

УДК 541.64:546.212

## НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМИ БИОЦИДНЫМИ ДОБАВКАМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Д. И. Менделеев<sup>a,\*</sup>, С. А. Легков<sup>a</sup>, В. А. Тихомиров<sup>a</sup>, В. В. Куренков<sup>a</sup>, М. А. Белоусько<sup>b</sup>, Q. С. Hoang<sup>c</sup>, В. А. Герасин<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>c</sup>Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр,  
отдел биотехнологии: 63 ул. Нгуен Ван Хуен, Нгуа До, Кау Зау, Ха Ной, Вьетнам

\*e-mail: dmen@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

Проведены лабораторные и натурные испытания стойкости композита на основе полиэтилена низкой плотности с органоминеральной биоцидной добавкой к воздействию водных сред. В качестве органоминеральной добавки использован полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (высокомолекулярный нетоксичный биоцид, применяемый в составе антисептических растворов), иммобилизованный на неорганическом носителе (монтмориллоните) для улучшения качества распределения органоминеральной добавки в термопластичном полимере (без потери биоцидных свойств полигуанидина) и для предотвращения вымывания полигуанидина из композита при эксплуатации. Состав и структура композита с органоминеральной добавкой сохраняются без изменений после экспонирования в дистиллированной воде и в модельной морской воде. Натурными испытаниями композитов в морской воде на глубине 1.5 м в тропическом климате установлено, что даже после 21 месяца экспонирования образцов вымывания полигуанидина из материала не наблюдается. При этом образцы без органоминеральной добавки подвергаются незначительному фотоокислительному старению, тогда как молекулярная структура полимера в композите с добавкой не изменяется. Таким образом, исследуемая органоминеральная добавка оказывает фотостабилизирующее действие на полиэтилен. При экспонировании образцов в морской воде происходит незначительное снижение прочности образцов и увеличение модуля упругости, что связано с повышением степени кристалличности полиэтилена при старении.

DOI: 10.31857/S2308112023700360, EDN: VACGDB

### ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения необходимого комплекса свойств полимерных конструкционных материалов в их составе применяются различные функциональные добавки, в том числе биоциды. Использование биоцидных добавок обусловлено необходимостью защиты полимерных материалов от биодеградации [1–4] и от биообрастания, причем обрастанию биопленками подвержены даже полимеры, сами по себе стойкие к воздействию микроорганизмов [5, 6]. Кроме того, применение материалов с биоцидными свойствами в местах скопления людей может способствовать ограничению распространения патогенных микроорганизмов и, как следствие, улучшению санитарно-эпидемиологической обстановки.

К настоящему времени разработано множество биоцидных добавок для различных материалов [7, 8], однако большинство из них токсичны для человека и животных (это особенно касается часто используемых в полимерах биоцидов на основе серебра и других тяжелых металлов, а также элементоорганических низкомолекулярных соединений) и в той или иной степени подвержены вымыванию из объема полимерного изделия, что, с одной стороны, снижает долговечность и эффективность биоцидного действия, а с другой стороны, может приводить к экологическим проблемам. В связи с этим разработка и внедрение эффективных, стабильных и нетоксичных биоцидных добавок является актуальной задачей современной химии.

Эффективными биоцидами являются высокомолекулярные производные гуанидина [9]. Полигуанидины характеризуются широким спектром биоцидной активности против грамположительных, грамотрицательных бактерий и микромицетов, нетоксичны (в отличие от низкомолекулярных гуанидиновых соединений), а большая молекулярная масса и широкое молекулярно-массовое распределение затрудняют адаптацию микроорганизмов к этим биоцидам. Один из распространенных полигуанидинов – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ) [10], промышленно выпускаемый во многих странах и востребованный в качестве антисептика (например, в виде раствора для дезинфекции полов и стен в помещениях). Однако применение полигуанидинов непосредственно в качестве добавок к полимерным композитам затруднительно, так как растворимые в воде гуанидины легко вымываются из полимерной матрицы и в целом плохо совместимы с неполярными крупнотоннажными полимерами.

Для увеличения стабильности биоцида в составе полимерного композита и для улучшения его диспергирования в полимерной матрице перспективным решением может быть иммобилизация гуанидиновых полимеров на неорганическом наноразмерном носителе, например монтмориллоните (ММТ) [11, 12].

Монтмориллонит (слоистый силикат группы смектитов) состоит из наноразмерных пластинчатых частиц размером порядка десятков нанометров при толщине около 1 нм. Пластины несут отрицательный заряд, скомпенсированный адсорбированными на поверхности обменными катионами (обычно натрия или кальция), поэтому в результате реакций ионного обмена возможно формирование устойчивых комплексов монтмориллонита с органическими катионами и в том числе макромолекулами полиэлектролитов, таких как ПГМГ-ГХ.

