

УДК 678.7-1.001.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНСЕКТИЦИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С БИОЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ****Е.В. ЛАШКИНА***(Белорусский государственный университет транспорта, Гомель)*

*Разработаны и изготовлены многофункциональные пленочные материалы на основе полиэтилена высокого давления путем модифицирования полимерной матрицы химически активными реагентами (инсектицидами из классов синтетических пиретроидов, фосфорорганических соединений, неоникотиноидов, частицами карбоната кальция и УФ-стабилизатором Tinuvin 783), оптимизированные по рецептурным, структурным, физическим и физико-химическим параметрам и биоактивности. Установлено, что молекулы инсектицида, иммобилизованные в рыхлой структуре частиц карбоната кальция, сохраняют свою подвижность и способность к испарению, обеспечивая пролонгированное действие пленки. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что в инсектицидных полимерных пленках имеет место образование эфирной связи между молекулами компонентов.*

**Ключевые слова:** *инсектициды, полимерные композиционные материалы, стерически затрудненные амины, инсектицидная активность, кератинсодержащие изделия.*

**Введение.** В настоящее время приоритетным направлением фундаментальных и прикладных научных исследований в области материаловедения является разработка новых многофункциональных полимерных материалов на основе химических средств, сочетающих в себе уникальные физико-механические свойства и функциональную активность, обеспечивающую экономически целесообразное и высокоэффективное использование.

Актуальным является получение активных (многофункциональных) инсектицидных полимерных пленочных материалов, сочетающих в себе уникальные физико-механические свойства, характерные для полимеров, и функциональную активность вводимых модификаторов, которая существенно расширяет технические возможности применения материалов. Введение функциональных добавок в полимерную матрицу позволяет создать новые материалы с особыми свойствами [1; 2] (высокая прочность, бактерицидность, фунгицидность, инсектицидность, стойкость к термоокислительной деструкции и действию УФ-облучения и т.д.), что обеспечивает их высокоэффективное использование в различных отраслях промышленности.

Одной из современных тенденций в области разработки способов защиты лесных, сельскохозяйственных угодий и декоративных насаждений в городах от насекомых-фитофагов, а также сырья и промышленных товаров от биоповреждений является их упаковка и/или укутывание с помощью многофункциональных полимерных пленок.

Упаковка должна обеспечивать барьерную защиту товаров от неблагоприятного воздействия окружающей среды и механических повреждений, а также предотвращать порчу товаров плесенью и насекомыми-кератофагами.

Способ защиты товарной продукции от насекомых-кератофагов (моль, кожееды, пухоеды и т.д.) – модифицирование бумажных носителей раствором инсектицида (бумажные мешки погружают в раствор инсектицида) [3] – предполагает использование в качестве основного упаковочного материала бумагу, которая характеризуется низкими прочностью и влагостойкостью и требует дополнительного укомплектования упаковок фольгами или полимерными пленками. Известна инсектицидная композиция с замедленным высвобождением активного вещества [4], содержащая летучий пиретроидный инсектицид, смешанный с раствором полимера.

Необходимость создания в стране производства многофункциональной упаковочной инсектицидной полимерной пленки обусловлена отсутствием аналогичных отечественных материалов и возросшей потребностью в них промышленных предприятий, выпускающих непродовольственные товары (шерстяные ткани, одежду, пушно-меховые полуфабрикаты и изделия, утепления для обуви, мебели и т.п.), для решения проблемы защиты сырья от биоповреждений.

Огромный опыт применения инсектицидов накоплен в сельском хозяйстве. Самодиспергирующийся инсектицидный и инсектоакарицидный препарат [5] представляет собой суспензию, содержащую синтетический пиретроид – стабилизатор, поверхностно-активное и клеящее вещество.

Совершенствование системы защиты насаждений от энтомофитов на основе применения высокоэффективных методов, средств и технологий положительно скажется на экологическом и ресурсном потенциале сельскохозяйственных угодий и лесов и будет способствовать сохранению природного комплекса и улучшению экологической обстановки в Республике Беларусь.

