

## НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.026-416:632.951

Е. В. ЛАШКИНА, аспирант, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

### КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ И ПАРОПРОНИЦАЕМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Изучена кинетика испарения и паропроницаемость инсектицидных композиционных материалов. Показано, что введение в полимерную композицию инсектицидных добавок является эффективным способом модифицирования, позволяющим создавать новые функциональные материалы для борьбы с насекомыми-вредителями. Инсектицидные пленочные материалы могут быть получены стандартными методами переработки полимеров.

**П**отребность в создании полимерных композиционных материалов с высоким комплексом защитных свойств в различных отраслях промышленности и на транспорте непрерывно возрастает. Новые активные материалы наиболее эффективно и экономически выгодно обеспечивают защиту кератинсодержащей продукции от неблагоприятных воздействий окружающей среды и механических повреждений, а также предотвращают порчу плесенью и биоагентами (молю, кожедами, пухоедами и т. п.).

Методология получения многофункциональных полимерных материалов состоит в их активации – включении в состав композита химических активных реагентов инсектицидного ряда. Основанием для выбора данных наполнителей послужило то, что вводимые в состав разрабатываемых композиционных полимерных материалов инсектициды, находясь в малых концентрациях, способны оказывать губительное воздействие на вредных биоагентов, при этом не оказывая значительного влияния на эксплуатационные характеристики материала.

Одним из важнейших показателей, определяющих эксплуатационную пригодность инсектицидных пленочных материалов, служит их высокая устойчивость к проникновению паров воды (низкая паропроницаемость) [1]. Инсектициды, вводимые в полимерную матрицу, способствуют изменению (чаще всего снижению) ее проницаемости и, следовательно, наполнение можно рассматривать как один из способов уменьшения проницаемости полимерных материалов.

Сочетание наполнения и пластификации позволяет осуществлять регулирование прочности полимерных материалов [2]. Способом оценки совместимости полимерной матрицы с модифицирующими добавками (жидкофазными наполнителями) является исследование их самопроизвольного выделения из композиций вследствие релаксации усадочных напряжений и уменьшения объема полимерной матрицы – синерезиса, который может происходить в процессе формирования изделий из пластифицированного полимера, а также в готовых сформированных образцах [2, 3]. Данное явление свидетельствует о протекании в материале физико-химических процессов, обусловленных неравновесностью системы «полимер – модификатор», и может служить основой ряда технических решений при создании активных полимерных материалов.

В данной статье проведена оценка влияния наполнителей на паропроницаемость пленок на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 16803–070, ГОСТ 16337–77 и самопроизвольное отделение жидкой фазы в системе «полимер – модификатор». В качестве модифицирующих активных реагентов были выбраны:

а) пластификатор – диоктилфталат (ДОФ, ГОСТ 8728), обладающий слабым инсектицидным действием;

б) инсектициды классов:

1) синтетические пиретроиды – высокоэффективные современные препараты, производные природного вещества пиретрума:

– перметрин – (2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты 3-феноксипензиловый эфир ( $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$ ) – маслянистая жидкость желто-коричневого цвета со слабым запахом, иногда частично кристаллизующаяся при комнатной температуре. Температура кипения 200 °С при 1,3 МПа, растворимость в воде (30 °С) 0,2 мг/л. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Стабилен при нагревании. Оптимальная стабильность при pH 4;

– циперметрин –  $\alpha$ -циано-3-феноксипензил (2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат ( $C_{22}H_{19}Cl_2O_3$ ) – вязкая желтоватая жидкость со слабым запахом. Температура кипения около 200 °С. Давление пара (20 °С)  $1,42 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст. Растворимость в воде 0,01 мг/л, быстро гидролизует в щелочной, более устойчив в кислой среде. Оптимум устойчивости при pH 4;

– бета-циперметрин – кинмикс –  $\alpha$ -циано-3-феноксипензол-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат ( $C_{22}H_{19}Cl_2O_3$ ). Препарат выпускается в виде концентрата эмульсии желтоватого цвета, температура кипения 286 °С. Практически растворим в воде, хорошо растворяется в органических растворителях, стабилен в нейтральной и кислой, разлагается в щелочной среде ( $T > 170$  °С). Инсектицид широкого спектра активности, быстрого контактного и кишечного действия против взрослых и личиночных стадий вредителей;

2) фосфорорганические инсектоакарициды кишечного контактного действия, обладают широким спектром действия против насекомых:

– актеллик – 2-диэтиламино-6-метилпиримидин-4-ил-диметилфосфат ( $C_{11}H_{22}N_3O_3PS$ ) – концентрат эмульсии пиримифосметила желтоватого цвета, температура кипения около 150 °С;

3) неоникотиноиды на основе имидаклоприда – группа препаратов, появившаяся относительно недавно. Для них характерна высокая избирательная токсичность, обладают выраженными системными свойствами:

– искра золотая ВРК – 4,5-дигидро-N-нитро-1[(6-хлор-3-пиридил) метил] имидазолидин-2-иленамин ( $C_9H_{10}Cl_5NO_2$ ). Выпускается в виде эмульсии желтовато-коричневого цвета, температура кипения 230 °С. Растворимость (20 °С) в воде 0,51 г/л, в н-гексане < 0,1 г/л.