Экспериментально подтверждено, что полигуанидины, иммобилизованные на ММТ, сохраняют биоцидную активность в составе полимерных композитов [13], отработаны технологии получения некоторых композитов такого типа (с гуанидинсодержащими органоминеральными биоцидами) [14, 15]. Для практического применения таких биоцидов в конструкционных материалах различного назначения необходимы дальнейшие исследования по определению рациональных составов добавок и условий их эффективного использования. В частности, для многих практических приложений важным является вопрос стабильности органоминеральных комплексных добавок (и полимерных композитов с добавками) в природных условиях и, в частности, в водных средах – особенно в морской воде, так как при-

сутствие большого количества минеральных солей может приводить к десорбции полигуанидинов с поверхности ММТ (в результате ионного обмена) и интенсифицировать вымывание биоцидной добавки из композита.

Поликатионы, как правило, достаточно устойчиво адсорбируются на глинах, поскольку для высвобождения макромолекулы с поверхности алюмосиликата необходима десорбция сразу всех заряженных звеньев макромолекулы, участвующих в ионном обмене, с обменных позиций алюмосиликата [16]; например, по данным работы [17], лишь очень малая часть поликатиона была десорбирована с поверхности слюды после 5 суток воздействия раствора  $K_2SO_4$ . Однако изделия из полимерных композитов могут подвергаться воздействию водных сред на протяжении многих месяцев и даже лет – при этом даже очень медленные процессы могут оказывать существенное влияние на свойства изделий. Кроме того, при адсорбции полигуанидинов на монтмориллоните значительная часть гуанидиновых звеньев не вступает в реакцию ионного обмена [13], а образует петли вблизи алюмосиликатной поверхности – в таком случае десорбция макромолекул поликатионов облегчается по сравнению с вариантом, когда на поверхности адсорбированы все ионные группы полиэлектролита (что более характерно для ионообменной адсорбции на слюдах и других глинистых минералах с большим зарядом поверхности). Следует отметить также, что в природных условиях на материал одновременно действует совокупность абиотических факторов – воздействие раствора солей сложного состава, солнечное излучение, колебания температуры и т.д., что тоже может влиять на стабильность полимерного композита и его компонентов.

Цель настоящей работы – исследование воздействия водных сред и абиотических факторов окружающей среды на состав и характеристики композитов полиэтилена, содержащих органоминеральные добавки на основе монтмориллонита и ПГМГ-ГХ. Исследования проведены как в лабораторных условиях, так и в природных условиях тропического климата (в морской воде).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований синтезировали органоминеральную добавку на основе ММТ и ПГМГ-ГХ, введенную затем в полимерную матрицу на основе полиэтилена.

В исследованиях использовали полигексаметиленгуанидин гидрохлорид производства Общества с ограниченной ответственностью “Альтерхим–ПРО” (ТУ 20.20.14-001-24851300-2018) и натриевый монтмориллонит Вайомингского месторождения марки Cloisite  $Na^+$  производства

компании “Southern Clay Products, Inc.” (США). Емкость катионного обмена ММТ – 95 ммоль/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка ММТ – 10 мкм, состав ММТ характеризуется формулой  $(\text{Na}_{0,42}\text{Ca}_{0,04})(\text{Al}_{1,55}\text{Fe}_{0,23}\text{Mg}_{0,22}\text{Ti}_{0,01})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для синтеза органоминеральной биоцидной добавки была приготовлена 6%-ная суспензия ММТ в дистиллированной воде, которую перед проведением адсорбции перемешивали в течение 2 ч для набухания ММТ. Далее к суспензии добавляли необходимое количество 10%-ного водного раствора ПГМГ-ГХ, полученную смесь перемешивали лопастной мешалкой не менее 12 ч, при этом протекал процесс адсорбции ПГМГ-ГХ на глине. Суспензию центрифугировали на центрифуге “Janetzki T24” (продолжительность 4 ч, частота вращения ротора 4000 об/мин), осадок после центрифугирования сушили на лиофильной сушилке в течение 1 суток.

Полученная органоминеральная комплексная биоцидная добавка содержит 30 мас. % ПГМГ-ГХ (установлено методом термогравиметрии с применением прибора синхронного термического анализа “Netzsch STA 2500 Regulus”, термограмма представлена на рис. 1. Расчет проведен по изменению массы образца в интервале температур 160–800°C с учетом потери массы на дегидроксилирование ММТ в интервале температур 550–700°C).

Биоцидное действие такой добавки в составе композита на основе полиэтилена подтверждено в работе [6] (наблюдалось ингибирование роста трехвидовой био пленки, сформированной из штаммов *Kocuria rhizophila* 4A-2G, *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 и *Yarrowia lipolytica* 367-3 на поверхности композита с содержанием комплексной биоцидной добавки 5 мас. % по сравнению с контрольным полиэтиленом без добавок).

Полимерная матрица для получения композитов – полиэтилен низкой плотности марки ПЭ 15803-020 (степень кристалличности ~25%).