Современные инсектициды принадлежат к достаточно разнообразным классам химических веществ. Это инсектициды на основе неоникотиноидов, синтетических пиретроидов, фосфорорганических соединений, обладающие высокой инсектицидной активностью, продолжительным защитным действием при низких нормах

расхода (1–5%), эксплуатационными характеристиками ( $T_{разл.} = 180–230$  °С,  $T_{кит.} = 120–86$  °С), удовлетворяющими температуре переработки полимерной матрицы, экологической безопасностью по отношению к окружающей среде [6].

В процессе переработки, при хранении и эксплуатации инсектицидные полимерные пленки подвергаются старению, что приводит к значительному изменению их свойств, поэтому большое значение приобретает проблема стабилизации этого процесса.

Высокоэффективным классом стабилизаторов, повышающих стойкость полиэтиленового связующего к термоокислительной деструкции и действию УФ-облучения, являются стерически (пространственно) затрудненные амины (ПЗА) [7].

Перспективным компонентом для равномерного распределения малых количеств инсектицида и стабилизатора в перерабатываемой композиции и устранения слипания готовой к эксплуатации пленки является порошок карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) с размером частиц менее 500 нм.

*Цель работы* – изучение влияния функциональных наполнителей на физико-химические и эксплуатационные свойства инсектицидной полимерной пленки.

**Материалы, методы исследования и изготовление экспериментальных образцов.** Объектом исследования служили полимерные пленочные образцы инсектицидных полимерных составов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 16803-070 (ГОСТ 16337-77).

Потенциально активными компонентами в полимерных пленочных наноккомпозитах выступали инсектициды различного спектра действия, разрешенные к применению на территории Республики Беларусь и стран СНГ. Их основные характеристики представлены в таблице 1.

В полимерных композициях использовали свето- и термостабилизатор из класса пространственно-затрудненных аминов (белый порошок с желтоватым оттенком) – бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (Tinuvin 783) (CIBA, Швейцария), представляющий собой синергичную смесь олигомерных напряженных аминных стабилизаторов (HALS) Tinuvin 622 и Chimassorb 944 (1:1), обладающий высокой устойчивостью к экстракции, низкой летучестью и повышающий стойкость полиэтиленового связующего к термоокислительной деструкции [8].

Таблица 1. – Основные характеристики используемых инсектицидов

Класс инсектицида	Действующее вещество	Название (торговая марка), брутто-формула	Химическая формула	ТУ	Номер гос. рег.
Синтетические пиретроиды	Перметрин (П)	«Искра», КЭ (IRS)-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты 3-феноксibenзиловый эфир	$(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3)$	113-04-331-91	01-0019
	Циперметрин (ЦП)	«Шарпей», МЭ (IRS)-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты (RS)-3-фенокси- $\alpha$ -циано-бензиловый эфир	$(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3)$	2387-015-45418518-99	01-0099
	$\beta$ -циперметрин ( $\beta$ -ЦП)	«Кинмикс», КЭ $\alpha$ -циано-3-феноксibenзол-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат	$(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3)$	2441-061-48811647-2006	01-0025
Фосфорорганический инсектицид	Пиримифосметил (ПМ)	«Актеллик», КЭ 2-диэтиламино-6-метилпиримидин-4-ил диметилфосфат	$(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS})$	2387-007-00494172-97	01-0027
Неоникотиноид	Имидаклоприд (ИМ)	«Искра Золотая», ВРК 4,5-дигидро-N-нитро-1-[(6-хлор-3-пиридил)метил]имидазолидин-2-иленамин	$(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{NO}_2)$	2387-087-42315284-04	01-0110

Tinuvin 783 термодинамически совместим с ПЭВД (интервал температур плавления 5–140 °С, точка вспышки 192 °С, плотность 514 г/л), что обуславливает технологичность процесса получения пленки методом рукавно-пленочной экструзии.