Приведенные инсектициды обладают высокой активностью по отношению к биоагентам, продолжительным защитным действием при низких нормах расхода до 5 %, эксплуатационными характеристиками ( $T_{разл} = 180...230$  °С,  $T_{кип} = 120...286$  °С), удовлетворяющими технологии переработки полимерной матрицы, экологической безопасностью по отношению к окружающей среде (III, IV классы опасности).

Влияние пластификатора на физико-механические характеристики полимерных композиций определяется его природой и совместимостью с полимером. В результате пластификации возрастает способность к большим высокоэластическим деформациям. В то же время при введении пластификатора уменьшается модуль упругости и прочность полимеров. Однако изменение механических свойств не является монотонным, и, вероятно, определяется изменениями в структуре материала, происходящими при введении пластификатора. Стабилизация прочности пластифицированных материалов обусловлена выделением жидкости в качестве самостоятельной фазы. Одновременно уменьшается концентрация пластификатора в составе полимерной матрицы, что приводит к упрочнению последней, компенсируя снижение прочности от пластификации.

Экспериментальные образцы пленочных инсектицидных материалов формовали при температуре 130 °С и давлении 50 МПа. Инсектицид вводили непосредственно в перерабатываемую полимерную композицию на стадии формования. При этом процентное содержание компонентов составило: ПЭВД – 96,7 %, пластификатор ДОФ – 2,2 %, инсектицид – 1,1 %.

Паропроницаемость инсектицидных полимерных пленочных образцов оценивали гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.507. В пакеты, изготовленные из исследуемых инсектицидных пленок, помещали обезвоженный силикогель, герметично сваривали и экспонировали в течение 8 суток в эксикаторе при температуре  $T = 298$  К и влажности воздуха  $98 \pm 2$  %. Паропроницаемость  $Q_{H_2O}$ , г/(м<sup>2</sup>·сут),

$$Q_{H_2O} = \frac{2,4 \cdot 10^7 (m_2 - m_1)}{S\tau},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса пакета с влагопоглотителем, до и после испытаний соответственно, г;  $S$  – площадь поверхности пакета, мм<sup>2</sup>;  $\tau$  – продолжительность испытаний, ч.

Наполненные полимерные материалы представляют собой макроскопические неоднородные системы, содержащие диспергированные вещества, распределенные в непрерывной фазе – полимере, поэтому введение в полимерную матрицу наполнителей существенно влияет на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов [4].

На рисунке 1 приведены значения паропроницаемости композиционных полимерных пленок с различным инсектицидным наполнителем.

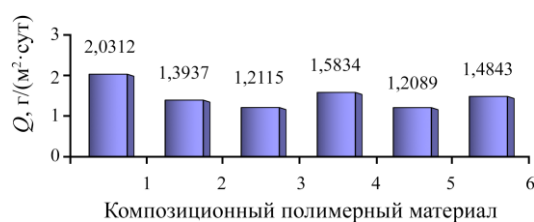


Рисунок 1 – Паропроницаемость композиционных полимерных пленочных материалов:

1 – ПЭВД; 2 – ПЭВД/ДОФ/Перметрин;  
3 – ПЭВД/ДОФ/Циперметрин; 4 – ПЭВД/ДОФ/Актеллик;  
5 – ПЭВД/ДОФ/Кинмикс; 6 – ПЭВД/ДОФ/Искра

При растворении паров воды в ПЭВД наблюдается равномерное распределение молекул растворителя среди цепных молекул полимера, в результате чего происходит уменьшение межмолекулярного взаимодействия и повышение набора конформаций цепных молекул, что способствует быстрому возрастанию коэффициента проницаемости и диффузии паров в полимере.

Из рисунка 1 видно, что введение наполнителей в матрицу способствует снижению паропроницаемости инсектицидных пленок, что связано с молекулярной структурой инсектицидов и физико-химическими связями внутри композита.

Уменьшение паропроницаемости полимерных пленок при введении активных наполнителей может быть объяснено следующими факторами:

– сорбция молекул полимера на поверхности активного наполнителя способствует понижению числа возможных конформаций молекул, что приводит к уменьшению гибкости цепных молекул полимера и, соответственно, к снижению скорости переноса молекул пара. В этом отношении частицы наполнителя ведут себя аналогично узлам пространственно структурированного полимера, уменьшая вероятность образования «дырок»;

– частицы активного наполнителя при формировании пленок ориентируются своими плоскостями преимущественно в плоскости пленки, и, тем самым, удлиняют путь прохождения молекул пара при диффузии сквозь толщину материала за счет вынужденного огибания частиц наполнителя.

