

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.078.2:656.2

Е. В. ЛАШКИНА, ассистент, А. С. НЕБЕРОВ, доктор технических наук, О. А. ЕРМОЛОВИЧ, кандидат технических наук, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ**

С целью оптимизации рецептуры инсектицидных полимерных пленок по ряду физико-механических показателей и достижения высокой степени инсектицидного действия проведены исследования термодинамической и технологической совместимости двухкомпонентных систем: «пластификатор-инсектицид». Диоктилфталат в смеси с инсектицидом может выступать в качестве пластификатора и совместителя с полиэтиленом. Анализ санитарно-химических исследований экструзионных упаковочных материалов на основе полиэтилена высокого давления, содержащих в своем составе наполнители органической природы (пиретроиды), позволил определить оптимальные варианты сочетания компонентов в образцах, контактирующих с изделиями, обеспечивающих их безопасность от воздействия биоагентов на железнодорожном транспорте.

Проблема защиты материалов от биоповреждений, вызываемых насекомыми-вредителями на железнодорожном транспорте, всегда была объектом внимания. Доставляемый насекомыми (например, молью) вред заключается не только в уничтожении и порче материала, но и в его загрязнении сброшенными при линьке шкурками, паутиными гнездами и т. д. В отличие от многих вредителей моль способна к массовому и круглогодичному размножению.

В последнее время ведутся разработки по созданию полимерных композиционных материалов (ПКМ) для упаковки одеял на складских помещениях на основе недорогих крупнотоннажных полимеров, в частности на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с модифицирующими наполнителями из перметрина, циперметрина, бета-циперметрина (Кинмикс). Инсектициды из класса пиретроидов являются одним из наиболее распространенных, доступных и экологически безвредных, производятся в основном в США, России, Беларуси. Расширение выпуска инсектицидных составов впоследствии позволит освоить номенклатуру новых композиционных материалов, обладающих инсектицидными свойствами.

Композиционные материалы, содержащие различные добавки, являются гетерофазными системами, свойства которых определяются характеристиками и содержанием полимера, наполнителя, а также характером сил взаимодействия на границе раздела фаз полимер – наполнитель. Исследования деформационно-прочностных свойств ПКМ, взаимодействия инсектицида с полимерной матрицей позволяют получить новые данные, анализ которых даст возможность определить эффективность наполнителя, а также область применения ПКМ.

Цель работы – создание новых композиционных материалов на основе ПЭВД с использованием системы пластификатор-инсектицид, позволяющих снизить экономические затраты на закупку

и починку постельных принадлежностей для железнодорожного транспорта.

Исследования проводились на модельных образцах, полученных на основе ПЭВД марки 16803-070, модифицированных антимолевыми добавками из класса пиретроидов: перметрин, циперметрин (производства фирмы ICI США). Критериями выбора добавок являлись высокая эффективность инсектицидного действия, низкая токсичность для теплокровных, устойчивость к воздействию атмосферных факторов, технологическая совместимость с ПЭВД и пластификатором, термостойкость в условиях совместной с полимером экструзионной переработки.

Перметрин – маслянистая жидкость со слабым запахом, иногда частично кристаллизующаяся при комнатной температуре. Циперметрин – вязкая желтоватая жидкость со слабым запахом. В качестве носителей инсектицида в антимолевыми пленках были изучены пластификаторы полимеров – диоктилфталат (ДОФ, ТУ 6-09-08-1504-83), вазелиновое масло (ГОСТ 3164), глицерин (ГОСТ 6259), этиленгликоль (ГОСТ 10136).

Экспериментальные пленочные образцы композиций на основе ПЭВД с инсектицидными модификаторами изготавливали методом «горячего прессования» на гидравлическом прессе ПГПР с электрообогреваемыми плитами. Инсектицид вводили непосредственно в перерабатываемую полимерную композицию на стадии формирования с помощью специально разработанных технологических приемов. Пленки формировали при температуре 190–200 °С и давлении 5 МПа.

Деформационно-прочностные параметры ПКМ определяли по ГОСТ 14236 с помощью разрывной машины Instron (США) при скорости растяжения образцов 50 мм/мин и температуре 25 °С. Образцы перед проведением испытаний выдерживали в течение 24 ч в эксикаторе с силикагелем. Прочность сварных швов пленочных материалов

определяли в соответствии с ГОСТ 12302. Швы формировали методом непрерывной контактно-тепловой сварки на установке АПН 17.004 М1 производства РНКУП «Техноприбор» (г. Гомель).