Средством равномерного распределения целевых добавок инсектицида и стабилизатора в связующем выступил порошок карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) дисперсностью менее 500 нм (ГОСТ 17498-72).

В качестве пластификатора был выбран диоктилфталат (ДОФ) (ТУ 6-09-08-1504-83).

Композиции с содержанием модифицирующих реагентов готовили следующим образом: в порошок  $\text{CaCO}_3$  (до 6 мас. %) последовательно путем смешивания вводили инсектицид (0,5–2,5 мас. %), затем стабилизатор (0,2–1,2 мас. %); смесь пластифицировали ДОФ (2–4 мас. %), интенсифицирующим процесс выделения

инсектицида, выполняющим функцию диспергатора в процессе компаундирования минерального наполнителя и обладающим слабым репеллентным действием. Полученную массу смешивали с ПЭВД (89–93 мас. %). Пленки формовали из гранулята методом рукавной экструзии.

Технологичность процесса переработки композиций в пленку оценивали с помощью экструзионного агрегата HAAKER NEOCORD 90 по критерию минимума крутящего момента в шнеке. По соответствию этому критерию определен диапазон оптимальной дисперсности частиц  $\text{CaCO}_3$  менее 500 нм.

Деформационно-прочностные характеристики пленок (разрушающее напряжение  $\sigma$  и относительное удлинение  $\varepsilon$  при разрыве) определяли по ГОСТ 14236-81 с помощью разрывной машины Instron 5567 (США). Регистрировали изменение деформационно-прочностных характеристик в процессе старения пленок, подвергавшихся УФ облучению по 8 ч/сут в течение 3-х месяцев. Испытания проводили согласно методу, изложенному в ENISO 4892-2:2011 (Пластмасса. Методы испытаний на воздействие лабораторных источников света. Часть 2. Ксеноновые дуговые лампы).

С целью определения термической стабильности полученных композиций был проведен дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА), а затем рассчитана энергия активации термоокислительной деструкции  $E_d$ :

$$E_d = R \cdot \text{tga},$$

где  $R = 8,31 \cdot 10^3$  Дж/кмоль · град – постоянная;

$\alpha$  – угол наклона логарифмической зависимости изменения массы от температуры.

Исследования проводили на дериватографе Q-1500 (Венгрия) в среде воздуха при скорости нагрева 5 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленный дисперсный оксид алюминия квалификации «ч» (ТУ 6-09-426-75).

ИК-спектры образцов исследуемых материалов регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрофотометре NICOLET 5700. Идентификацию и анализ полученных спектров осуществляли с использованием имеющихся данных по ИК-спектрам полимеров, неорганических и органических соединений [9; 10].

Оптическую плотность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах определяли по формуле

$$D = \lg \frac{I}{I_0},$$

где  $D$  – оптическая плотность полосы поглощения;

$I$  – интенсивность пропущенного (поглощенного) излучения на исследуемой частоте;

$I_0$  – интенсивность падающего излучения (фон).

Интенсивности полос, необходимые для расчета  $D$ , определяли по методу базовой линии [11].

Инсектицидное действие пленок изучали относительно личинок комнатных мух (*Musca domestica*). Личинки (по 50 особей) помещали в бюксы на образцы исследуемых пленок. Спустя 5 ч регистрировали число ( $m$ ) погибших личинок.

В таблице 2 приведены составы пленок и значения регистрируемых параметров, являющиеся средними 7–10 идентичных измерений.

Микробиологическую активность модифицированных пленок исследовали на тест-культурах бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, выращенных из паспортизированных штаммов Института микробиологии НАН Беларуси. Культуры микроорганизмов высевали в чашки Петри с мясопептонной питательной средой. В каждую чашку помещали по 3 образца пленок одинакового инсектицидного состава. Площадь образцов 10  $\text{мм}^2$ , масса – 0,07 г. Чашки с образцами выдерживали в термостате при температуре 28  $^{\circ}\text{C}$  и влажности, близкой к 100%, в течение 7 сут. Регистрировали появление зоны задержки роста микроорганизмов.

