

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНСЕКТИЦИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

RESEARCH OF PHYSICAL-CHEMICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF INSECTICIDE POLYMER FILMS

УДК 675.742.2:544.16

Е.В. Лашкина*

Белорусский государственный университет
транспорта

<https://doi.org/10.24411/2079-7958-2020-13911>

E. Lashkina*

Belarusian State University
of Transport

РЕФЕРАТ

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИНСЕКТИЦИДЫ, УФ-СТАБИЛИЗАТОР, БИОАКТИВНОСТЬ, СИНЕРЕЗИС

Разработаны и изготовлены многофункциональные пленочные материалы состава ПЭВД/ДОФ/инсектицид/УФ-стабилизатор (Tinuvin 783), оптимизированные по рецептурным, структурным, физическим и физико-химическим параметрам и биоактивности. Показано, что введение в полимерную композицию инсектицидных добавок из классов синтетических пиретроидов, фосфорорганических соединений, неоникотиноидов является эффективным способом модифицирования, позволяющим создавать новые функциональные упаковочные материалы для защиты непродовольственных товаров от биоповреждений, а также сельскохозяйственных, лесных угодий и декоративных насаждений от насекомых-фитофагов.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что в инсектицидных полимерных пленках имеет место образование эфирной связи между молекулами компонентов.

Представлена кинетическая зависимость выделения жидкой фазы с поверхности композиционной полиэтиленовой пленки.

ABSTRACT

POLYMER COMPOSITES, INSECTICIDES, UV STABILIZER, BIOACTIVITY, SYNERESIS

Multifunctional film materials based on high-pressure polyethylene have been developed and manufactured by modifying the polymer matrix with chemically active reagents (insecticides from the classes of synthetic pyrethroids, organophosphorus compounds, neonicotinoids and a UV stabilizer (Tinuvin 783)), optimized for prescription, structural, physical chemical parameters and bioactivity.

Investigations held by the method of IR spectroscopy have shown that there is the formation of an ether bond between the molecules of the components in insecticidal polymer composites.

The kinetic dependence of the release of the liquid phase from the surface of a composite polyethylene film of the composition LDPE/DOP/insecticide/Tinuvin 783 is presented.

The insecticidal film of prolonged action will solve the problem of protecting agricultural land, conifer and deciduary forest plantations from phytophagous insects, as well as reduce losses from biological damage to light industry products packed in film cases.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время приоритетным направлением фундаментальных и прикладных научных

исследований в области материаловедения является разработка новых многофункциональных материалов с заданным комплексом свойств.

* E-mail: llashkina@mail.ru (E. Lashkina)

Потребность в создании полимерных композиционных материалов с высоким комплексом защитных свойств в различных отраслях промышленности, сельского и лесного хозяйства непрерывно возрастает. Полимерные пленки занимают лидирующие позиции в мире среди различных материалов, поскольку сохраняют высокое качество упакованных в них товаров в течение длительного срока, имеют минимальную массу, толщину, стоимость.

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.

Одной из современных тенденций в области разработки способов защиты сельскохозяйственных, лесных 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.

Такие материалы являются альтернативой традиционному обрызгиванию и позволяют значительно снизить риск негативного воздействия химически активных компонентов на функционирование биоценозов и экосистем, дополнительное загрязнение окружающей среды и высокие энергоматериальные затраты.

Способ защиты товарной продукции от насекомых-кератофагов – модифицирование бумажных носителей раствором инсектицида (бумажные мешки погружают в раствор инсектицида) [1] предполагает использование в качестве основного упаковочного материала бумаги, которая характеризуется низкими прочностью и влагостойкостью и требует дополнительного укомплектования упаковок фольгами или полимерными пленками. Известна инсектицидная композиция с замедленным высвобождением активного вещества [2], 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 тому подобное), для решения проблемы защиты сырья от биоповреждений, вызываемых насекомыми-вредителями.

Современные инсектициды представляют собой разнообразные химические вещества на основе неонекатиноидов, пиретроидов, фосфорорганических соединений и другие [3], обладающие такими критериями, как доступность, высокая инсектицидная активность по отношению к вредителям сельскохозяйственных культур и кератинсодержащей продукции, продолжительное защитное действие при низких нормах расхода (1 – 5 % инсектицида), эксплуатационные характеристики ($T_{разл.}$ 180–230 °С, $T_{кип.}$ 120–286 °С), удовлетворяющие температуре переработки полимерной матрицы [4], экологическая безопасность по отношению к окружающей среде (III, IV классы опасности).