Синерезис инсектицидных полимерных пленок изучали гравиметрическим методом. Исследовали пленочные образцы размером 4×4 см, взвешивая их на аналитических весах в течение 60 суток. В таблице 1 приведены значения синерезиса композиционной полиэтиленовой пленки на основе ПЭВД/ДОФ/инсектицид.

Синерезис является следствием протекающих в материале физико-химических процессов, обусловленных термодинамической неравновесностью системы «полимер – модификатор». Введение в экструзируемую смесь пластификатора позволяет интенсифицировать процесс выделения инсектицида из пленки. Инсектицид мигрирует вместе с ДОФ на поверхность пленки по механизму синерезиса, что облегчает последующий процесс переноса инсектицида к поверхности защищаемого изделия [5].

Таблица 1 – Динамика синерезиса композиционной полимерной пленки состава ПЭВД/ДОФ/инсектицид

Полимерная композиция	Масса отделяемой жидкой фазы, масс. %		
	10 сут	30 сут	60 сут
ПЭВД/ДОФ/Перметрин	1,4816	1,6842	1,7775
ПЭВД/ДОФ/Циперметрин	1,6773	1,8470	2,0294
ПЭВД/ДОФ/Актеллик	1,3385	1,7573	2,0008
ПЭВД/ДОФ/Кинмикс	1,2678	1,5464	1,6951
ПЭВД/ДОФ/Искра	1,5817	1,7044	2,0192

Синерезис является сложным процессом, включающим выпотевание жидкости и испарение легколетучих компонентов.

Из таблицы 1 видно, что максимальное выделение жидкой фазы достигается на 10-е сутки с момента формирования полимерного композита и составляет ~1,5 масс. %. Через 30 суток происходит незначительное изменение выделения модификатора (~1,7 масс. %), а к 60 суткам интенсивность выделения жидкой фазы заметно уменьшается и составляет ~ 2 масс. %.

Установлено, что примерно около 2 масс. % модифицирующей инсектицидной жидкости частично расходуется при формовании образцов, а около 1 масс. % остается в полимерной матрице, что позволяет судить о возможности физико-химических реакций, протекающих при формовании композита, образованием сшитой сетки композита, которая препятствует дальнейшему синерезису модифицирующей жидкости.

При небольших концентрациях модифицирующей жидкости в композиционном материале не наблюдается существенных изменений в прочностных свойствах инсектицидных пленок, а пролонгированный синерезис положительно сказывается на расширении области применения разработанных материалов [6, 7].

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Полимерные композиционные пленки на основе ПЭВД и модифицирующих реагентов на основе инсектицидов обладают низкой паропроницаемостью. Введение модифицирующих добавок способствует возникновению абсорбционной связи между полимером и наполнителем с последующим развитием пространственной структуры, а диффузия инсектицидов обеспечивает пролонгированный синерезис и придает функциональную активность материалу.

Получено 26.04.2012

**E. V. Lashkina.** Kinetics of evaporation and water vapor permeability modified polymer films.

The kinetics of evaporation and water vapor permeability of insecticidal composite materials. It is shown that the introduction of polymer additives insecticidal composition is an effective way of modification, allowing you to create new functional materials for control of insect pests. Insecticidal film materials can be obtained by standard methods of polymer processing.

Введение защитных модифицирующих реагентов в матрицу ПЭВД позволяет создать новые инсектицидные упаковочные пленки для хранения и транспортировки изделий легкой промышленности. Разработанные полимерные композиционные материалы могут успешно применяться в различных отраслях промышленности и на транспорте.

#### Список литературы

- 1 Рейтлингер, С. А. Проницаемость полимерных материалов / С. А. Рейтлингер. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
- 2 Гольдаде, В. А. Низкомодульные композиционные материалы на основе термопластов / В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук. – Минск : Наука и техника, 1984. – 232 с.
- 3 Пинчук, Л. С. Ингибированные пластики / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде, А. В. Макаревич. – Гомель : ИММС НАНБ, 2004. – 492 с.
- 4 Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств инсектицидных композиционных материалов / Е. В. Лашкина [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – № 3. – С. 74–78.
- 5 Лашкина, Е. В. Исследование совместимости модифицирующих инсектицидных добавок и пластификатора в полимерной композиции / Е. В. Лашкина // Композитные материалы. – 2011. – № 2. – С. 62–64.
- 6 Лашкина, Е. В. Исследование физико-механических свойств инсектицидных полимерных материалов / Е. В. Лашкина, О. А. Ермолович // Прочность и разрушение материалов и конструкций : материалы VI Междунар. науч. конф. – 20–22 октября 2010 г. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2010. – С. 303–305.
- 7 Пинчук, Л. С. Герметизирующие полимерные материалы / Л. С. Пинчук, А. С. Неверов. – Москва : Машиностроение, 1995. – 160 с.