

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ И АСКОРБИНОВУЮ КИСЛОТУ

© Е. В. Воробьева

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
246019, Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Советская, д. 104
E-mail: evorobyova@gsu.by

Поступила в Редакцию 9 ноября 2020 г.
После доработки 8 сентября 2021 г.
Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

Методом ИК-спектроскопии изучена термоокислительная стойкость полиэтиленовых пленок, содержащих аскорбиновую кислоту и дисперсную медь. Экспериментально показано, что при совместном введении в полиэтилен аскорбиновой кислоты и дисперсной меди наблюдается небольшой синергический эффект увеличения термоокислительной стойкости в полученном композите. Предложена схема, объясняющая причины наблюдаемого эффекта увеличения термоокислительной стойкости полиэтилена. Выявлено оптимальное соотношение концентраций меди и аскорбиновой кислоты, приводящее к эффективному увеличению термоокислительной стойкости полимерной пленки. Выбор модификаторов и их концентраций в полимере произведен в соответствии с основными требованиями к составу оксо-добавок для полиолефинов.

Ключевые слова: полиэтилен; термоокисление; индукционный период окисления; аскорбиновая кислота; медь; синергический эффект; оксо-добавки

DOI: 10.31857/S0044461821090061

Последние десятилетия промышленность постоянно наращивала объемы производства полимерных материалов, в том числе и полиолефинов (Р). Однако биоразложение отработанных полимеров в отличие от других материалов протекает очень медленно, поэтому количество полимерных отходов постоянно растет. В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды полимерными отходами является одной из самых острых. Сложившаяся экологическая ситуация требует разработки и внедрения новых материалов, способных к быстрой биодegradации или биоразложению. В настоящее время рынок биоразлагаемых пластиков на основе полигидроксиалканатов, поликапролактона, полилактида очень невелик по сравнению с рынком, номенклатурой и объемами производств традиционных углеводородных полимерных материалов. Лучшим выходом из этой ситуации является разработка специальных оксо-добавок для полимеров, которые обеспечивают их быструю деградацию в биотической среде после периода эксплуатации и стадии абиотического окисления [1, 2].

Одна из стратегий создания оксо-добавок и соответственно оксо-биодegradируемых полиолефинов заключается в следующем. В состав комплексной оксо-добавки вводят антиоксидант, ингибирующий процесс окисления и способствующий сохранению потребительских свойств во время заявляемого периода эксплуатации, и катализатор процесса окисления, обеспечивающий быстрый процесс стадии абиогенного окисления и деструкции полимера [3–5]. Варьируя соотношение этих двух компонентов в составе добавки или в составе самого полимера, можно регулировать срок эксплуатации получаемого оксо-биоразлагаемого материала. Обычно в качестве катализатора окисления используют соединения металлов переменной валентности, реже фотосенсибилизирующие вещества. Например, применяемая для полиолефинов оксо-добавка D₂W (Symphony Environmental Technologies plc.) содержит несколько соединений переходных металлов (кобальта, железа, марганца, меди, цинка, церия, никеля) [5]. Антиоксидантами в составе оксо-добавок

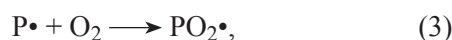
могут быть как синтетические продукты, так и органические соединения природного происхождения. Природные антиоксиданты в составе оксо-добавок являются приоритетными, так как они нетоксичны, повышают вероятность успешной ассимиляции полимера микроорганизмами [6]. В составе запатентованных оксо-биоразлагающих добавок [7, 8] присутствуют стеарат кобальта и лимонная кислота; в [9] оксо-биоразлагаемые изделия из пластика содержат соли металлов (Fe, Se, Co, Mn, Cu) и стерически затрудненный амин; многослойная биоразлагаемая пленка, описанная в [10], содержит оксо-добавку, состоящую из карбоксилата металла и алифатической полигидроксикарбоновой кислоты в качестве антиокислительного агента. В предлагаемой работе изучена термоокислительная стойкость полиэтилена, содержащего медь в качестве катализатора окисления и аскорбиновую кислоту в качестве малотоксичного, природного антиоксиданта.