В связи с плохой совместимостью неполярных полиолефинов и монтмориллонита для улучшения межфазной адгезии в получаемом композите необходимо применение добавок-компатибилайзеров (“совместителей”). В предварительных экспериментах были сопоставлены свойства композитов ПЭ с комплексной биоцидной добавкой при использовании двух компатибилайзеров варьируемой концентрации: четвертичной аммониевой соли марки Arquad 2HT-75 (“Akzo Nobel”) и маленизированного полиэтилена марки “Метален F-1018” (Акционерное общество “МЕТАКЛЭЙ”). Механические испытания показали большую эластичность образцов с Arquad, что свидетельствует о лучшем качестве диспергирования наполнителя (например, при содержа-

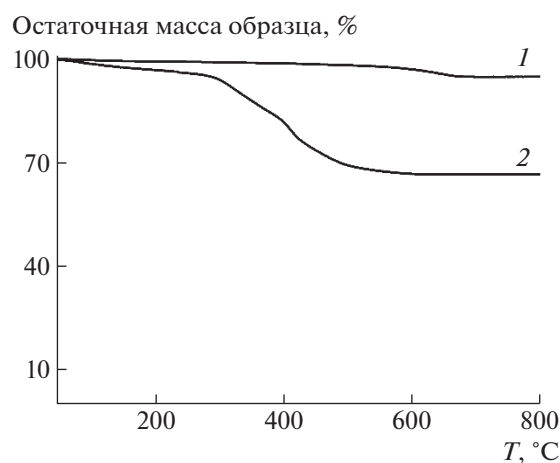


Рис. 1. Термограммы исходного монтмориллонита (1) и приготовленной на его основе органоминеральной добавки (2).

нии комплексной биоцидной добавки 5 мас. % предельная деформация при разрыве для образцов с компатибилайзером Arquad составляла ~300%, а для образцов с компатибилайзером Метален – менее 150%). В связи с этим в настоящей работе был выбран компатибилайзер Arquad 2HT-75, предварительно лиофилизированный для удаления следов растворителя (во избежание образования пузырей в материале при экструзии). Следует отметить, что даже при использовании этого компатибилайзера в рационально выбранной концентрации (20% от массы комплексной биоцидной добавки) распределение наполнителя в полимере было неидеальным (в некоторых случаях в тонких пленках наблюдались агрегаты, видимые невооруженным глазом), но тем не менее совместимость матрицы и наполнителя была достаточной для получения эластичных пленок с удовлетворительными механическими свойствами (что практически невозможно, например, при смешении ПЭ и ММТ без компатибилайзеров).

Совмещение комплексной биоцидной добавки с полимерной матрицей выполнено с применением двухшнекового экструдера “Scientific LTE-26” при температуре расплава 165°C. На выходе экструдера получены стренги композитов диаметром 2 мм, которые для дальнейшей переработки горячим прессованием нарезались на цилиндрические гранулы длиной 2–3 мм.

Методом экструзионного смешения были приготовлены для исследований следующие образцы композитных материалов: ПЭ-0 – полиэтилен без добавок; ПЭ-2А – полиэтилен с добавками (полиэтилен – 97%, комплексная биоцидная добавка – 2.5%, компатибилайзер – 0.5%); ПЭ-5А – полиэтилен с добавками (полиэтилен –

94%, комплексная биоцидная добавка – 5%, компатибилайзер – 1%).

Биоцидное действие аналогичного композита при выбранном содержании комплексной биоцидной добавки 5 мас. % подтверждено данными работы [6], при этом сохраняются удовлетворительные механические свойства материала.

Полимерные пленки для испытаний получали прессованием (из гранул композитов, полученных при экструзии) на термопрессе или с применением ламинатора HLCL-1000, температура обработки 160–165°C, толщина пленок  $150 \pm 15$  мкм (для экспонирования в лабораторных условиях) или  $250 \pm 20$  мкм (для экспонирования в натуральных условиях). После прессования пленки закачивали в холодной воде.

Для оценки стойкости композитов к воздействию водных сред образцы выдерживали в следующих условиях: в дистиллированной воде в течение 30 суток, в модельной морской воде в течение 30 суток, а также в морской воде (натурные условия тропического климата) в течение 9 и 21 месяцев.

Дистиллированную воду получили с применением аквадистиллятора ДЭ-4-2М.

Модельная морская вода в лабораторных испытаниях представляла собой 3.5%-ный раствор NaCl в дистиллированной воде.

Натурные испытания проводили на полигоне Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра Дам Бай (Социалистическая Республика Вьетнам). Образцы размещали в морской воде на побережье, на глубине 1.5 м.