Совместимость пластификаторов и насыщенных растворов инсектицида в пластификаторе с ПЭВД оценивали по стабильности физико-химической структуры пленок во времени, т. е. по наличию или отсутствию синерезиса (самопроизвольного образования на поверхности пленок капель или налета жидкости). Как известно, выделение пластификатора является одним из существенных недостатков пластифицированных пластмасс. Однако синерезис имеет положительное значение, если пластификатор исполняет роль носителя активной добавки и транспортирует ее к поверхности защищаемой пленкой продукции. Анализ термодинамической совместимости системы пластификатор-инсектицид (перметрин) показал ее зависимость от природы пластификатора, температуры и незначительно – от соотношения компонентов [1].

При $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается частичная совместимость компонентов только для составов ДОФ – циперметрин и ДОФ – перметрин. Повышение t смеси до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает растворение перметрина и циперметрина в вазелиновом масле, ДОФ. Смеси глицерин – перметрин, диэтиленгликоль – перметрин представляют собой эмульсии даже при температуре $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ и поэтому не могут быть использованы в качестве носителей инсектицидов в пленках.

С целью оптимизации рецептуры инсектицидных ПКМ были проведены расчеты совместимости компонентов этих смесей по параметрам растворимости с использованием констант молекулярного притяжения (В. Ван Кривелен) вещества.

Константы молекулярного притяжения можно оценить по структурной формуле и плотности вещества. Они аддитивны и связаны с параметром растворимости δ уравнением

$$\delta = \sum_i F_i \cdot \rho / \text{ММ},$$

где $\sum_i F_i$ – константа молекулярного притяжения при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; ρ – плотность вещества, ММ – молекулярная масса.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики репеллетных ПКМ

Состав материала	Прочность при растяжении p , МПа		Относительное удлинение при разрыве ϵ , %		Прочность сварного шва, Н/см
	Вдоль	Поперек	Вдоль	Поперек	
ПЭВД, ДОФ, перметрин	13,33	9,72	9,33	990	8,2
ПЭВД, ДОФ, циперметрин	10,66	9,33	466	867	9,8
ПЭВД, ДОФ, перметрин, циперметрин	12,45	10,88	520	887	7,5

Оценку влагозащитных свойств упаковочных пленок проводили гравиметрическим методом в

Близкие значения параметров растворимости диоктилфталата (18,6 МПа), перметрина (18,9 МПа), циперметрина (22,4 МПа) свидетельствуют о совместимости этих компонентов. Рассчитанные значения параметров растворимости исследуемых компонентов близки к параметру ПЭВД (17,1 МПа), что позволяет рассчитывать на их хорошую совместимость. Дополнительными критериями выбора в качестве пластификатора ДОФ являлись его нетоксичность, относительно высокая термостойкость $t_{\text{кип}} = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t_{\text{кип}}$ этиленгликоля – $197,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), приемлемая технологическая совместимость с ПЭВД.

В соответствии с вышеизложенными критериями наиболее подходящим носителем инсектицидов в пленке был выбран ДОФ. Смеси ДОФ – инсектицид химически стабильны при температурах совместной переработки с расплавом ПЭВД. По данным дериватографического анализа температуры начала термодеструкции смесей выше $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, ДОФ проявляет собственные слабые инсектицидные свойства. Состав ПКМ оптимизировали по концентрациям активных добавок, минимизируя выделение модифицирующей жидкости на поверхности пленок, оказывающей неблагоприятное воздействие на их эксплуатационные свойства. Скорость синерезиса возрастает с увеличением концентрации жидкой фазы в полимерной композиции. При этом значительно снижаются прочностные характеристики пленок, выходя за пределы требований стандартов, предъявляемых к материалам, увеличивается их стоимость и снижается конкурентоспособность [2].

На основании экспериментальных данных оптимальным является следующее соотношение компонентов: ПЭВД – 96,7 % и пластификатор-инсектицид – 3,3 % мас.

В таблице 1 представлены показатели разрушающего напряжения при растяжении (p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) пленок, полученных из смесей состава ПЭВД – ДОФ – инсектицид.

воде при $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч. Полученные результаты свидетельствуют о высокой плотности упа-

ковки макромолекул в наполненных термопластичных полимерах.