Процесс окисления полиолефинов хорошо изучен, он протекает по свободнорадикальному механизму и включает стадии зарождения, развития, вырожденно-разветвления и обрыва цепи [1, 11]:

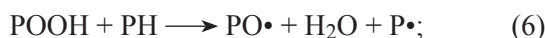
Зарождение цепей



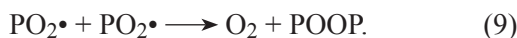
Развитие (продолжение) цепи



Вырожденное разветвление цепи

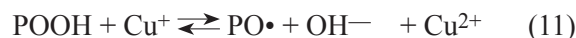
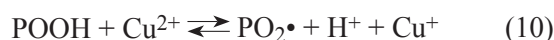


Обрыв цепей

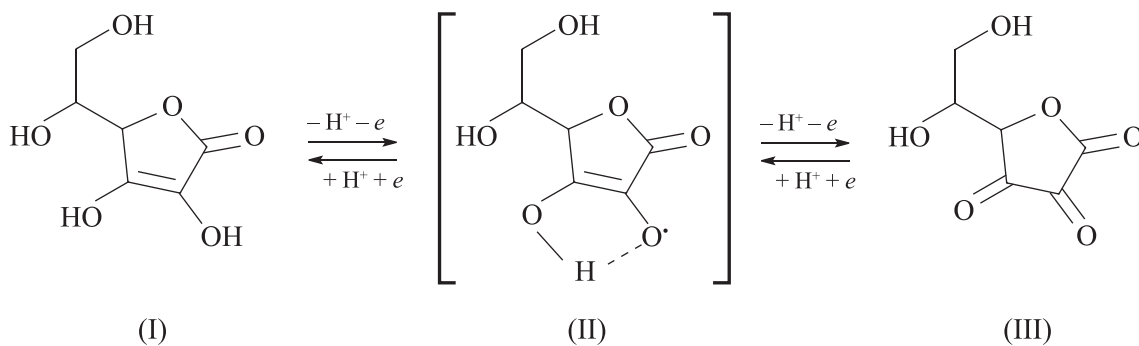


Образующийся на стадии развития цепи (4) гидропероксид ROOH является главным разветвляющим агентом. Гидропероксид нестабилен, распадается (5), (6) с образованием новых свободных радикалов RO•, HO•, R•, ROO•, которые также отрывают атомы водорода от молекулы полимера и начинают новые цепи окислительных превращений. По этой причине основные механизмы антиокислительной защиты полимеров сводятся либо к подавлению реакции распада гидропероксида ROOH (вещества с подвижным водородом в составе молекул), либо к его разрушению без образования активных радикалов. При дальнейшем течении процесса окисления вследствие распада гидропероксидных групп и алкоксирадикалов в полимере появляются карбонильные, карбоксильные и другие кислородсодержащие группы, которые регистрируются методом ИК-спектроскопии.

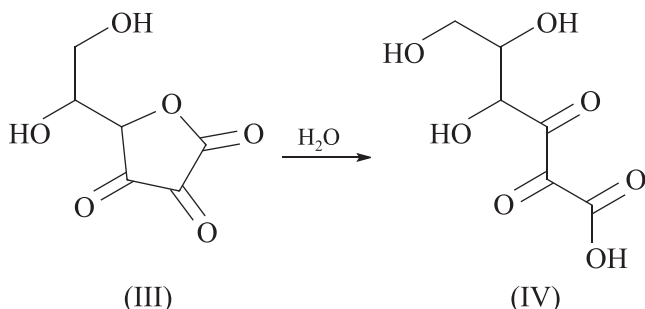
Каталитическое влияние дисперсной меди на процесс окисления полиэтилена описано в работе [12]. Для этого металла в отличие от других металлов переменной валентности характерно явление перехода от катализа окислительных процессов к ингибированию при накоплении металлосодержащих веществ в объеме полимера, называемое автоингибированием. Ионы металлов переменной валентности инициируют окисление, но их основное каталитическое воздействие на окисление полимера реализуется через циклическое разложение образующихся в полимере гидропероксидов [11]:



