно образцы выдерживались в термощкафу при 90 °С в течение 600 с (рис. 2). Электрретирование части образцов проводили со стороны полиэтилентерефталатной пленки (обозначение образцов ПЭТФ/АlO_x и ПЭТФ/АlO_x/АЗП), а другую часть – со стороны АlO_x (обозначение образцов АlO_x/ПЭТФ) или акрилового защитного покрытия (обозначение образцов АЗП/АlO_x/ПЭТФ).

Потенциал поверхности V_s , эффективную поверхностную плотность зарядов $\sigma_{эф}$ и напряженность электрического поля E пленок измеряли методом периодического экранирования приемного электрода (прибор ИПЭП-1).

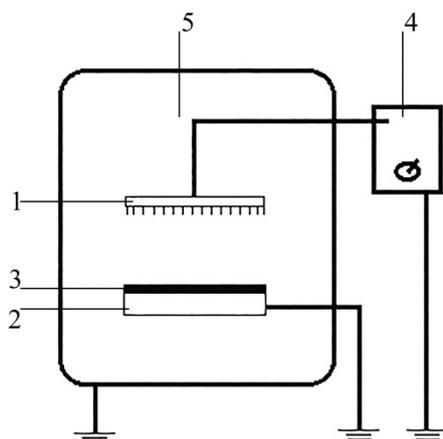


Рис. 2. Схема электретирующей установки: 1 – коронирующий электрод; 2 – заземленный электрод; 3 – образец пленки; 4 – генератор высокого напряжения; 5 – термокамера.

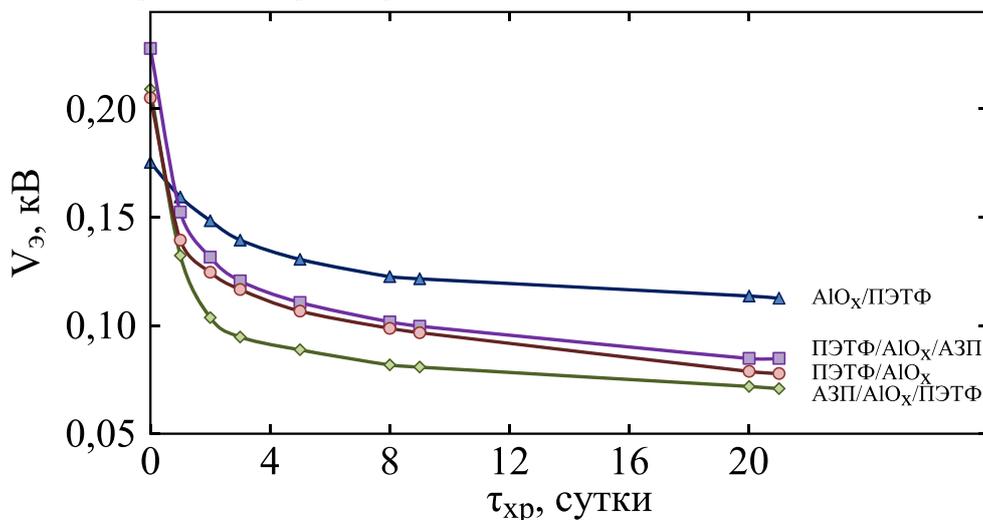


Рис. 3. Спад потенциала поверхности полимерных пленок при хранении (при обозначении образцов верхний электретируемый слой указан первым).

Таблица 2. Электретные свойства исследуемых образцов

Образец	Начальное значение			Значение на 50-е сутки		
	$V_{э}$, кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м ²	$V_{э}$, кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м ²
ПЭТФ/ AlO_x	0,205	12,11	0,106	0,071	4,64	0,038
$AlO_x/ПЭТФ$	0,175	10,82	0,100	0,108	7,29	0,061
ПЭТФ/ $AlO_x/АЗП$	0,228	14,18	0,126	0,080	4,95	0,043
АЗП/ $AlO_x/ПЭТФ$	0,209	13,04	0,115	0,066	4,49	0,034

Удаление акрилового защитного покрытия проводили с помощью растворителя (этилацетата), затем пленка просушивалась, после чего проводились измерения электретных свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После получения коронозлектретов проводили анализ значений потенциала поверхности, эффективной поверхностной плотности зарядов и напряженности электрического поля и их изменения в процессе хранения. Для всех исследуемых образцов наблюдаются аналогичные кривые спада потенциала поверхности от време-