**Результаты и их обсуждение.** Свето- и термостабилизатор Tinuvin 783 хорошо совмещается с ПЭВД. Инсектицид, растворенный в пластификаторе, практически не связывается с макромолекулами, сохраняя молекулярную подвижность и способность к испарению. Стабилизатор нейтрализует образующиеся при фотоокислении макромолекулы радикалы с образованием ингибиторов окисления. Благодаря этому еще более увеличивается подвижность молекул инсектицида в матрице ПЭВД. Это ускоряет испарение и обуславливает повышенную концентрацию паров инсектицида вблизи поверхности пленки даже при его малом содержании в составе композиции. Дозированное выделение паров из свободного объема полимерной матрицы продолжается до 2–3 лет [12], пока не израсходуется весь запас инсектицида.

По данным деформационно-прочностных показателей область оптимальных концентраций  $\text{CaCO}_3$  составляет 4–5 мас. % (таблица 2). Дальнейшее увеличение содержания  $\text{CaCO}_3$  приводит к снижению этих показателей, что обусловлено уменьшением содержания ПЭВД и повышением дефектности материала, влияющей на изменение его структуры и соответственно снижение деформационных характеристик и эксплуатационных свойств.

Таблица 2. – Изменение величины деформационно-прочностных характеристик модифицированных инсектицидных пленок в процессе светового старения

№ образцов	Компоненты и их содержание, мас. %										Инсектицидность	Показатели свойств пленок			
	ПЭВД	СаСО <sub>3</sub>	Инсектициды				ДОФ	Tinuvin 783	m, %	Месяц					
			П	ЦП	β-ЦП	ПМ				ИМ		0	1	2	3
1	89	5	1	–	–	–	–	3	1,0	100	8,82/180	8,63/177	8,45/170	8,01/160	
2	90	5	2	–	–	–	–	2	1,0	100	9,80/170	9,52/170	9,27/165	9,15/165	
3	91	4	2	–	–	–	–	2	1,0	100	9,83/170	9,53/170	9,33/170	9,31/165	
4	92	4	1	–	–	–	–	2	1,0	100	9,84/170	9,61/170	9,39/165	9,33/160	
5	92,5	4	1	–	–	–	–	2	0,5	100	9,85/170	9,16/160	8,77/150	8,47/140	
6	92	3	2	–	–	–	–	2	1,0	88	8,88/170	8,47/160	8,03/150	7,71/130	
7	90	6	1	–	–	–	–	2	1,0	100	9,91/150	9,33/145	8,83/140	8,49/130	
8	91	4	0,5	–	–	–	–	2,5	1	73	9,82/170	9,51/170	9,43/170	9,31/165	
9	90	4	2,5	–	–	–	–	2,5	1	100	9,79/170	9,47/170	9,31/170	9,15/165	
10	91	4	2	–	–	–	–	1	1	81	9,85/165	9,72/160	9,54/155	9,32/150	
11	90	4	1	–	–	–	–	4	1	100	9,79/185	9,55/180	9,39/175	9,27/170	
12	91	4	2	–	–	–	–	2,8	0,2	100	9,83/170	8,77/165	8,32/140	8,04/130	
13	91	4	1	–	–	–	–	2,8	1,2	100	9,82/170	9,61/170	9,42/165	9,35/165	
14	91	4	–	2	–	–	–	2	1,0	100	10,31/170	10,07/170	9,91/165	9,83/160	
15	91	4	–	–	2	–	–	2	1,0	100	11,49/160	11,23/155	11,0/150	10,91/150	
16	91	4	–	–	–	2	–	2	1,0	100	10,79/180	10,59/175	10,45/170	10,21/165	
17	91	4	–	–	–	–	2	2	1,0	100	9,22/190	9,11/190	9,01/185	8,80/180	

Диапазон оптимальных концентраций ПЭВД соответствует 90–92%. При 89% (образец 1) исходная прочность пленки ниже, чем при 90% (2). Увеличение количества ПЭВД до 92,5% (5) приводит к заметному снижению деформационно-прочностных показателей пленок в процессе старения из-за уменьшения содержания стабилизатора в композиции.