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.

В качестве стабилизатора, повышающего стойкость полиэтиленового связующего к термоокислительной деструкции и действию УФ-облучения, использовали пространственно-затрудненные амины (ПЗА) (HALS) [5], мировым лидером по производству которых является Швейцарская компания CIBA (BASF).

Высокая стабилизирующая активность ПЗА обусловлена их многофункциональностью. ПЗА экранируют полимер, поглощая УФ-излучение (абсорберы), дезактивируют гидропероксиды и возбужденные хромофоры [6].

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).

Активными компонентами в полимерных пленочных композиционных материалах ПЭВД послужили инсектициды различного спектра действия, широко распространенные на рынке Беларуси и стран СНГ. Их основные характеристики представлены в таблице 1.

Инсектициды пластифицировали диоктилфталатом (ДОФ) (ТУ 6-09-08-1504, ГОСТ 8728), обладающим слабым инсектицидным действием.

В качестве УФ-стабилизатора в полимерных композициях использовали производное клас-

са ПЗА – бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (Tinuvin 783) – белый порошок с желтоватым оттенком, представляющий собой синергичную смесь олигомерных напряженных аминных стабилизаторов (HALS) Tinuvin 622 и Chimassorb 944 (1:1) и обладающий высокой устойчивостью к экстракции и низкой летучестью.

Tinuvin 783 термодинамически совместим с ПЭВД (интервал температур плавления 55–140 °С, точка вспышки 192 °С, плотность 514 г/л), что обуславливает технологичность процесса получения пленки методом рукавно-пленочной экструзии.

Композиции с содержанием модифицирующих реагентов готовили смешением. Оценку совместимости компонентов и технологичность переработки композиций на их основе проводили с помощью экструзионного агрегата НААКЕ RHEOCORD 90. Композиции выбранных состава

Таблица 1 – Основные характеристики используемых инсектицидов

Класс инсектицида	Действующее вещество	Название (торговая марка), брутто-формула	Химическая формула	ТУ	Номер гос. рег.
Синтетические пиретроиды	Перметрин	«Перметрин», вязкая жидкость; (IRS)-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилцикло-пропанкарбоновой кислоты 3-феноксипбензиловый эфир	$(C_{21}H_{20}Cl_2O_3)$	113-04-331-91	01-0019
	Циперметрин	«Шарпей», МЭ; (IRS)-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилцикло-пропанкарбоновой кислоты (RS)-3-фенокси-а-цианобензиловый эфир	$(C_{22}H_{19}Cl_2NO_3)$	2387-015-45418518-99	01-0099
	β-циперметрин	«Кинмикс», КЭ; α-циано-3-феноксипбензол-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметил-циклопропанкарбоксилат	$(C_{22}H_{19}Cl_2NO_3)$	2441-061-48811647-2006	01-0025
Фосфорорганический инсектицид	Пиримифосметил	«Актеллик», КЭ; 2-диэтиламино-6-метилпиримидин-4-ил диметилфосфат	$(C_{11}H_{20}N_3O_3PS)$	2387-007-00494172-97	01-0027
Неоникатиноид	Имидаклоприд	«Искра Золотая», ВРК; 4,5-дигидро-N-нитро-1-[(6-хлор-3-пиридил)метил]имидазолидин-2-иленамин	$(C_9H_{10}Cl_2NO_2)$	2387-087-42315284-04	01-0110

вов перерабатывали в пленку методом рукавной экструзии при следующем соотношении компонентов, *мас. %*: ПЭВД – 93–95, ДОФ – 2–4, инсектицид – 1–2 [7], бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат – 1–2.

Деформационно-прочностные показатели пленок (разрушающее напряжение при растяжении σ и относительное удлинение ϵ при разрыве) определяли по ГОСТ 14236-81 с помощью разрывной машины Instron 5567 (США). Регистрировали изменение деформационно-прочностных характеристик в процессе старения пленок, подвергаемых УФ-облучению по 8 *ч/сут* в течение 6 месяцев. Испытания проводили согласно методу, изложенному в ENISO 4892-2:2011 (Пластмасса. Методы испытаний на воздействие лабораторных источников света. Часть 2. Ксеноновые дуговые лампы).