Для определения изменений в образцах к воздействию водных сред использовали следующие методы: ИК-спектроскопию в режиме регистрации “на пропускание” (ИК-фурье-спектрометр “Bruker IFS 66 v/s”); дифференциальную сканирующую калориметрию (дифференциальный сканирующий калориметр DTA-1300, скорость нагревания 8 град/мин); механические испытания при одноосном растяжении (разрывная машина “Tira test 2000”, скорость деформации 20 мм/мин, образцы – вырезанные из композитных пленок двусторонние лопатки с размером рабочей части  $10 \times 3$  мм).

Карбонильный индекс образцов после натуральных испытаний (характеристика степени их окисления, т.е. накопления в материале карбонильных групп) рассчитывали по данным ИК-спектроскопии как отношение интенсивности полосы  $1713 \text{ см}^{-1}$  (поглощение карбонильных групп в составе окисленной полимерной цепи в максимуме) к интенсивности полосы  $2020 \text{ см}^{-1}$  (полоса поглощения, характерная для кристалли-

ческой и аморфной фаз полиэтилена низкой плотности).

Степень кристалличности полимерной фазы образцов композитов определяли как отношение теплоты плавления материала, полученной по данным калориметрии, к справочной величине теплоты плавления монокристалла полиэтилена (с учетом массовой доли полимерной матрицы в композите).

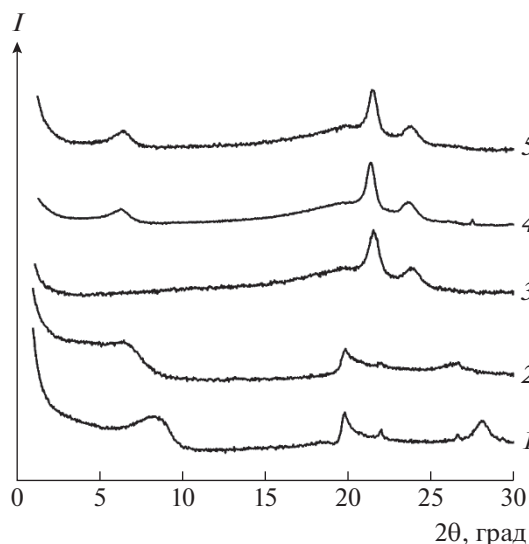
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением испытаний структура полученных материалов (комплексной биоцидной добавки и полимерного композита с добавкой) была исследована методом рентгеноструктурного анализа, дифрактограммы представлены на рис. 2. Из дифрактограмм видно, что при адсорбции ПГМГ-ГХ на поверхности ММТ происходит интеркаляция полигуанидина в межслоевое пространство монтмориллонита (базальный рефлекс ММТ смещается в малоугловую область, при этом соответствующее межплоскостное расстояние увеличивается от 1.1 нм до 1.4 нм). Кроме того, положение базального рефлекса слоистого силиката в составе полимерного композита ПЭ-5А практически совпадает с положением базального рефлекса порошка комплексной биоцидной добавки ( $\sim 6.4^\circ$ ). Следовательно, интеркаляции цепей полиэтилена в межслоевые пространства органоминеральной добавки не наблюдается. Кристаллическая структура полимера (рефлекс при  $21.5^\circ$ , характерный для орторомбической фазы полиэтилена) не изменяется при введении в материал органоминеральной добавки (форма соответствующего участка дифрактограммы для образцов ПЭ-0 и ПЭ-5А полностью совпадает).

Для первичной оценки устойчивости органоминеральных комплексов в составе композитов к воздействию водных сред были проведены лабораторные испытания: в дистиллированной воде – в статических условиях (без перемешивания), в модельной морской воде – при перемешивании (с применением лабораторного шейкера ULab US-1350L). ИК-спектры композитов представлены на рис. 3.

Спектры на графиках для наглядности приведены со сдвигом по вертикали. Интенсивность полос на спектрах нормирована на толщину образца по высоте пика  $2110\text{--}1980 \text{ см}^{-1}$ , относящегося к колебаниям групп  $\text{CH}_2$  полиэтилена (полимерной матрицы).

В ИК-спектрах образцов, содержащих биоцидные добавки, наблюдаются две сильные полосы поглощения при волновых числах  $1671$  и  $1636 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к антисимметричным валентным колебаниям связей C–N гуанидиновых



**Рис. 2.** Дифрактограммы исходного монтмориллонита (1), органоминеральной добавки (2), полимера без добавки (3) и полимерных композитов с 2.5 (4) и 5 мас. % комплексной биоцидной добавки (5).

соединений, в спектре ненаполненного полиэтилена отсутствующие.

Спектры образцов полимерных материалов до и после экспонирования в воде и в растворе NaCl полностью совпадают. В том числе нет различий в интенсивности полос полигуанидина, т.е. вымывания полигуанидина из композита не происходит.