Область оптимальных концентраций  $\text{CaCO}_3$  составляет 4–5%. При 3% (6) исходные деформационно-прочностные показатели пленок заметно ниже, чем при 4% (3–5). В процессе УФ-старения они становятся еще более низкими. Одновременно снижается показатель  $m = 88\%$  вследствие менее равномерного распределения инсектицида в пленке. Увеличение концентрации  $\text{CaCO}_3$  до 6% (7) обуславливает уменьшение содержания ПЭВД и заметное ухудшение деформационных характеристик пленок.

Снижение концентрации перметрина до 0,5% (8) существенно снижает инсектицидность пленки ( $m = 73\%$ ). При содержании перметрина ( $\text{П}$ ) = 2,5% (9) инсектицидная активность пленки такая же, как при содержании перметрина 1–2% (образцы 1–5):  $m = 100\%$ . Область оптимальных концентраций инсектицида 1–2%.

Пластификатор выполняет функции регулятора деформационно-прочностных характеристик пленки и транспортного агента инсектицида в структуре пленки. При содержании ДОФ 1% (10) существенно ухудшаются деформационные показатели и инсектицидность пленки, при 4% (11) они такие же, как и в диапазоне оптимальных концентраций ДОФ = 2–3% (2–4).

Диапазон оптимальных концентраций стабилизатора 0,5–1,0%. При содержании Tinuvin 783 = 0,2% (12) деформационно-прочностные показатели пленок быстро снижаются в процессе старения. Большое содержание в пленке Tinuvin 783 = 1,2% (13) не дает преимуществ по сравнению с пленками оптимальных составов (2–4).

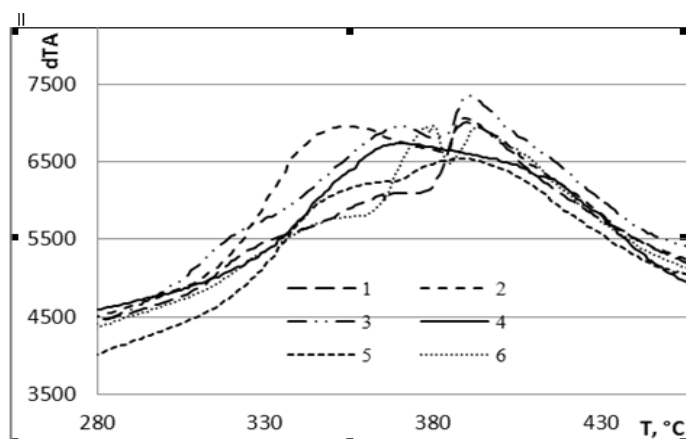
Введение в состав пленки других инсектицидов выбранного ряда – циперметрин (ЦП) (14)  $\beta$ -циперметрин ( $\beta$ -ЦП) (15), пиримифос-метил (ПМ) (16), имидаклоприд (ИМ) (17) – придает пленке инсектицидную активность аналогично действию перметрина (образцы 1–5).

Оптимальные составы инсектицидных полимерных пленок, модифицированных частицами  $\text{CaCO}_3$ , соответствуют образцам 2–4, 14–17. Достоинствами разработанных составов являются повышенная технологичность и отсутствие лишности изготовленных из них пленок, что упрощает их эксплуатацию.