ИК-спектры образцов исследуемых материалов регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 *см⁻¹* на ИК-Фурье спектрофотометре NICOLET 5700. Идентификацию и анализ полученных спектров осуществляли с использованием имеющихся данных по ИК-спектрам полимеров и органических соединений [8, 9, 10].

Исследование динамики синергетического выделения жидкой фазы (инсектицид/пластификатор) с поверхности полиэтиленовой пленки осуществляли гравиметрическим методом. Испытания проводили на пленочных образцах в виде квадратов со стороной 50 *мм*. Перед проведением испытаний образцы кондиционировали в течение 24 *ч*. Испытуемые образцы пленок взвешивали на аналитических весах марки Ohaus RV 64 с точностью до 0,001 *г*. Каждый образец состава ПЭВД/пластификатор/инсектицид помещали между двумя адсорбирующими пленками. Миграцию жидкой фазы в процентах измеряли по формулам 1, 2 (ГОСТ 14926):

$$\text{Миграция} = \frac{m \cdot 100}{m_1}, \quad (1)$$

$$m = \frac{m_2 + m_3}{2}, \quad (2)$$

где m_1 – масса образца до испытания, *г*; m_2 – потеря массы образца, *г*; m_3 – увеличение массы двух адсорбирующих пленок, *г*.

Инсектицидное действие пленок изучали относительно личинок платяной моли (*Tineola biselliella*) и личинок комнатных мух (*Musca domestica*). Гусениц моли выращивали в чашках Петри на агарсодержащих средах. Затем помещали в чашки образцы шерстяной ткани (3×3), которые были вложены в открытые конверты из исследуемой пленки. Через 30 суток регистрировали количество повреждений ткани (*p*) и бабочек (*n*) в чашках. Личинки мух (по 50 особей) помещали в бюксы на образцы исследуемых пленок. Спустя 5 *ч* регистрировали число (*m*) погибших личинок.

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 малом содержании инсектицида в составе композиции. Дозированное выделение паров из свободного объема полимерной матрицы продолжается до 3–4 лет, пока не израсходуется весь запас инсектицида.

По данным деформационно-прочностных показателей диапазон оптимальных концентраций ПЭВД соответствует 93–95 *мас. %*. Увеличение концентрации до 96 % (образец 4) приводит к снижению инсектицидности пленок, вероятно, за счет большей степени связывания молекул инсектицида и макромолекул ПЭВД, тормозящего выделение паров инсектицида (таблица 2).

Область оптимальных концентраций ДОФ составляет 2–4 %. Увеличение концентрации ДОФ до 5 % (образец 5) не приводит к улучшению деформационно-прочностных характеристик пленки по сравнению с образцом 2, содержащим 3 % ДОФ. Снижение содержания ДОФ до

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

№ образцов	Компоненты и их содержание, мас. %						Показатели свойств пленок						
	ПЭВД	ДОФ	Имидакло-прид	β -ципер-метрин	Пиримифос-метил	Tinuvin 783	Инсектицид-ность			Деформационно-прочностные характеристики σ (МПа)/ ϵ (%) после облучения в течение месяца			
							p	n	m, %	Месяц			
										0	1	2	3
1	92	4	2	-	-	2	0	0	100	8,4/400	8,2/380	7,9/370	7,9/370
2	93	3	2			2	0	0	100	8,6/400	8,3/380	8,1/370	8,1/370
3	95	2	2			1	0	0	100	8,6/400	8,4/380	8,2/380	8,1/370
4	96	2	1			1	8	4	90	8,7/380	8,4/380	8,3/380	8,1/370
5	93	5	1	-	-	1	0	0	100	8,5/380	8,3/380	8,0/370	8,0/370
6	95	1	2			2	5	2	95	8,6/390	8,4/380	8,3/380	8,1/370
7	95	3	0,5	-	-	1,5	10	5	85	8,6/380	8,3/380	8,1/370	8,1/370
8	93		3			1	0	0	100	8,6/380	8,2/370	8,1/380	8,0/370
9	95	3	1,5	-	-	0,5	8	5	88	8,6/390	7,6/370	6,2/330	5,5/310
10	93	2	2			3	0	0	100	8,6/390	8,3/390	8,1/380	8,1/370
11	94	3	-	1,5	-	1,5	0	0	100	8,6/390	8,3/380	8,3/380	8,0/370
12	94					1,5	1,5	0	0	100	8,5/380	8,3/380	8,3/380
13	94	3	3	-	-	-	0	0	100	11,4/410	7,5/370	6,2/330	5,4/300

1 % (образец 6) замедляет выделение инсектицида и обуславливает снижение инсектицидной активности пленки.