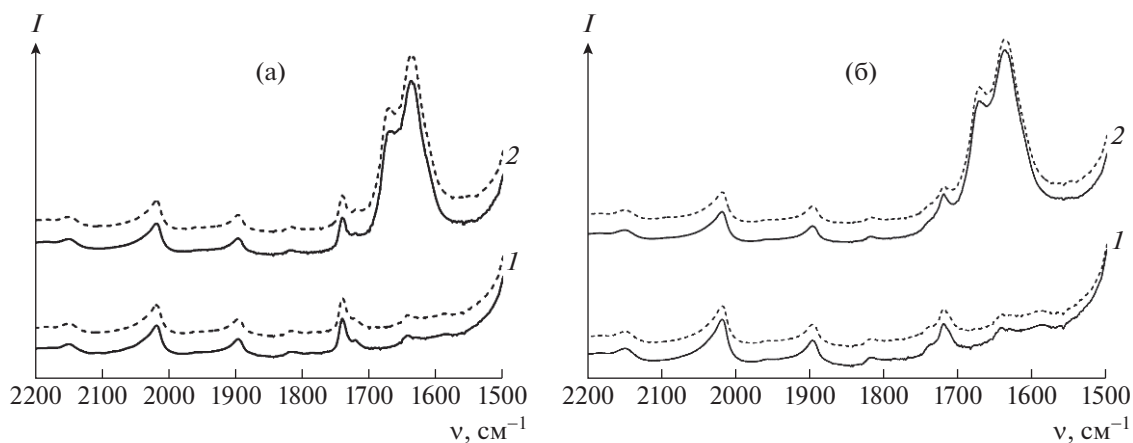
В связи с успешными результатами предварительных испытаний были проведены продолжительные испытания композитов в натуральных условиях в морской воде. Кроме возможного вымывания гуанидина из композита необходимо было

оценить интенсивность возможного окисления полимера под воздействием совокупности абиотических факторов (УФ-излучения в присутствии растворенного в воде кислорода и относительно высокой температуры морской воды). Морская вода является сравнительно прозрачной для УФ-излучения. Так, по данным работы [18], отмечено проникновение УФ-излучения в воды Южно-Китайского моря на глубину до 54 м (для диапазона УФ-А) и до 33 м (для диапазона УФ-В).

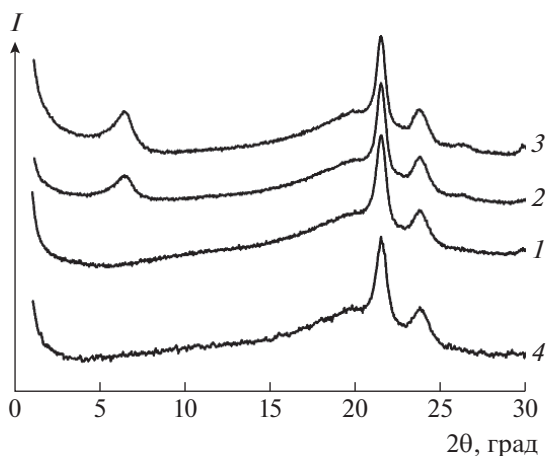
Рентгеноструктурным анализом установлено, что структура кристаллитов полиэтилена и частиц органоминеральной добавки не претерпевает существенных изменений даже после 21 месяца экспонирования образцов в натуральных условиях в морской воде (рис. 4).

Интенсивность полос на дифрактограммах рис. 4 нормирована на интенсивность пика орторомбической фазы полиэтилена  $21.5^\circ$ , кривые для наглядности сдвинуты по вертикали. Из сравнения данных рис. 2 и 4 очевидно, что форма и положение дифракционных пиков кристаллической фазы полиэтилена, а также базальных рефлексов органоминеральной добавки практически совпадают для образцов до и после естественного старения.

Изменение химической структуры полиэтилена при экспонировании в естественных условиях можно контролировать посредством ИК-спектроскопии. При окислении полиэтилена в полимерной цепи образуются кислородсодержащие продукты, имеющие сильные полосы поглощения в области  $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . Также при фотодеструкции полиэтилена возможен разрыв цепей с образованием двойных связей  $\text{C}=\text{C}$ , образующиеся при этом винильные группы характеризуются полосами поглощения при  $890, 910, 965, 995$  и  $1640\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 3.** ИК-спектры образцов полимерных материалов ПЭ-0 (1) и ПЭ-5А (2) до экспонирования (сплошные линии) и после экспонирования (штриховые) в дистиллированной воде (а) и в модельной морской воде (б). Продолжительность испытаний 30 суток.



