

УДК 678.6/7; 544.23.057

Х. Г. Назаралиев, канд.хим.наук, вед. науч. сотр.,
Р. З. Шахназарли, канд.хим.наук, , рук. лаб.,
А. Г. Алиева, инж.
(ИПМ, г. Сумгаит, Азербайджанская Республика);
Ш. Г. Гараева, ст. лаб., Л. Р. Гулиева, магистрант
(СГУ, г. Сумгаит, Азербайджанская Республика)

РАЗРАБОТКА МИНЕРАЛОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЭНД И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭФИРА

Создание полимерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами расширяет возможности их использования в специфических областях техники. Для этого применяют различные методы модификации структуры и свойств композиций, например, введением в состав матрицы различных наполнителей (в том числе наноразмерных) и всевозможных добавок [1, 2]. Однако некоторые компоненты, используемые в составе полимерных композиций, служат питательной средой для микроорганизмов, что приводит к разрушению материала и сокращению срока его службы. Поэтому для предотвращения микробиологического разрушения материала в состав композиций вводят различные противомикробные вещества: оксиды металлов (диоксиды титана (TiO_2) и кремния (SiO_2), оксиды цинка (ZnO) и меди (CuO), оксиды железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) и т. д. [3–5].), различные синтетические и природные биоцидные соединения, растительные экстракты и эфирные масла [6–7].

Ранее нами были разработаны и исследованы физико-механические свойства композиций на основе ПЭВД и минерала из класса цеолитов, обнаруженного на территории Апшерона (Баку) [8]. Минерал представляет собой смесь оксидов металлов. В представленной работе разработана композиция на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД), наполненного указанным выше минералом, исследованы ее физико-механические и антигрибковые свойства. В качестве модифицирующей добавки в составе композиций применена полиэфирная смола, синтезированная нами методом равновесной поликонденсации диэфира с этиленгликолем. Диэфир – *пара*-ди-(2-этоксикарбонилциклопропил)бензол, получали циклопропанированием дивинилбензола этилдиазоацетатом (в соотношении 1:2) в среде бензола при температуре 50°C с применением катализатора безводного CuSO_4 [9]. Реакция протекает в течение 4–5 ч с выходом целевого вещества около 95% и завершается по прекращению выделения азота (рисунок 1).

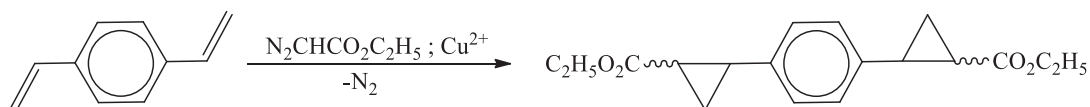


Рисунок 1 – Реакция синтеза диэфира

Синтезированный диэфир по данным ГЖХ, представляет собой смесь двух (*транс*- и *цис*-) изомеров с соотношением около 3:1. Спектральными методами исследования установлено, что в структуре диэфира содержатся ароматическое кольцо, циклопропановые фрагменты и сложноэфирные функциональные группы, вовлеченные в дальнейшем в реакцию переэтерификации с этиленгликолем.

Синтез полиэфира (ПЭ) протекает в две стадии: на первой стадии происходит переэтерификация сложноэфирных групп этиленгликолем в присутствии ацетата цинка в среде инертного газа гелия с выделением этанола в качестве побочного продукта. На второй стадии после отгонки 95% этанола при повышенной температуре (197°C) необходимо максимально быстро удалять из реакционной зоны этиленгликоль. При этом процесс проводили при глубоком вакууме для предотвращения протекания побочных процессов и увеличения выхода ПЭ. Полученная смесь содержит помимо целевого соединения – дигликолевого эфира 2,2'-(1,4-фенилен)дициклопропанкарбоновой кислоты также некоторое количество ее димеров и тримеров. В результате поликонденсации при постепенном повышении температуры до 236°C образуется ПЭ линейного строения (рисунок 2)

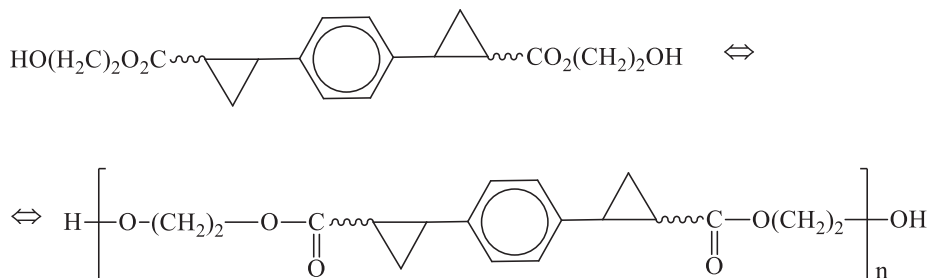


Рисунок 2 – Реакция синтеза полиэфира

Полученный ПЭ представляет собой полукристаллическое полупрозрачное вещество с температурой плавления 232°C. Молекулярная масса ПЭ, вычисленная из характеристической вязкости ($[\eta]=0,48$ дл/г), составила 12370 Da.