Снижение концентрации инсектицида до 0,5 % (образец 7) резко ухудшает инсектицидность пленки, а увеличение содержания до 3 % не дает выигрыша в эксплуатационных характеристиках пленки по сравнению с образцом 2 (2 мас %).

Оптимальная концентрация стабилизатора Tinuvin 783 соответствует диапазону 1–2 мас. %. При концентрации Tinuvin 783, равной 0,5 % (образец 9), заметно ухудшается инсектицидность пленки, по-видимому, вследствие нарушения синергетического соотношения концентраций Tinuvin 783/инсектицид. Увеличение содержания Tinuvin 783 до 3 % (образец 10) не приводит к улучшению эксплуатационных свойств пленки по сравнению с образцами 2 и 3, концентрация 2 и 1 мас. %.

Пленки оптимального состава (образцы 2 и 3) превосходят остальные образцы по стабильности деформационно-прочностных характеристик в условиях фотостарения, не уступая им по

инсектицидной активности. Эта закономерность справедлива для всех исследованных инсектицидов.

С целью подтверждения физико-химических взаимодействий, протекающих в инсектицидных пленочных образцах, была изучена совместимость пластификатора ДОФ и инсектицидов классов синтетические пиретроиды, неоникатиноиды, фосфорорганические соединения методом ИК-спектроскопии (МНПВО), а также сравнение спектров пропускания.

В ИК-спектре композиции ПЭВД/ДОФ/инсектицид/Tinuvin 783 в области 3400–3409 см⁻¹ наблюдается смещение широкой полосы поглощения в высокочастотную область, что является подтверждением образования водородных связей между функциональными группами композиции. Наличие данной полосы, очевидно, свидетельствует о равномерном распределении стабилизатора Tinuvin 783 в тройной композиции ПЭВД/ДОФ/инсектицид.

При сравнительном анализе ИК-спектров исходных образцов (ДОФ, перметрин, β -циперметрин, бинарных (ПЭВД/

Перметрин, ПЭВД/Циперметрин, ПЭВД/ β -циперметрин, ПЭВД/ДОФ; ДОФ/Перметрин, ДОФ/Циперметрин, ДОФ/ β -циперметрин) и тройных композиций (ПЭВД/ДОФ/Перметрин, ПЭВД/ДОФ/Циперметрин, ПЭВД/ДОФ/ β -циперметрин) наблюдается сдвиг полосы поглощения сложноэфирных групп ($C=O$) в области 1740–1726 $см^{-1}$ на 10–25 $см^{-1}$, что связано с участием этих групп в протекании физико-химических реакций при формировании пленок, внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим образование эфирных групп на примере тройных и бинарных композиций на основе действующего вещества Перметрин (торговая марка «Перметрин»).

Валентное колебание группы $C-C(=O)-O$ дает мультитриплетные полосы в области 1300–1160 $см^{-1}$ (рисунок 1).

Наличие интенсивной широкой полосы отражения композиции ПЭВД/ДОФ/Перметрин/Tinuvin 783 в области 1258,3 $см^{-1}$ указывает на появление эфирной связи ($=C-O-C$) (рисунок 1), образующейся за счет физико-химиче-

ских взаимодействий между молекулами ДОФ и Перметрин, что подтверждается вкладом бинарной композиции – ДОФ/Перметрин (1271,9 $см^{-1}$) в образовании связей в системе ПЭВД/ДОФ/Перметрин/Tinuvin 783.