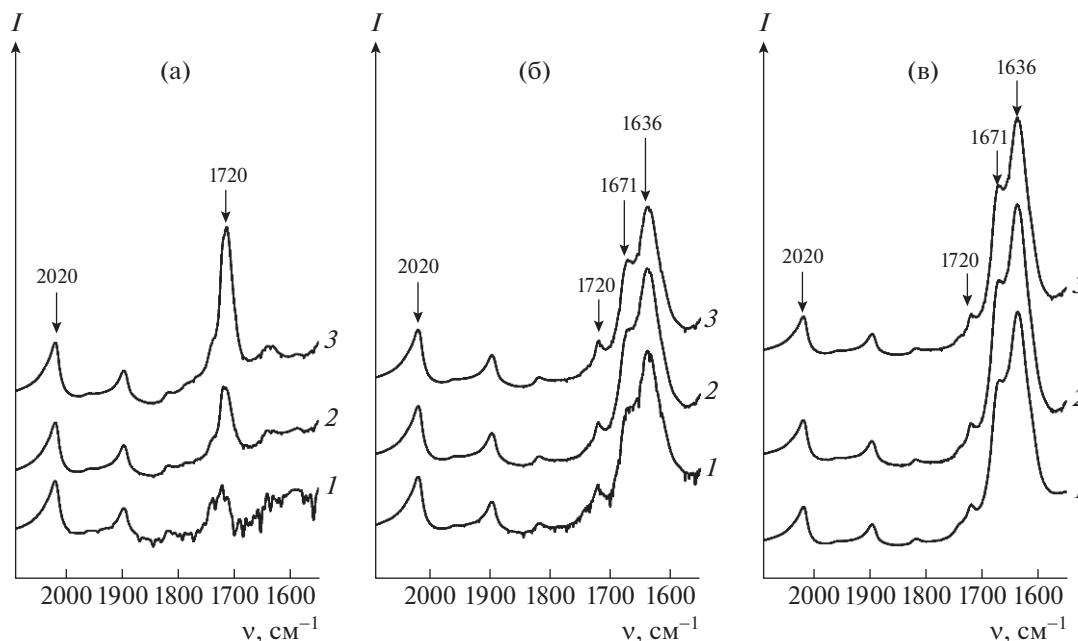
**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов ПЭ-0 (1), ПЭ-2А (2) и ПЭ-5А (3) после 21 месяца экспонирования в морской воде. Для сравнения приведена дифрактограмма исходного полиэтилена (4).

Продолжительность испытаний образцов в натуральных условиях составила 9 месяцев и 21 месяц. ИК-спектры образцов приведены на рис. 5. Из этих спектров следует, что характер и интенсивность полос  $1671$  и  $1636$   $\text{см}^{-1}$ , относящихся к полигуанидину, не изменяется после экспонирования образцов даже в течение 21 месяца в морской воде в натуральных условиях Вьетнама. Можно заключить, что адсорбированный на монтмориллоните ПГМГ-ГХ в составе полимерного компо-

зита устойчив к воздействию комплекса абиотических факторов тропического климата и не вымывается из композита (а следовательно, не должен оказывать существенного воздействия на биоту водоема в целом).

В полиэтилене без добавок (образец ПЭ-0) при экспонировании появляется характеристическая полоса колебаний карбонильных групп при  $1700$ – $1800$   $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о фотоокислении полиэтилена под воздействием УФ-излучения и растворенного в морской воде кислорода.

Из литературных данных [19, 20] можно было бы ожидать фотосенсибилизирующего действия комплексной биоцидной добавки и компатибилайзера, т.е. увеличения интенсивности окисления полиэтилена в композитах с комплексной биоцидной добавкой. Однако на спектрах образцов ПЭ-2А и ПЭ-5А, содержащих комплексную биоцидную добавку и компатибилайзер, интенсивность полосы  $1700$ – $1800$   $\text{см}^{-1}$  при экспонировании не изменяется, и в целом спектры содержащих комплексную биоцидную добавку образцов до и после экспонирования практически совпадают, карбонильный индекс образцов ПЭ-2А и ПЭ-5А также не изменяется при старении (табл. 1). Это позволяет предположить фотостабилизирующее действие исследуемой органоминеральной добавки на полимерную матрицу, для выявления механизма которого необходимы дополнительные исследования.



**Рис. 5.** ИК-спектры полимерных пленок ПЭ-0 (а), ПЭ-2А (б) и ПЭ-5А (в) до экспонирования (1), а также после экспонирования в естественных условиях в течение 9 (2) и 21 месяцев (3). Все спектры представлены в координатах оптической плотности, нормированной на оптическую плотность полосы  $2020$   $\text{см}^{-1}$ .

**Таблица 1.** Карбонильный индекс ПЭ и полимерных композиций – исходных и после экспонирования

Условия экспонирования	Карбонильный индекс		
	ПЭ-0	ПЭ-2А	ПЭ-5А
Контроль	0.7	0.7	1.0
Море, 9 месяцев	1.7	0.7	0.9
Море, 21 месяц	3.4	0.7	1.0

Возможное образование двойных связей при фотоокислении полиэтилена можно оценить по появлению полос поглощения 910 и 1640 см<sup>-1</sup>. При анализе полученных спектров установлено, что фотоокислительное старение исследуемых образцов полиэтилена в естественных условиях протекает практически без образования двойных связей, что соответствует литературным данным для полиэтилена низкой плотности [21].