Анализ экспериментальных кинетических зависимостей водопоглощения (при комнатной температуре) пленочных инсектицидных ПКМ на основе ПЭВД показал, что значения параметра водопоглощения находятся в пределах равных значениям исходного ПЭВД (1,0–1,5 %). Следовательно, введение в полимерную матрицу инсектицидных добавок, по-видимому, не оказывает существенного влияния на структуру ПЭВД [3].

Полученные образцы инсектицидных полиэтиленовых пленок подвергли одометрическим исследованиям по пятибалльной шкале Р. Райта, пред-

ставленной в таблице 2. Испытания проводили в ИММС НАН Беларуси (г. Гомель).

Целью одометрических исследований являлось определение наличия, интенсивности и характера запаха воздуха, создаваемого химическими веществами, выделяющимися из изучаемых полимерных образцов пленок, предназначенных для борьбы с вредителями овощных и плодовых культур, а также против сосущих и грызущих вредителей.

Интенсивность запаха ПКМ, предназначенного для применения, хранения и продажи, согласно гигиеническому нормативу здравоохранения РБ не должна превышать 2 баллов.

Таблица 2 – Оценка силы запаха по шкале Р. Райта

Количественная оценка в баллах	Описание запаха
0	Отсутствует; не отмечается ни одним из наблюдаемых
1	Едва заметный; обнаруживается наиболее чувствительными лицами
2	Слабый; не привлекает внимания, но отмечается, если наблюдаемые нацелены на его обнаружение
3	Отчетливый; легко ощутимый, если даже внимание наблюдаемых не обращено на него
4	Сильный; обращает на себя внимание
5	Невыносимый; исключающий возможность длительного пребывания в помещении

По результатам проведенных исследований установлено, что изучаемые образцы пленок не имеют постороннего запаха (0 баллов) и согласно гигиеническому нормативу здравоохранения № 0115 / 5724 ГУ Республиканского научно-практического центра гигиены и эпидемиологии могут быть применены в качестве упаковочных материалов.

Токсикологические аппликации водных вытяжек из инсектицидных пленок проводили в Республиканском научно-практическом центре гигиены и эпидемиологии. Соотношение площади образцов к объему модельной среды – 1 см²/2 см³, температурный режим – 40 °С, экспозиция – 3 часа). При действии водных вытяжек на выстриженные участки кожи спины белых крыс ($S = 16 \text{ см}^2$) не вызывали у животных внешних признаков интоксикации и раздражения кожных покровов. Весь период наблюдений поведение подопытных животных не отличалось от контрольных.

Выводы. Результаты проведенных исследований показали, что введение в полимерную композицию инсектицидных добавок позволяет создать новые функциональные материалы, пригодные для

использования на железнодорожном транспорте, в целях защиты от биоповреждений. Установлено, что оптимальные инсектицидные полимерные пленки с наиболее эффективными эксплуатационными свойствами могут быть получены на основе ПЭВД при содержании смеси ДОФ – инсектицид в количестве 3,3 %.

Полиэтиленовые инсектицидные пленки с перметрином и циперметрином соответствуют органолептическим показателям и могут быть рекомендованы для упаковки одеял и длительного хранения на железнодорожном транспорте.

Список литературы

- 1 Папков, С. П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель / С. П. Папков. – М. : Химия, 1981. – 272 с.
- 2 Материаловедение: учебник / В. А. Струк [и др.]. – Мн. : ИВЦ Минфина, 2008. – 520 с.
- 3 Материаловедение и технология конструкционных материалов для железнодорожной техники / Н. Н. Воронин [и др.] ; под ред. Н. Н. Воронина. – М. : Маршрут, 2004. – 246 с.

Получено 10.03.2010

E. V. Lashkina, A. S. Neverov, O. A. Ermolovich. Application of polymeric composite materials on the railway transportation.

For the purpose of compounding optimisation insecticide polymeric films on a number of physic-mechanical indicators and achievements of high degree insecticidal actions are carried out researches of thermodynamic and technological compatibility of two-componental systems: "softener-insecticide". Dioctylphthalate in a mix with insecticide can represent itself as some softener and the part-time worker with polyethylene. The analysis of sanitary-chemical researches extruded packing materials on the basis of polyethylene of the high pressure, containing in the organic nature (pyrethroids), has allowed to define optimum variants of a combination of components in the samples contacting to products, providing their safety from influence of bioagents on a railway transportation.