Антиокислительные свойства аскорбиновой кислоты основаны на ее способности к реакциям дегидрирования за счет подвижных водородных атомов эндиолевой группировки [13]. При дегидрировании аскорбиновая кислота (I) обратимо окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты (III) через стадию образования неустойчивого радикала монодегидроаскорбиновой кислоты (II):

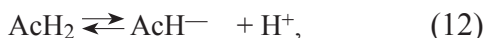


Дегидроаскорбиновая кислота (III) способна к гидролитической дециклизации с получением 2,3-дигулоновой кислоты (IV), данная реакция протекает необратимо:



Обычно, если модификаторы независимы друг от друга в своем влиянии на термоокислительную стойкость полимера, то их совместное введение в его состав приводит к аддитивному эффекту, который представляет собой усредненный результат от введения каждого из этих модификаторов по отдельности. При аддитивном эффекте аскорбиновой кислоты и меди в полиэтилене термоокислительная стойкость полимерного образца должна быть ниже, чем термоокислительная стойкость двухкомпонентного композита полиэтилен–аскорбиновая кислота (антиоксидант), но выше, чем термоокислительная стойкость композита полиэтилен–медь (катализатор окисления). Однако на практике выявлены случаи, когда введение нескольких модификаторов в полимер приводит к неожиданным результатам. Термоокислительная стойкость многокомпонентных образцов может либо неаддитивно снижаться — антагонистический эффект, либо неаддитивно возрастать — синергический эффект. Такие явления имеют сложный механизм, связанный с физико-химическими взаимодействиями модификаторов или продуктов их превращений друг с другом или с полимером. Например, в [14] описан антагонистический эффект для системы полиэтилен–медь–фенольный антиоксидант и синергический эффект для системы полиэтилен–медь–аминный антиоксидант.

Потенциально медь и аскорбиновая кислота способны к взаимодействию, окислительно-восстановительные взаимодействия ионов меди и молекул аскорбиновой кислоты могут быть описаны схемой [15, 16]



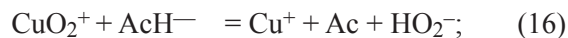
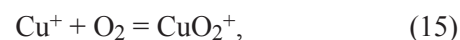
где AsH_2 — аскорбиновая кислота.

В работе [17] предложен цепной механизм каталитического окисления аскорбиновой кислоты кислородом в присутствии меди:

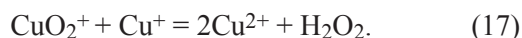
Стадия иницирования



Стадия роста цепи



Стадия обрыва цепи



Реакции взаимодействия меди и аскорбиновой кислоты приводят к ее окислению, а значит, можно предположить антагонистический эффект модификаторов в композите полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота и не рекомендовать их совместное использование в составе оксо-добавок к полиолефинам. Однако приведенные взаимодействия меди и аскорбиновой кислоты характерны для растворов, а в полимере, где молекулярная подвижность среды существенно ниже, их взаимодействия не изучены. Также нужно отметить, что вводимая в полимер дисперсная медь является восстановленной формой металла, что также ставит под сомнение реализацию приведенной схемы реакций в полимерном композите полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота. Таким образом, существуют доводы, подтверждающие гипотезу антагонизма модификаторов аскорбиновой кислоты и меди в полиэтилене, приводящего к резкому снижению термоокислительной стойкости полимера, также приведены аргументы в пользу аддитивного изменения термоокислительной стойкости полиэтиленовых пленок, содержащих медь и аскорбиновую кислоту.

Цель работы — изучить изменение термоокислительной стойкости полиэтиленовых пленок при совместном введении двух модификаторов дисперсной меди (катализатор окисления) и аскорбиновой кислоты (ингибитор окисления).

Экспериментальная часть

Основным объектом исследования является порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (марка 277-73, ООО «Ставролен»), в который вводили слабый антиоксидант аскорбиновую кислоту — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (гамма-лактон-2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты, ООО «Уралхиминвест») и дисперсную медь (размер частиц 5–10 мкм, ОАО «Уралэлектромедь»).