Пики, характеризующие начало термодеструкции, в образцах ПЭВД/ДОФ с инсектицидными наполнителями регистрируются при следующих температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : ПЭВД/ДОФ/перметрин – 365, ПЭВД/ДОФ/циперметрин – 354, ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин – 360, ПЭВД/ДОФ/пиримифос-метил – 366, ПЭВД/ДОФ/имидаклоприд – 370 (рисунок). Эти значения несколько ниже температуры термодеструкции ПЭВД (371  $^{\circ}\text{C}$ ), однако выше температуры термодеструкции инсектицидов (перметрин – 200, циперметрин – 290,  $\beta$ -циперметрин – 180, пиримифос-метил – 280, имидаклоприд – 270). Присутствие и увеличение интенсивности второго пика на кривых ДТА инсектицидных пленок, сдвинутого в область более высоких температур (ПЭВД/ДОФ/перметрин – 390, ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин – 396, ПЭВД/ДОФ/пиримифос-метил – 386, ПЭВД/ДОФ/циперметрин – 390, ПЭВД/ДОФ/имидаклоприд 389), свидетельствует о повышении термостабильности пленок.

Три пика термодеструкции в пленках состава ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин соответствуют трем этапам окисления пленки, вследствие чего происходит расщепление сложноэфирных групп в молекулах инсектицида и пластификатора.

Введение в инсектицидную полимерную пленку  $\text{CaCO}_3$  способствует смещению пиков термодеструкции на 10–15  $^{\circ}\text{C}$  в сторону более высоких температур и снижению их интенсивности. Это обусловлено улучшением структуры материала, вследствие равномерного распределения дисперсного наполнителя в полимерной матрице.



1 – ПЭВД/ДОФ/перметрин; 2 – ПЭВД/ДОФ/циперметрин; 3 – ПЭВД/ДОФ/имидаклоприд;  
4 – ПЭВД; 5 – ПЭВД/ДОФ/пиримифос-метил; 6 – ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин

Рисунок. – Термограммы инсектицидных полимерных пленок

Кроме того, введение  $\text{CaCO}_3$  в композиции с различными инсектицидами приводит к увеличению степени кристалличности материалов на 8–12% и составляет, %: ПЭВД/ДОФ/перметрин/ $\text{CaCO}_3$  – 69,86, ПЭВД/ДОФ/циперметрин/ $\text{CaCO}_3$  – 67,10, ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин/ $\text{CaCO}_3$  – 69,72, ПЭВД/ДОФ/пиримифосметил/ $\text{CaCO}_3$  – 68,74, ПЭВД/ДОФ/имidakлоприд/ $\text{CaCO}_3$  – 69,26, что свидетельствует об образовании индивидуальных кристаллических структур за счет протекания физико-механических взаимодействий между компонентами и, как следствие, образования материала с высокой степенью кристалличности. Вероятно, частицы  $\text{CaCO}_3$  выступают в качестве зародышеобразователей, участвующих в процессе кристаллизации полимерной матрицы. Молекулы инсектицида, иммобилизованные в рыхлой структуре частиц  $\text{CaCO}_3$ , сохраняют свою подвижность и способность к испарению, обеспечивая пролонгированное действие пленки.

Экспериментальные данные и приведенные расчеты позволили оценить термостойкость стабилизированных композиций при нагреве путем определения энергии активации  $E_d$  термоокислительной деструкции ПЭВД.

Анализ значений  $E_d$  показал, что использование Tinuvin 783 (0,5 мас. %) приводит к возрастанию энергии активации до 134,9 кДж/моль (нестабилизированный ПЭВД – 109,56 кДж/моль) и повышению термохимической устойчивости и стойкости к термоокислительной деструкции стабилизированных инсектицидных композиций. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности действия данного стабилизатора.

По результатам микробиологических исследований активность всех исследованных образцов по отношению к микроорганизмам не зарегистрирована. Разработанная многофункциональная инсектицидная пленка, модифицированная частицами  $\text{CaCO}_3$ , не оказывает подавляющего морфологического и физиологического действия на тест-культуры.