Таким образом, по результатам спектрального анализа образцов подтверждена стабильность органоминеральной добавки в составе полимерного композита без существенного окисления полимерной матрицы после 21 месяца испытаний. В связи с этим далее были проведены механические испытания образцов (для оценки влияния исследуемой органоминеральной добавки на изменение прочности образцов в ходе естественного старения).

Результаты механических испытаний образцов сведены в табл. 2. Из результатов испытаний можно заключить, что образцы композитов ПЭ-2А и ПЭ-5А характеризуются удовлетворительными механическими свойствами, незначительно уступающими свойствам исходного полимера без добавок. Экспонирование образцов в море приводит к снижению прочности образцов на 5–10%, при этом увеличивается модуль упругости (особенно выражено для образцов ПЭ-5А, содержащих 5 мас. % комплексной биоцидной добавки). В целом по результатам механических испытаний можно сделать вывод о приемлемой стойкости композитов, содержащих исследуемые биоцидные добавки, к воздействию природных факторов в условиях морской воды в тропическом климате.

Увеличение модуля упругости образцов при экспонировании в морской воде может быть связано с ростом степени кристалличности образцов с течением времени. Для подтверждения этого предположения были определены теплофизические характеристики материалов (рис. 6, табл. 3) с проведением двух последовательных измерений для экспонированных образцов (для оценки влияния экспонирования на изменение кристаллической структуры). Температура плавления определена по положению максимума пика плавления на термограмме.

По данным теплофизических экспериментов введение в полимерный материал органоминеральной добавки в количестве 2.5 и 5.0% не оказывает заметного влияния на теплофизические характеристики материала (значения температуры

**Таблица 2.** Физико-механические характеристики образцов до и после экспонирования в натуральных условиях Вьетнама в морской воде

Образец	Период экспонирования, месяцы	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Деформация при разрушении, %
ПЭ-0	–	112 ± 15	10.6 ± 0.4	14.9 ± 1.2	528 ± 54
	9	137 ± 9	10.0 ± 0.5	14.0 ± 1.9	552 ± 202
	21	118 ± 10	10.6 ± 0.6	13.4 ± 0.9	531 ± 37
ПЭ-2А	–	111 ± 19	8.7 ± 0.5	10.8 ± 0.8	408 ± 30
	9	118 ± 15	9.5 ± 0.7	10.9 ± 1.4	428 ± 18
	21	122 ± 10	10.1 ± 0.4	11.8 ± 1.0	433 ± 33
ПЭ-5А	–	93 ± 8	9.5 ± 0.1	10.6 ± 0.7	353 ± 36
	9	150 ± 22	9.9 ± 0.4	10.8 ± 0.9	321 ± 139
	21	156 ± 23	10.0 ± 0.1	9.8 ± 1.3	250 ± 136

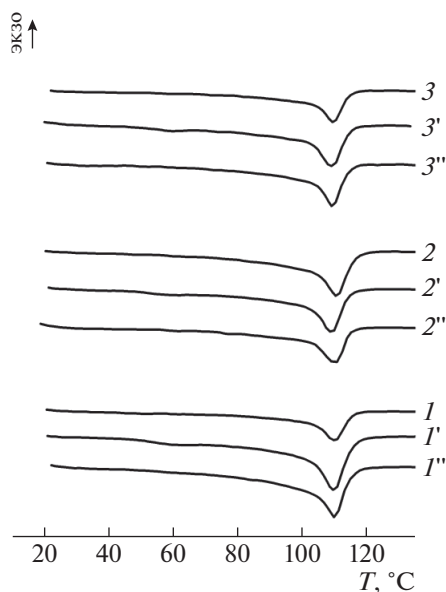


Рис. 6. Кривые ДСК полимерных материалов ПЭ-0 (1), ПЭ-2А (2), ПЭ-5А (3) до (1–3) и после экспонирования образцов в морской воде (1'–3', 1''–3''). 1'–3' – первое нагревание, 1''–3'' – второе нагревание.

и теплоты плавления контрольных образцов изменяются незначительно).

После экспонирования всех образцов в тропических условиях в морской воде в течение 21 месяца общая степень кристалличности (рассчитанная по теплоте плавления композита) увеличивается на 9–12%. По-видимому, при длительной выдержке в воде при температуре 30–35 °С происходит докристаллизация полиэтилена с образованием мелких или несовершенных кристаллитов (на термограммах образцов при первом нагревании появляются слабо выраженные тепловые эффекты в области температур 50–80 °С, см. рис. 6), этим можно объяснить увеличение модуля упругости материалов. При повторном сканировании экспонированных образцов измеренные значения степени кристалличности близки к исходным значениям для образцов до испытаний, т.е. изменение степени кристалличности не связано с

фотоокислением полимера или другими необратимыми факторами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена стойкость органоминеральных биоцидных добавок, введенных в состав полимерного композита на основе полиэтилена, к воздействию водных сред. Лабораторными исследованиями установлено, что при выдержке образцов в дистиллированной воде и в 3.5%-ном растворе NaCl концентрация полигуанидина в композитах не понижается, т.е. за счет иммобилизации полигуанидина на поверхности монтмориллонита достаточно эффективно предотвращается вымывание биоцида из материала. Натурные испытания показали, что даже после 21 месяца экспонирования композитов в морской воде не наблюдается ни вымывания полигуанидина, ни разрушения гуанидиновых групп под действием природных факторов.