Для приготовления образцов к навескам порошков полимера и металлического наполнителя (медь) добавляли растворитель (ацетон, ч.д.а., ООО «Экохимтех»), суспензию тщательно перемешивали на магнитной мешалке. После испарения растворителя к сухим смесям добавляли определенное количество порошка аскорбиновой кислоты и повторяли процедуру введения модификатора с использованием растворителя.

Пленочные образцы толщиной 100 мкм получали методом термического прессования (температура 150°C, продолжительность 15–20 с), контроль толщины проводили микрометром (микрометр рычажный с наружным индикатором МРИ-100 75-100 0.01, Челябинский инструментальный завод); пленки, не отвечающие заданной толщине, выбраковывались. Полученные образцы наплавляли на неактивные к окислению подложки из КВг (прозрачные в ИК-области спектра) и проводили их термоиспытания в термошкафах (при свободном доступе кислорода) при температуре 150°C. Через 0.5–1.0 ч термовоздействия образцы доставали из термошкафа, охлаждали до комнатной температуры, затем регистрировали ИК-спектры. После проведенного ИК-анализа образцы опять помещали в термошкаф и продолжали термоокисление.

Процесс окисления контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре Vertex 70 (Brüker). Степень окисления определяли по оптической плотности полосы поглощения 1720 см⁻¹, относящейся к карбонильным группам, стандартной выбрана полоса 1465 см⁻¹. Оптическая плотность (D) рассчитывалась как отношение площадей пиков 1720 см⁻¹ (границы пика 1840–1670 см⁻¹) и 1465 см⁻¹ (границы пика 1505–1390 см⁻¹), что позволяло зафиксировать поглощение карбонила (C=O) в составе альдегидных, кетонных, карбоксильных и сложноэфирных групп. В ИК-спектрах испытуемых образцов рассчитывали площадь (S) полосы поглощения 3550 см⁻¹ (границы пика 3570–3525 см⁻¹), относящуюся к валентным колебаниям связи O—H гидропероксидных групп [18, 19]. Значения площади полосы поглощения 3550 см⁻¹ не стандартизировались по аналитической полосе, так как в этой области поглощают молекулы паров воды.

Все расчеты площадей полос поглощения выполнены с помощью программы OPUS 7.0.

Термоокислительную стойкость полимерных образцов оценивали продолжительностью индукционного периода окисления — временем от начала термовоздействия до активного накопления карбонильных групп. В течение индукционного периода

окисления оптическая плотность полосы 1720 см⁻¹ в ИК-спектрах образцов изменялась от нулевых значений до 0.04–0.05 ед.

Обсуждение результатов

При окислении образца полиэтиленовой пленки без модификаторов накопление карбонильных групп начинается спустя 1 ч после начала термообработки при 150°C (рис. 1, *a*, кривая 1). При дополнительном введении в полиэтилен дисперсной меди индукционный период окисления пленки полиэтилена сокращается. Отметим, что индукционный период окисления пленки, содержащей 1% меди, составляет всего 0.5 ч (рис. 1, кривая 5), а периоды индукции пленок, содержащих от 3 до 10 мас% дисперсной меди, характеризуются практически нулевыми значениями (рис. 1, *a*, кривые 6–8).

Уменьшение продолжительности индукционного периода окисления образцов полиэтиленовых пленок вызвано каталитическим влиянием меди на процессы окисления полимерного материала [12]. При высоких концентрациях меди в пленках, например 5 или 7 мас%, ускорение окисления сменяется ингибированием этого процесса: оптическая плотность полосы 1720 см⁻¹ в ИК-спектрах таких пленок достигает предельных значений и не изменяется при дальнейшей термообработке (рис. 1, *a*, конечные участки кривых 9, 8). Отметим, что чем выше концентрация меди в пленке, тем скорее наступает стадия ингибирования и тем ниже уровень окисленности пленки на этой стадии.