ни хранения: в первые пять суток значение $V_{э}$ экспоненциально уменьшается, а затем стабилизируется на некотором значении (рис. 3). Та же картина наблюдается и при измерении других электретных характеристик образцов – $\sigma_{эф}$ и E (табл. 2). Величина электретных характеристик полимеров зависит от количества инжектированных носителей зарядов, проникающих внутрь материала во время поляризации в коронном разряде и закрепляющихся на энергетических ловушках различной природы. В начальный период времени кривая спада потенциала поверхности имеет крутой отрезок, обусловленный высвобождением инжектированного заряда из мелких энергетических ловушек. Затем

наступает фаза стабилизации заряда, когда значения V_s , $\sigma_{эф}$ и E короноэлектретов при хранении меняются незначительно. Величина заряда в данном случае обусловлена количеством инжектированных носителей зарядов, попавших в глубокие объемные ловушки.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

Если мы электретируем исследуемые образцы со стороны полиэтилентерефталата, то, по сути, электретируем сам ПЭТФ, учитывая, что глубина проникновения инжектированного заряда в этот полимер составляет не более 1 мкм [7, 16]. Этот полимер отличается высокими значениями и стабильностью электретных характеристик, изучению электретов на его основе посвящены многие исследования [7, 16–20]. Доказано, что электретное состояние в полиэтилентерефталате обусловлено совместным проявлением гомо- и гетерозарядов, хотя, конечно, разделение суммарного заряда электретов на гомозаряды и гетерозаряды достаточно условно. В феноменологической теории электретов заряд состоит из двух составляющих – инжектированного заряда и поляризации:

$$\sigma_{эф}(t) = \sigma_{инж}(t) - P(t).$$

Ловушками для инжектированного (гомо-) заряда могут служить кислородсодержащие группы, химические примеси, адсорбированные молекулы, граница раздела кристаллической и аморфной фаз и наличие диполей и дипольных группировок, которые могут ориентироваться во время электретирования в коронном разряде. Однако эта поляризация затруднена вследствие малой подвижности макромолекул полимера при условиях электретирования и быстро релаксирует после снятия воздействия униполярным коронным разрядом. Релаксационные дипольно-сегментальные процессы в ПЭТФ обуславливают и высвобождение части инжектированного заряда. Количество инжектированного заряда, попавшего в глубокие энергетические ловушки полиэтилентерефталата достаточно для проявления им высоких и стабильных электретных свойств (рис. 3, табл. 2).

Небольшая разница в электретных свойствах ПЭТФ/ AlO_x и ПЭТФ/ AlO_x /АЗП может быть обусловлена тем, что сформировавшаяся в процессе поляризации коронным разрядом в нижнем акриловом слое система упорядоченных диполей способствует удержанию гомозаряда (инжектированных носителей заряда) в объеме полиэтилентерефталата за счет сил кулоновского притяжения.

При электретировании пленки из полиэтилентерефталата с нанослоем из оксидов алюминия

со стороны AlO_x получаются электреты с несколько более высокими значениями потенциала поверхности, эффективной поверхностной плотности зарядов и напряженности электрического поля (рис. 3, табл. 2). Это может быть связано с присутствием границы раздела фаз ПЭТФ–оксид алюминия. Дело в том, что при поляризации неоднородных материалов в поле коронного разряда происходит захват носителей заряда на межфазных границах, что обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла–Вагнера) [7].

Иная картина наблюдается при изучении электретных свойств ПЭТФ/ AlO_x с защитным покрытием на основе акриловых сополимеров. Это вполне предсказуемо, так как низкие электретные характеристики короноэлектретов на основе полярных полимеров известны [7]. Есть даже исследования, показывающие зависимость электретируемости полимеров в коронном разряде от степени их полярности [21]. Дипольные группы биоразлагаемого полимера – АЗП способствуют захвату инжектированных носителей зарядов энергетически мелкими поверхностными ловушками, вследствие чего происходит быстрый спад зарядов короноэлектретов (рис. 3, табл. 2).

Возникает вопрос об участии полиэтилентерефталата и оксида алюминия в процессах электретирования пленки со стороны покрытия. Выяснить, находятся ли носители заряда (гетеро- или инжектированного гомозаряда) только в слое акрилового защитного покрытия, можно, следуя методике, предложенной авторами работ [6, 22] ранее. Необходимо приготовить электрет на основе пленки ПЭТФ/ AlO_x /АЗП, измерить его электретные свойства, а затем смыть верхний слой растворителем. Если после этого пленка ПЭТФ/ AlO_x будет обладать электретными свойствами, значит, некоторая доля инжектированного заряда достигла объема полиэтилентерефталата либо в объеме полимера произошло формирование гетерозаряда (в этом случае знак заряда электрета поменяется на противоположный).