Использование метода ИК-спектроскопии позволило подтвердить наличие стабилизирующей добавки Tinuvin 783 и минерального наполнителя  $\text{CaCO}_3$  в составе инсектицидной пленки. Значения оптических плотностей полос поглощения на примере тройной композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин до и после введения целевых добавок Tinuvin 783 и  $\text{CaCO}_3$  приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Оптические плотности полос поглощения инсектицидной композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин/Tinuvin 783 до и после введения частиц минерального наполнителя  $\text{CaCO}_3$

Оптическая плотность	Полоса поглощения, $\text{cm}^{-1}$					
	3400	2960–2940	2870–2860	1730	1530	872
$D_0$ (ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин)	0,242	2,949	2,161	0,863	–	–
$D$ (ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин/Tinuvin 783/ $\text{CaCO}_3$ )	0,415	5,786	5,725	1,241	0,954	0,736
$\Delta D$	0,173	2,837	3,564	0,378	0,954	0,736

В ИК-спектре композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин/ $\text{CaCO}_3$ /Tinuvin 783 в области  $3406 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается смещение широкой полосы поглощения в высокочастотную область, что является подтверждением образования водородных связей между функциональными группами тройной композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин и модификаторами (Tinuvin 783,  $\text{CaCO}_3$ ). Наличие данной полосы, очевидно, свидетельствует о равномерном распределении стабилизатора Tinuvin 783 в тройной композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин за счет адсорбции на поверхности  $\text{CaCO}_3$ .

Полосы поглощения ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин/Tinuvin 783/ $\text{CaCO}_3$  при 2950 и  $2865 \text{ cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям C–H связи в группах  $\text{CH}_3$ – и являются более интенсивными, чем в тройной композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин. Полоса поглощения в области  $1796 \text{ cm}^{-1}$  композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин/Tinuvin 783/ $\text{CaCO}_3$  принадлежит характеристической полосе  $\text{CaCO}_3$  при  $1794,4 \text{ cm}^{-1}$ . Более интенсивная полоса поглощения композиции ПЭВД/ДОФ/ $\beta$ -циперметрин/Tinuvin 783/ $\text{CaCO}_3$  в области  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , чем в тройной композиции, описывает наличие связи (C=O) сложноэфирной группы. В области  $1000$ – $1600 \text{ cm}^{-1}$  появляются характеристические полосы поглощения, относящиеся к стабилизатору Tinuvin 783.

Изменение оптических полос поглощения в спектре композиции ПЭВД/ДОФ/инсектицид/Tinuvin 783 после введения порошка карбоната кальция свидетельствует об адсорбции инсектицида и стабилизатора на поверхности  $\text{CaCO}_3$ , что позволяет равномерно распределить незначительное количество модифицирующих реагентов в связующем и придать полимерной композиции новые свойства: технологичность, прочность, стойкость к свето- и термодеструкции, высокую инсектицидную активность по отношению к насекомым-вредителям, длительный срок эксплуатации.

**Заключение.** Введение наполнителя и носителя целевых добавок – порошка  $\text{CaCO}_3$  и стабилизатора из класса пространственно-затрудненных аминов Tinuvin 783 в инсектицидную полимерную пленку на основе ПЭВД – вызывает протекание физико-химических взаимодействий между функциональными группами компонентов, что позволяет получить новый многофункциональный инсектицидный полимерный материал, сочетающий в себе удовлетворительные деформационно-прочностные свойства (высокий предел прочности при растяжении (~11,49 МПа)), стойкость к воздействию УФ-лучей, обладающий пролонгированным действием, высокой инсектицидной активностью, длительным сроком эксплуатации.