Аскорбиновая кислота при введении в полиэтилен ингибирует окислительный процесс и увеличивает индукционный период окисления полиэтиленовых пленок: при концентрации аскорбиновой кислоты 1 мас% индукционный период окисления пленки составляет 2 ч (рис. 1, *a*, кривая 3), а при концентрации 3% — 5.5 ч (рис. 1, *a*, кривая 5).

При сравнении хода кривых окисления образцов полиэтиленовых пленок с медью и образцов с аскорбиновой кислотой можно отметить, что пленки, содержащие аскорбиновую кислоту, характеризуются более плавным переходом из стадии индукционного периода в стадию активного накопления карбонильных групп по показателю D_{1720} . Это объясняется тем, что не только сама аскорбиновая кислота, но и ее окисленные молекулы (дегидроаскорбиновая кислота) обладают антиокислительными свойствами. Такие последовательные превращения аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот растягивают во времени процесс накопления карбонильных групп.

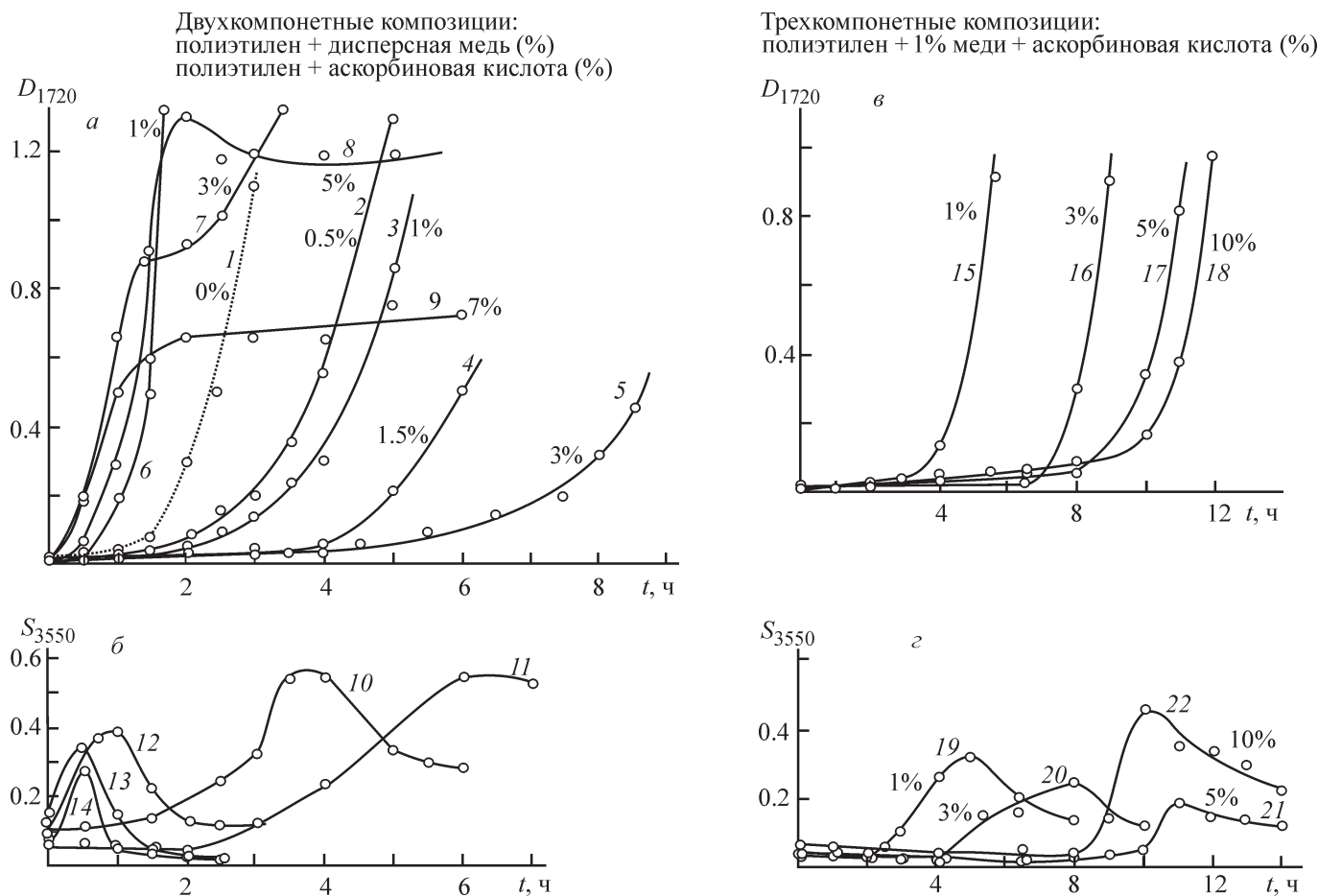


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} (а, в) и площади полосы поглощения 3550 см^{-1} (б, г) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих аскорбиновую кислоту 0.5 (2), 1.0 (3, 10), 1.5 (4), 3 мас% (5, 11) или дисперсную медь 1 (6, 12), 3 (7, 13), 5 (8), 7 мас% (9, 14), а также в полиэтиленовых пленках, содержащих дисперсную медь (1%) и аскорбиновую кислоту в количестве 1 (15, 19), 3 (16, 20), 5 (17, 21), 10 мас% (18, 22), при термоокислении.

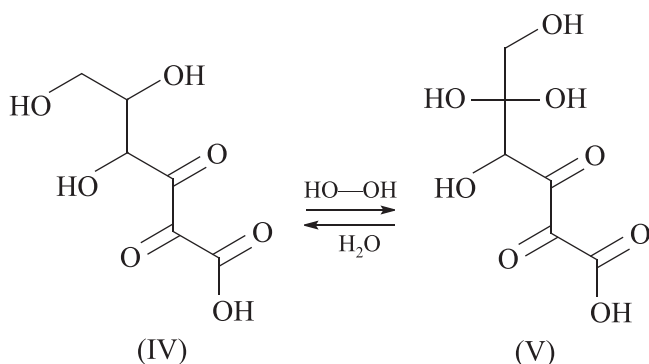
1 — полиэтиленовая пленка без модификаторов.

Толщина пленок 100 мкм, температура термоокисления 150°C .

Изменение площади полосы поглощения 3550 см^{-1} в ИК-спектрах пленочных образцов (рис. 1, б) показывает, что накопление гидропероксидных групп начинается значительно раньше времени окончания индукционного периода окисления. Это является ожидаемым, так как при окислении органических веществ, в том числе и полиэтилена, первичными кислородсодержащими соединениями являются