При экспонировании образцов в натуральных условиях (в морской воде на глубине 1.5 м) происходит окисление ненаполненного полиэтилена с образованием кислородсодержащих групп. При экспонировании образцов, содержащих исследуемую органоминеральную добавку, образования таковых групп не выявлено, т.е. можно предположить, что органоминеральная добавка ПГМГ-ГХ + ММТ обладает стабилизирующим действием при фотоокислительном старении полиэтилена.

Полимерные композиты, содержащие 2.5 и 5.0% органоминеральной добавки, характеризуются удовлетворительными механическими свойствами. При экспонировании образцов в море незначительно снижается прочность образцов (на 5...10%) и увеличивается модуль упругости образцов, что связано с докристаллизацией полиэтилена с течением времени (по результатам теплофизических измерений степень кристалличности полиэтилена после 21 месяца выдержки в морской воде возрастает на 9–12%).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и в соответствии с Программой НИР совместного Российско-Вьетнамского

Таблица 3. Теплофизические свойства образцов полимерных материалов

Условия	ПЭ-0		ПЭ-2А		ПЭ-5А	
	$T_{пл}, °C$	$\alpha, \%$	$T_{пл}, °C$	$\alpha, \%$	$T_{пл}, °C$	$\alpha, \%$
До испытаний	110	27	111	30	109	28
После 21 месяца в морской воде	110/110	39/33	109/110	39/27	109/109	37/31

Примечание.  $\alpha$  – степень кристалличности. В числителе – первое нагревание, в знаменателе – второе.



тропического научно-исследовательского и технологического центра, тема Т1.9. Исследования проводили на приборах Центра коллективного пользования ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levinskaite L.* // J. Environmental Eng. 2018. V. 144. № 7. P. 51.
2. *Gu J.D.* // Environmental Sci. Pollution Res. 2021. V. 28. № 2. P. 1278.
3. *Kawai F.* // Bioscience. Biotechnol. Biochem. 2010. V. 74. № 9. P. 1743.
4. *Zheng Y., Yanful E.K., Bassi A.S.* // Critical Revs Biotechnol. 2005. V. 25. № 4. P. 243.
5. *Karkanorachaki K., Tsiota P., Dasenakis G., Syranidou E., Kalogerakis N.* // Microplastics. 2022. V. 1. № 1. P. 85.
6. *Журина М.В., Каллистова А.Ю., Панюшкина А.Е., Ганнесен А.В., Мартынов С.В., Герасин В.А., Плакунов В.К.* // Микробиология. 2020. Т. 89. № 4. С. 400.
7. *Ahamad T., Nishat N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 4. P. 2280.
8. *Nishat N., Ahmad S., Ahamad T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. № 3. P. 1347.
9. *Qian L., Guan Y., He B., Xiao H.* // Polymer. 2008. V. 49. № 10. P. 2471.
10. *Oule M.K., Azinwi R., Bernier A.M., Kablan T., Maupertuis A.M., Mauler S., Diop L.* // J. Medical Microbiol. 2008. V. 57. № 12. P. 1523.
11. *Ray S.S., Okamoto M.* // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 11. P. 1539.
12. *Theng B.K.G.* Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 4.
13. *Герасин В.А., Менделеев Д.И., Куренков В.В., Меняшев М.Р.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 8. С. 1139.
14. *Герасин В.А., Сивов Н.А., Меняшев М.Р., Менделеев Д.И., Яковлева А.В., Сердюков Д.В.* Пат. 2679147 от 28.11.2017.
15. *Герасин В.А., Сивов Н.А., Меняшев М.Р., Куренков В.В., Яковлева А.В., Сердюков Д.В.* Пат. 2679804 от 28.11.2017.
16. *Breen C.* // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. № 1–2. P. 187.
17. *Dahlgren M.A., Claesson P.M., Audebert R.* // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 166. № 2. P. 343.
18. *Li G., Gao K., Gao G.* // Photochem. Photobiol. 2011. V. 87. № 2. P. 329.
19. *Qin H., Zhang S., Liu H., Xie S., Yang M., Shen D.* // Polymer. 2005. V. 46. № 9. P. 3149.
20. *Bussière P.O., Peyroux J., Chadeyron G., Therias S.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. № 12. P. 2411.
21. *Tidjani A., Arnaud R., Dasilva A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. T. 47. № 2. С. 211.