Широкая полоса отражения композиции ПЭВД/ДОФ/Перметрин/Tinuvin 783 в области 1137–1117 $см^{-1}$, описывающая эфирную связь, образуется за счет физико-химических взаимодействий в бинарной композиции ДОФ/Перметрин (1122,4 $см^{-1}$). А появление широкой полосы пропускания в области 1138–1119 $см^{-1}$ подтверждает вклад простой эфирной связи ($C-O-C$) (рисунок 1), которая также образуется за счет бинарной композиции ДОФ/Перметрин (1122,4 $см^{-1}$) при взаимодействии инсектицида Перметрин и пластификатора ДОФ.

В процессе термоокислительной деструкции происходит уменьшение числа групп ($-OH$) ДОФ и образование эфирной связи ($=C-O-C$) с молекулой инсектицида (рисунок 2).

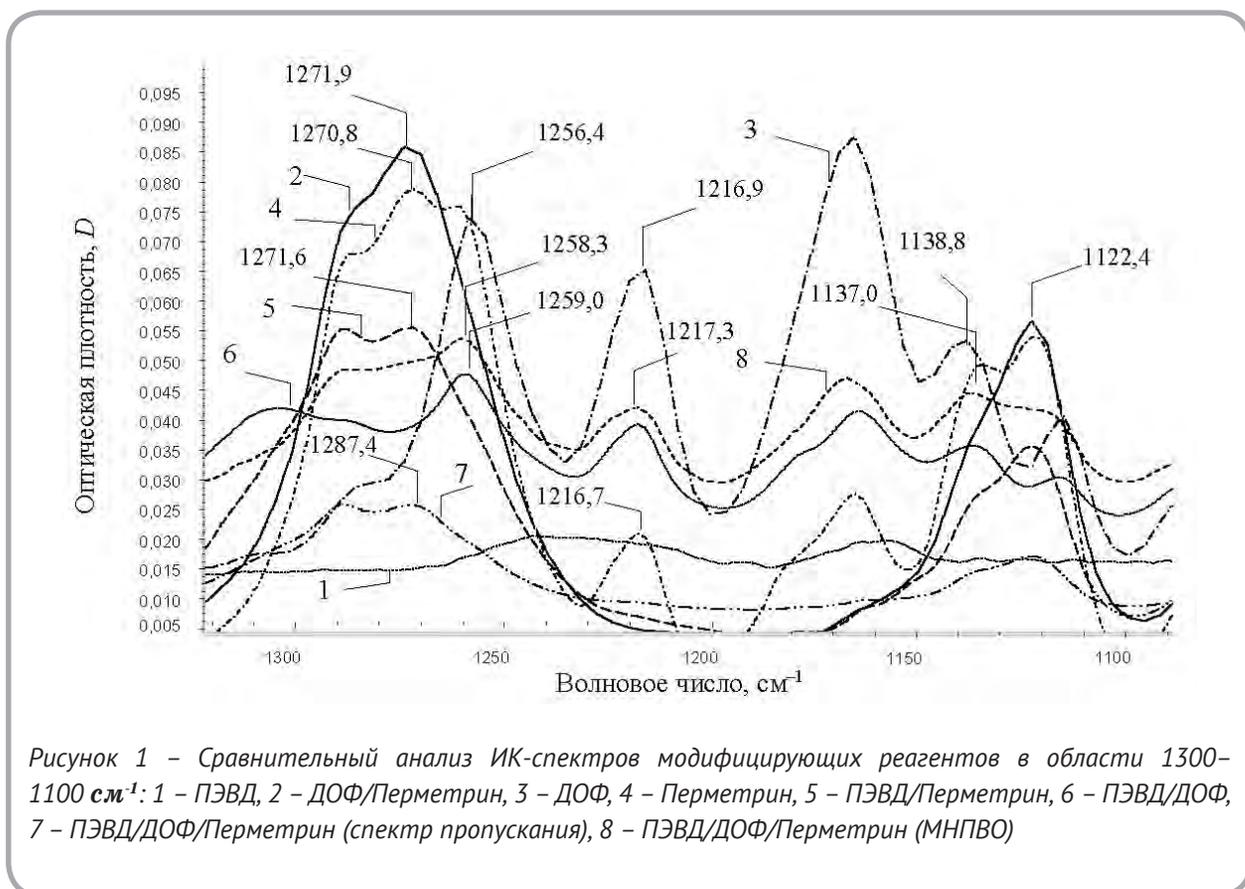


Рисунок 1 – Сравнительный анализ ИК-спектров модифицирующих реагентов в области 1300–1100 $см^{-1}$: 1 – ПЭВД, 2 – ДОФ/Перметрин, 3 – ДОФ, 4 – Перметрин, 5 – ПЭВД/Перметрин, 6 – ПЭВД/ДОФ, 7 – ПЭВД/ДОФ/Перметрин (спектр пропускания), 8 – ПЭВД/ДОФ/Перметрин (МНПВО)