гидропероксиды (4), которые при дальнейшем развитии процесса окисления приводят к вырожденному разветвлению цепей превращений (5), (6). В образцах, содержащих медь, резкий рост концентрации гидропероксидов (площадь полосы поглощения 3550 см^{-1}) соответствует стадии катализа окисления полимера, а переход к стадии ингибирования окисления сопровождается снижением содержания гидропероксидов и выходом значений площади

полосы поглощения 3550 см^{-1} на уровень низких значений (рис. 1, б, кривые 12–14). ИК-спектры образцов, содержащих аскорбиновую кислоту, в целом характеризуются плавным ростом значений площади полосы 3550 см^{-1} , который начинается еще на стадии индукционного периода окисления (рис. 1, б, кривые 10, 11). Аскорбиновая кислота и ее окисленные формы способны к взаимодействию с гидропероксидами, это обстоятельство не позволяет гидропероксидам быстро достигать высоких концентраций в полимере. В [20] утверждается, что частично окисленные формы аскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновая (III) и 2,3-дикетогулоновая кислоты (IV) более активны во взаимодействии с пероксидом водорода, чем собственно аскорбиновая кислота. Приведена схема взаимодействия 2,3-дикетогулоновой кислоты (IV) с пероксидом водорода с

образованием 4,5,5,6-тетрагидрокси-2,3-дикетогексановой кислоты (V):



В [20] высказано мнение, что в ряде исследований за антиокислительное действие аскорбиновой кислоты принимают совокупный результат антиокислительного действия не только аскорбиновой кислоты и ее окисленных форм. Такой недетализированный подход обусловлен тем, что окисленные формы кислоты обычно образуются в очень малых количествах. При этом ингибирующее действие 2,3-дикетогулоновой кислоты (IV) в процессах разрушения гидропероксидных соединений значительно превышает действие собственно аскорбиновой кислоты, т. е. можно увеличить антиокислительные или ингибирующие свойства добавки аскорбиновой кислоты, если создать условия для дополнительного образования ее окисленных форм.