Для производства многофункциональной полимерной пленки может быть рекомендована композиция следующего состава (мас. %): ПЭВД – 90–92, пластификатор ДОФ – 2–3, инсектицид – 1–2, CaCO<sub>3</sub> – 4–5, стабилизатор Tinuvin 783 – 0,5–1.

Разработанные новые многофункциональные полимерные материалы могут найти применение в качестве укрывной пленки пролонгированного действия для защиты сельскохозяйственных и лесных хвойно-лиственных насаждений от насекомых-фитофагов, а также упаковочной пленки для изделий из кератинсодержащих материалов (шерстяные ткани, меха, ковры, одежда, мебель и т.д.), предотвращающей их повреждение молью, кожеедами, мехоедами и другими насекомыми-вредителями, что подтверждено результатами деформационно-прочностных характеристик и высокой степенью инсектицидного действия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2008. – 822 с.
2. Погодина, Е. Чем наполнить композит / Е. Погодина // Пластик: индустрия переработки пластмасс. – Самара : Информ. центр. – 2011. – № 8. – С. 26–28.
3. Бумага, пропитанная инсектицидными действующими веществами : пат. RU 2450517, МПК A01N53/00 / Шюле Штефан, Летцнер Бернхард, Аллс Жоффри, Акль Франсуа ; дата публ.: 20.05.12.
4. Инсектицидные композиции с замедленным высвобождением : пат. RU 2475026, МПК A01N53/06 / Монсонис Гуэль Эдуард, Кортес Барера Хорди ; дата публ.: 20.02.13.
5. Лашкина, Е.В. Разработка многофункциональных полимерных пленок для защиты сельскохозяйственных и лесных угодий от насекомых-фитофагов / Е.В. Лашкина // Природная среда Полесья и устойчивое развитие агропромышленного комплекса региона : VI Междунар. науч. конф., Брест, 12–14 сент. 2012 г. / Полес. аграр.-экол. Ин-т НАН РБ ; гл. ред. М.В. Михальчук. – Брест : Альтернатива, 2012. – Вып. 5. – С. 156–159.
6. Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств инсектицидных композиционных материалов / Е.В. Лашкина [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2010. – Т. 15. – № 1. – С. 74–78.
7. Стабилизатор для полиолефинов : пат. US 6869992, МПКС08К 5/34 / Gugumus Fran. cedilla. ois. (Allschwil, CH) ; дата публ.: 22.03.05.
8. Лашкина, Е.В. Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств инсектицидных полимерных пленок / Е.В. Лашкина // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – 2020. – № 2 (39). – С. 108–117.
9. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л. : Химия, 1986. – 248 с.
10. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. – М. : Мир, 2006. – 440 с.
11. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант [и др.] ; под ред. Э.Ф. Олейника. – М. : Химия, 1986. – 472 с.
12. Пленка инсектицидная защитная : пат. BY 19367, МПК B65D65/38 / Е.В. Лашкина, О.А. Ермолович, Л.С. Пинчук; дата публ.: 30.08.2015.

Поступила 25.03.2021

#### RESEARCH OF MULTIFUNCTIONAL INSECTICIDE POLYMER FILMS WITH BIOPROTECTIVE PROPERTIES

*E. LASHKINA*

*Multifunctional film materials based on high pressure polyethylene were developed and manufactured by modifying the polymer matrix by chemically active reagents (insecticides from the classes of synthetic pyrethroids, phosphorodorganic compounds, neonicotinoids, calcium carbonate particles and UV stabilizer Tinuvin 783), optimized according to prescription, structural, physical and physico-chemical parameters and bioactivity. It has been established that insecticide molecules immobilized in the loose structure of calcium carbonate particles retain their mobility and evaporation ability, providing a prolonged film action. Studies using IR spectroscopy showed that the formation of ether communication between molecules of components is occurred in insecticidal polymeric films.*

**Keywords:** *insecticides, polymer composite materials, hindered amines, insecticidal activity, keratin-containing products.*