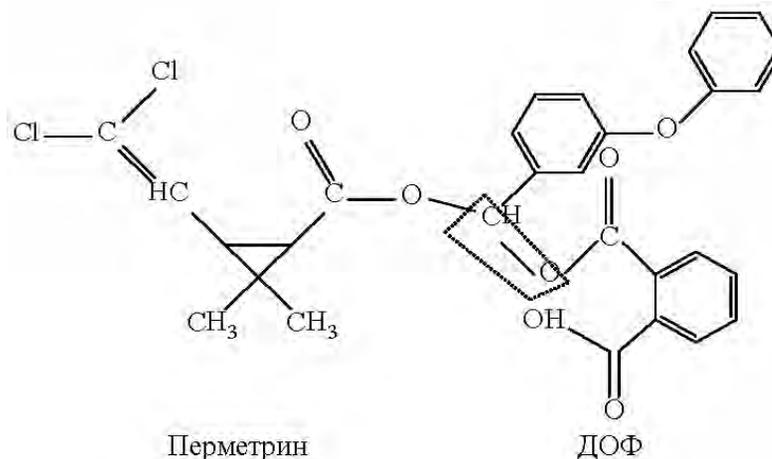


Рисунок 2 – Образование эфирной связи между молекулами инсектицида Перметрин и пластификатора ДОФ

Синерезис является сложным процессом, включающим выпотевание жидкости и испарение легколетучих компонентов. Введение в экструдруемую смесь пластификатора ДОФ (2–3 мас. %) 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. С увеличением

концентрации ДОФ (> 5 мас. %) в композиционных пленках скорость синерезиса возрастает и соответственно увеличивается интенсивность диффузии инсектицида, однако снижается время инсектицидной активности композиционных пленок.

На рисунке 3 представлена кинетическая зависимость выделения жидкой фазы с поверхности композиционной полиэтиленовой пленки состава ПЭВД/ДОФ/инсектицид Tinuvin 783.

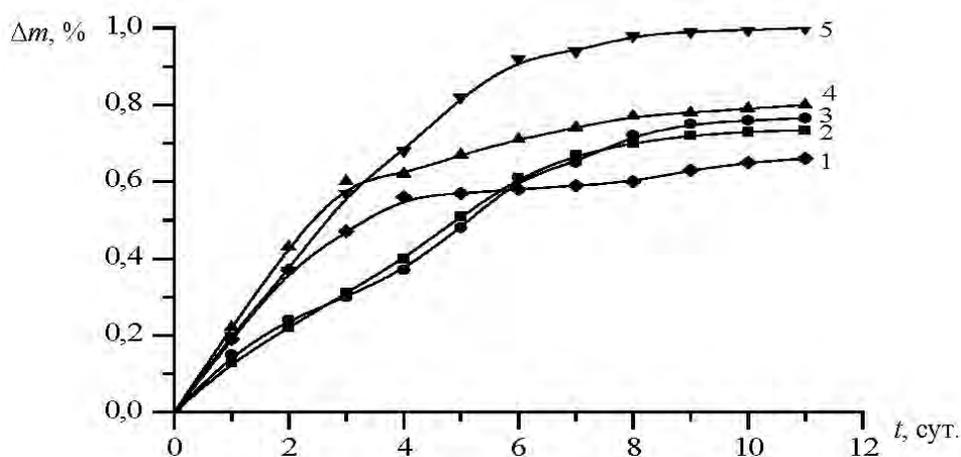


Рисунок 3 – Кинетическая зависимость выделения жидкой фазы с поверхности композиционной полиэтиленовой пленки ПЭВД/ДОФ (2%)/инсектицид (1%)/Tinuvin 783 (1%): 1 – ПЭВД/ДОФ/Имидаклоприд/Tinuvin 783, 2 – ПЭВД/ДОФ/Перметрин/Tinuvin 783, 3 – ПЭВД/ДОФ/Циперметрин/Tinuvin 783, 4 – ПЭВД/ДОФ/ β -циперметрин/Tinuvin 783, 5 – ПЭВД/ДОФ/Пиримифос-метил/Tinuvin 783