Результаты опытов по изучению картины распределения заряда по толщине электрета на основе пленки АЗП/ AlO_x /ПЭТФ представлены на рис. 4.

Видно, что при удалении акрилового защитного покрытия электретные характеристики материала увеличиваются. Это говорит о том, что, во-первых, инжектированный заряд достигает слоев ПЭТФ и AlO_x и, во-вторых, в слое АЗП преобладает дипольная поляризация. Это согласуется с приведенными выше рассуждениями.

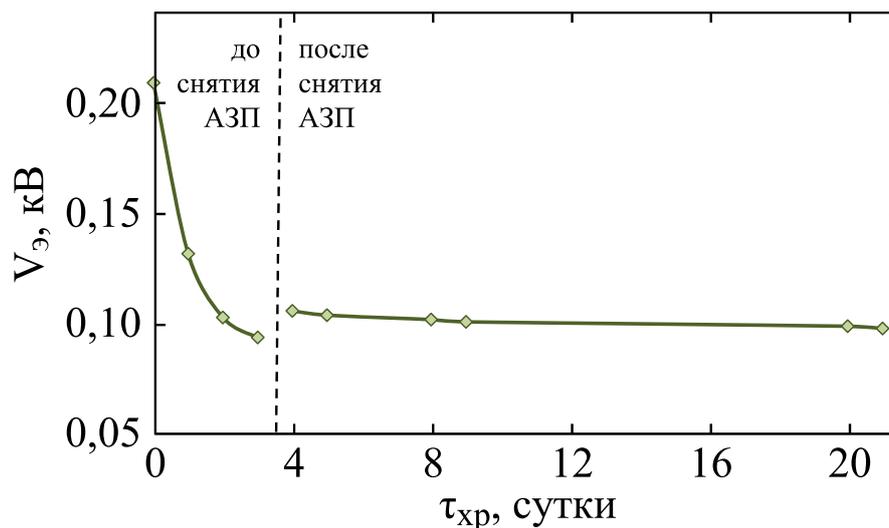


Рис. 4. Спад потенциала поверхности полимерной пленки АЗП/AlO_x/ПЭТФ до и после удаления акрилового защитного покрытия.

ВЫВОДЫ

Подытоживая приведенные результаты, можно предложить модельное представление о картине распределения гомо- и гетерозарядов в коронозлектретах на основе пленок из полиэтилентерефталата с нанослоем из оксидов алюминия и с акриловым защитным покрытием. В акриловом слое коронозлектрета преобладает дипольная поляризация вследствие ориентации кислородсодержащих группировок атомов и сегментов макромолекул, протекающая под действием коронного разряда. Безусловно, время релаксации такой поляризации мало, в первые несколько суток хранения происходит разрушение системы упорядоченных диполей.

В полиэтилентерефталатном слое преимущественно расположены инжектированные носители заряда, концентрирующиеся на границах раздела фаз ПЭТФ–оксид алюминия и аморфной и кристаллической фаз полиэтилентерефталата. Данная категория энергетических ловушек относится к глубоким уровням захвата инжектированных носителей заряда и обуславливает достаточно высокие и стабильные электретные характеристики изучаемых пленок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Plastic Packaging Materials for Food: Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation*. Piringner, O.G., Baner, A.L., Eds. New York: Wiley-VCH, 2000.
2. *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Application*. Ebnesajjad; S., Ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.
3. Breil, J., Oriented film technology. *Multilayer Flexible Packaging*. Wagner J.R. Jr., Ed. Elsevier Inc., 2016, p. 119.
4. Ando, K., Ogawa, K., Nishiura, E., Okumura, Y., et al., *Packaging material made of electret material and packaging method*. US Patent No. 5266369, issued November 30, 1993.
5. Galikhanov, M., Guzhova, A. and Borisova, A., Effect of active packaging material on milk quality, *Bulg. Chem. Commun.*, 2014, vol. 46 (Special Issue B), p. 142.
6. Galikhanov, M., Corona electrets based on filler-loaded polymers: structure, properties and applications, *IEEE TDEI*, 2022, vol. 29, no. 3. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2022.3159841>
7. Sessler, G.M. and Gerhard-Multhaupt, R., Eds. *Electrets*. Morgan Hill, CA: Laplacian Press, 1998.
8. Yovcheva, T., *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science, 2010. 60 с.
9. Galikhanov, M., Guzhova, A., Efremova, A. and Nazmieva, A., Effect of aluminum oxide coating on structural, barrier and electret properties of polyethylene terephthalate films, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2015, vol. 22, no. 3, p. 1492. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.7116342>
10. Muratov, I., Garipov, R., Efremova, A. and Khasanov, A., The effect of surface treatment of PET films on adhesive properties, *Key Eng. Mater.*, 2020, vol. 869, p. 394. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.869.394>
11. Муратов, И.И., Гарипов, Р.М., Хасанов, А.И., Загидуллин, А.И., и др., Основные принципы защиты неорганических нанопокровтий от механических разрушений при изготовлении барьерной упаковочной пленки, *Вестн. Технологич. Унив. (Казань)*, 2018, т. 21, № 5, с. 78.
12. Муратов, И.И., Гарипов, Р.М., Ефремова, А.А., Влияние акрилового защитного покрытия на основные эксплуатационные свойства многослойного ламината на основе ПЭТФ пленки