Синтезированный ПЭ использовали в качестве активной добавки в составе минералонаполненной композиции на основе ПЭНД. Композиции готовили смешением компонентов на вальцах при температуре 150°C в течение 10 мин: вначале смешивали в определенных соотношениях ПЭ и минеральный наполнитель (МН), измельченный

до частиц размером не более 100 нм. Полученную смесь вводили в расплав ПЭНД. Смесь прессовали при 140°C при давлении прессы 150 атм., выдерживали до остывания и вырубали образцы в виде лопаток. Физико-механические испытания композиций показали, что прочность при растяжении композиций с участием ПЭ несколько выше по сравнению с композициями, изготовленными без ПЭ (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-механические показатели минералонаполненных композиций на основе ПЭНД и синтезированного ПЭ

Состав композиции, масс.% ПЭНД:МН:ПЭ	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	ПТР, г/10 мин
100:0:0	25	870	124	1,20
70:30:0	22,06	20	161	1,56
60:40:0	23,33	19	162	1,25
50:50:0	24,83	16	164	1,00
40:60:0	26,00	12	165	0,95
69:29:2	22,35	22	157	1,00
59:39:2	23,94	20	158	1,27
49:49:2	25,15	18	159	1,50

Исследование антимикробных свойств композиций осуществляли на суспензиях грибов *Aspergillus niger* и *Candida albicans* по ГОСТ 9.049–91. Антимикробную эффективность композиций оценивали по шестибалльной шкале (таблица 2).

Таблица 2 – Оценка фунгицидной активности композиций

Образцы композиций	Степень роста грибов (в баллах)	
	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Candida albicans</i>
ПЭНД	2	1
69:29:2	1	0
59:39:2	0	0
49:49:2	0	0

Примечание. Степень роста грибов определена при температуре 29±2°C, относительной влажности воздуха 90% в течение 28 дней.

Из данных таблицы видно, что все композиции с содержанием 2 мас.% ПЭ подавляют рост мицелий грибов. С увеличением содержания МН в композициях фунгицидный эффект усиливается, что, очевидно, связано с совместным действием ПЭ, содержащего в структуре циклопропановую функциональную группу, и МН, содержащим ионы металлов. Композиции на базе ПЭНД, МН и линейного ПЭ можно применять в качестве защитных покрытий или изделий для сельского хозяйства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elgharbawy A. S, Ali R. M. A comprehensive review of the polyolefin composites and their properties. // *Heliyon*. – 2022. – Vol. 8, № 7. – Article. 09932.
2. Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей / А. Ф. Горабачев [и др.] // *Пластмассы*. – 2023. – № 1–2. – С. 48–52.
3. Siva Prasanna S. R. V., Balaji K., Pandey S., Rana S. Metal Oxide Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites. / *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*. – 2019. – P. 123–144.
4. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review / R. Yadav [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2023. – Vol. 175. – Article. 107775.
5. Sahu S. K., Boggarapu V., Sreekanth P. S. R. Improvements in the mechanical and thermal characteristics of polymer matrix composites reinforced with various nanofillers: A brief review. // *Materials Today: Proceedings*. – 2024. – Vol. 113. – P. 1–8.
6. Исследование многослойных полимерных пленок модифицированных антимицробным компонентом, предназначенных для упаковки молочных продуктов / И. С. Тверитникова [и др.] // *Пищевая промышленность* – 2020. – № 12. – С. 66–69.
7. Kato M., Usuki A., Okada A. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – Vol. 66, Iss. 9. – P. 1781–1785.
9. Назаралиев Х. Г., Исмаилов И. А., Рамазанов Э. А., Фаттаева Дж. И. Разработка бактерицидных композиций на основе *para*-ди-(2-этоксикарбонилциклопропил)бензола, ПЭВД и природного минерала / Матлы респуб. конф. «Промышленные отходы западного региона и окружающая среда». – Гянджа: ИЭПР, 2024. – С. 73–75.
10. Назаралиев Х. Г., Шахназарли Р. З., Фаттаева Дж. И., Нуруллаева Д. Р. Синтез *para*-ди-(2-этоксикарбонилциклопропил)бензола и оценка его биологической активности. / Материалы межд. конф. «Современные проблемы технологии макромолекулярных соединений». – Баку: Аз. Гос. Нефтепромыш. Инст. 2024. – С. 59.