Исследование инсектицидных полимерных образцов, содержащих 5 *мас. %* модифицирующей жидкости (ДОФ – 3 %, инсектицид – 2 %), подтверждает линейную зависимость синерезиса от природы инсектицида. Максимальное выделение жидкой фазы достигается на 10 сутки с момента формирования полимерного композита и составляет ~1,5 *мас. %*. Через 30 суток происходит незначительное изменение выделения модификатора (~ 1,7 *мас. %*), а к 60 суткам интенсивность выделения жидкой фазы заметно уменьшается и составляет ~ 2 *мас. %*.

Установлено, что около 3 *мас. %* модифицирующей жидкости частично расходуется при формировании образцов, а около 2 *мас. %* остается в полимерной матрице, что позволяет судить о возможности физико-химических процессов, протекающих при формировании композита образованием сшитой сетки композита, которая препятствует дальнейшему синерезису модифицирующей жидкости.

ВЫВОДЫ

Введение целевых добавок инсектицидов из классов синтетических пиретроидов (Преметрин, Циперметрин, β -циперметрин), фосфорорганических соединений (Пиримифос-метил), неоникотиноидов (Имидаклоприд) и УФ-стабилизатора из класса стерически-затрудненных аминов – бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (Tinuvin 783) в полимерную мат-

рицу на основе ПЭВД свидетельствует о протекании 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 (~8,1 МПа)), стойкость к воздействию УФ-лучей, обладающий пролонгированным действием, высокой инсектицидной активностью, длительным сроком эксплуатации.

Разработанная многофункциональная инсектицидная пленка может найти применение на предприятиях химической промышленности, выпускающих полимерную пленочную продукцию. Использование инсектицидной укрывной пленки пролонгированного действия позволит решить проблему защиты сельскохозяйственных угодий, лесных хвое-лиственных насаждений от насекомых-фитофагов, а также снизить потери от биоповреждения упакованных в пленочные чехлы изделий легкой промышленности.

Для производства многофункциональной полимерной пленки может быть рекомендована композиция следующего состава (*мас. %*): ПЭВД – 93–96, пластификатор (ДОФ) – 2–3, инсектицид – 1–2, стабилизатор (Tinuvin 783) – 1–2.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бумага, пропитанная инсектицидными действующими веществами: патент RU 2450517, Штефан Шюле, Бернхард Летцнер, Жофре Аллс, Франсуа Акль; заявитель Байер КропСайенс АГ. – № 2008149431/13, МПК А01N53/00, А01N25/20, А01P7/04. – Оpubл. 20.05.12, Официальный патентный бюллетень РФ «Изобретения. Полезные модели», Федеральная служба по интеллектуальной собственности, 2012, № 14, 4 с.

REFERENCES

1. Paper impregnated with insecticidal active substances: patent RU 2450517 [Bumaga, propitannaja insekticidnymi dejstvujushimi veshhestvami: pat. RU 2450517], Stefan Schuele, Bernhard Letzner, Joffre Alls, Francois Akl; applicant Bayer CropScience AG. – vol. 2008149431/13, IPC A01N53/00, A01N25/20, A01P7/04. – Publ. 20.05.12, Official Patent Bulletin of the Russian Federation "Inventions. Utility Models", Federal Intellectual Property Service, 2012, vol. 14, 4 p.