- с нанослоем оксида алюминия, *Вестн. Технологич. Унив.*, (Казань), 2021, т. 24, № 11, с. 75.
13. Muratov, I., Garipov, R. and Efremova, A., Effect of the type of adhesives on the properties of multilayer packaging material based on PET/AlOx film with acrylic coating before and after the sterilization process, *Key Eng. Mater.*, 2021, vol. 899, p. 104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.104>
 14. Муратов, И.И., Верижников, М.Л., Шагиев Л.И., Гарипов, Р.М., *Многослойный высокобарьерный полимерный материал для упаковки пищевых продуктов*. РФ пат. RU 2764617 C1, 2022. Бюл. № 2. 11 с.
 15. Муратов, И.И., Высокобарьерные упаковочные ламинаты с акриловым покрытием для защиты нанослоя оксида алюминия. Дис. На соискание ученой степени кандид. Технич. Наук. Казанский национ. Исслед. Технологич. Унив, Казань, 2022.
 16. Tai, L.S., Wong, Y.W., Poon, Y.M. and Shin, F.G., Characteristics of corona-charged PET sandwich electrets, *Mater. Sci. Forum*, 2005, vol. 480–481, p. 123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.480-481.123>
 17. Gasanov, A.Sh., Magerramov, A.M., Nuriev, M.A. and Orudzhev, I.A., Relaxation of the electret charges of PET films after the action of aerosol particles, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 343. <https://doi.org/10.3103/S1068375512040060>
 18. Rahmani, B., Doulache, N. and Wafik Khemici M., Study of partial crystallization of polyethylene terephthalate (PET) by thermally stimulated currents and differential scanning calorimetry methods, *Proc. 15th Int. Symp. On Electrets*, ISE 2014. Baltimore, USA, 10–13 August 2014, p. 3.18.
 19. Rui, Kou, Ying, Zhong and Yu, Qiao, Flow electrification of a corona-charged polyethylene terephthalate film, *Langmuir*, 2020, vol. 36, no. 32, p. 9571. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01596>
 20. Galikhanov E.M., Lyakhovich A.M. and Luchkin A.G., Study of corona discharge treated poly(ethylene terephthalate) films by atomic force microscopy, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, т. 1588(1), с. 012014. doi: 10.1088/1742-6596/1588/1/012014
 21. Галиханов, М.Ф., Бударина, Л.А., Коронозэлектреты на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом, *Пласт, массы*, 2002, № 1, с. 40.
 22. Галиханов, М.Ф., Желтухина, Е.А., Фирсова, Е.А., Распределение заряда в коронозэлектрете на основе бутадиенового каучука, *ЭОМ*, 2014, т. 50, № 4, с. 94.

Summary

This paper describes the study of corona electrets made of a polyethylene terephthalate (PET) laminate film with an aluminum oxide nanolayer with a protective coating based on acrylic copolymers. Those films showed rather high and stable electret properties. At this, dipole polarization prevailed at the acrylic layer due to the orientation of oxygen-containing groups of atoms and macromolecular segments under the corona discharge, while injected charge carriers were located predominantly in polyethylene terephthalate layer at interfaces of both PET-aluminum oxide and amorphous-crystalline regions of the polymer.

Keywords: corona electret, polyethyleneterephthalate, aluminum oxide