2. *Инсектицидные композиции с замедленным высвобождением*: патент RU 2475026, Монсонис Гуэль Эдуард, Кортес Бареа Хорди; заявитель ЭС.СИ. ДЖОНСОН ЭНД САН, ИНК. (US). – № 2009146030, МПК А01N53/06, А01N53/02, А01N25/10, А01N25/02, А01P7/04. – Опубл 20.02.13, Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам, 2013, Бюл. № 5.
3. *Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь 2017 год*, Каталог пестицидов и удобрений, разрешенных для применения в Республике Беларусь.
4. Лашкина, Е. В., Ермолович, О. А. (2012), Разработка многофункциональных полимерных пленок для защиты сельскохозяйственных и лесных угодий от насекомых-фитофагов, *Материалы VI Международная научная конференция «Природная среда Полесья и устойчивое развитие агропромышленного комплекса региона»*, Брест, 2012, ГНУ «Полесский аграрно-экологический институт» НАН РБ, С. 156–159.
5. *Стабилизатор для полиолефинов*: патент. US 6869992, Gugumus Fran. cedilla. ois. (Allschwil, CH); заявитель Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY), МПК C08K5/34 – Appl. No. 10/182,073; заявл. 23.07.02; опубл. 22.03.05.
6. Цвайфель, Х., Цвайфель, Х., Маер, Р. Д., Шиллер, М. (2016), *Добавки к полимерам. Справочник*, Санкт-Петербург, Профессия, 2016, 1088 с.
7. Лашкина, Е. В. (2010), Физико-химические параметры активных композиционных материалов на основе полиолефинов, Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности, *Труды 9-й Международной научно-практической конференции*, Санкт-Петербург, 2010, С. 322–323.
2. *Sustained release insecticidal compositions: patent RU 2475026* [Insekticidnye kompozicii s zamedlennym vysvobozhdeniem: patent RU 2475026], Monsonis Guell Edouard, Cortez Barea Jordi; applicant ES S.I. JOHNSON AND SUN, INC. (US). – vol. 2009146030, IPC A01N53/06, A01N53/02, A01N25/10, A01N25/02, A01P7/04. – Publ 20.02.13, Federal Service for Intellectual Property, Patents and Trademarks, 2013, Bul. No. 5.
3. *The state register of means of protection of plants (pesticides) and fertilizers allowed for use in the territory of Republic of Belarus 2017*, Katalog pesticidov i udobrenij, razreshennyh dlja primeneniya v Respublike Belarus'.
4. Lashkina, E. V., Ermolovich, O. A. (2012), Development of multifunctional polymer films to protect agricultural and forest land from insect phytophages [Razrabotka mnogofunkcional'nyh polimernyh plenok dlja zashhity sel'skhozajstvennyh i lesnyh ugodij ot nasekomyh-fitofagov], *Materials of the VI International Scientific Conference "The Natural Environment of Polesie and the Sustainable Development of the Agro-Industrial Complex of the Region"*, Brest, 2012, GNU "Polesky Agrarian and Ecological Institute" NAS RB, pp. 156–159.
5. *Stabilizer for polyolefins*: patent. US 6869992 [Stabilizator dlja poliolefinov: pat. US 6869992], Gugumus Fran. cedilla. ois. (Allschwil, CH); applicant Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY), IPC S08K5/34 – Appl. No. 10/182.073; filed. 07.23.02; publ. 03.22.05.
6. Zweifel, H., Zweifel, H., Maer, R. D., Schiller, M. (2016), *Dobavki k polimeram. Spravochnik* [Additives to polymers. Directory], St. Petersburg, Profession, 2016, 1088 p.
7. Lashkina, E. V. (2010), Physical and chemical parameters of active composite materials on the basis of polyolefins [Fiziko-himicheskie parametry aktivnyh kompozicionnyh materialov na osnove poliolefinov], Research, development

8. Преч, Э., Бюльманн, Ф., Аффольтер, К. (2006), *Определение строения органических соединений*, Москва, Мир, 440 с.
9. Тарутина, Л. И. (1986), *Спектральный анализ полимеров*, Ленинград, Химия, 248 с.
10. Дехант, И. (1986), *Инфракрасная спектроскопия полимеров*, Москва, Химия, 472 с.
- and use of high technologies in the industry, *Proceedings of the 9th International scientific and practical conference*, St. Petersburg, 2010, pp. 322–323.
8. Prech, E., Bulmann, F., Affolter, K. (2006), *Opredelenie stroenija organicheskikh soedinenij* [Determination of the structure of organic compounds], Moscow, Mir, 440 p.
9. Tarutina, L. I. (1986), *Spektral'nyj analiz polimerov* [Spectral analysis of polymers], Leningrad, Chemistry, 248 p.
10. Dekhant, I. (1986), *Infrakrasnaja spektroskopija polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers], Moscow, Chemistry, 472 p.

Статья поступила в редакцию 17. 10. 2020 г.