Рассмотрим изменение термоокислительной стойкости образцов трехкомпонентных композиций полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота (рис. 1, в). В качестве рабочей выбрана концентрация меди 1%, так как для такого количества металла отсутствует стадия ингибирования окисления, что необходимо для быстрого протекания стадии абиогенного разрушения оксо-биоразлагаемых полимеров. Введение аскорбиновой кислоты приводит к росту термоокислительной стойкости, однако с ростом ее концентрации эффективность добавки аскорбиновой кислоты снижается. Так, индукционный период окисления пленки, содержащей 1% меди и 5% аскорбиновой кислоты, — 8 ч (рис. 1, в, кривая 17), пленка, содержащая в 2 раза больше аскорбиновой кислоты, увеличивает свой индукционный период всего на 1 ч (рис. 1, в, кривая 18), т. е. оптимальное соотношение концентраций меди и аскорбиновой кислоты примерно 1:5, а при соотношении модификаторов выше 1:10 значимого повышения термоокислительной стойкости композитов полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота не происходит.

Согласно экспериментальным данным и вопреки ожиданиям, при совместном введении меди и аскорбиновой кислоты в полиэтилен обнаруживается синергический эффект термоокислительной стойкости. Для сравнения: индукционный период окисления пленок, содержащих только 1% аскорбиновой кислоты, — 2 ч, а для пленок, содержащих 1% меди, индукционный период окисления составляет менее 0.5 ч, но при введении 1% меди и 1% аскорбиновой кислоты в полиэтилен образец характеризуется периодом индукции продолжительностью 3 ч (рис. 1, в, кривая 15). Синергический эффект этих модификаторов отмечен и для образцов, содержащих 3 мас% аскорбиновой кислоты и 1 мас% меди, индукционный период окисления такой пленки составил 6.5 ч (рис. 1, в, кривая 16), что на 1 ч больше, чем индукционный период пленки, содержащей такое же количество аскорбиновой кислоты без меди.

По нашему мнению, полученный синергический эффект можно объяснить следующим образом. Как известно, медь выполняет свою каталитическую роль, только находясь в ионной форме [11], перейти в которую она может только при условии образования в полимерном образце окисленных продуктов. С началом термовоздействия на трехкомпонентную композицию аскорбиновая кислота ингибирует окислительные процессы в полимере и не дает возможности металлу перейти в ионное состояние и выполнить каталитическую функцию. Следы карбоксилатов металла (малоинтенсивная полоса поглощения в области 1620–1630 см⁻¹) фиксируются в ИК-спектрах пленок только спустя несколько часов после окончания индукционного периода окисления (рис. 2). При развитии процесса термоокисления полимерного композита аскорбиновая кислота расходуется, накапливаются ее окисленные формы, а в полимере появляются первые гидропероксидные группы (полоса поглощения 3550 см⁻¹) (рис. 2). С образовавшимися гидропероксидными группами могут вступать во взаимодействие ионы меди, неизрасходованные молекулы аскорбиновой кислоты и окисленные продукты аскорбиновой кислоты. Из трех перечисленных реагентов к этому времени в окисляющейся системе больше всего содержится окисленных молекул аскорбиновой кислоты. Как мы уже отмечали выше, окисленные формы аскорбиновой кислоты активнее аскорбиновой кислоты в реакциях дезактивации гидропероксидов. Таким образом, дезактивация гидропероксидов окисленными формами аскорбиновой кислоты дополнительно тормозит процесс окисления полиэтилена и увеличивает индукционный период окисления трехкомпонентных образцов пленок по

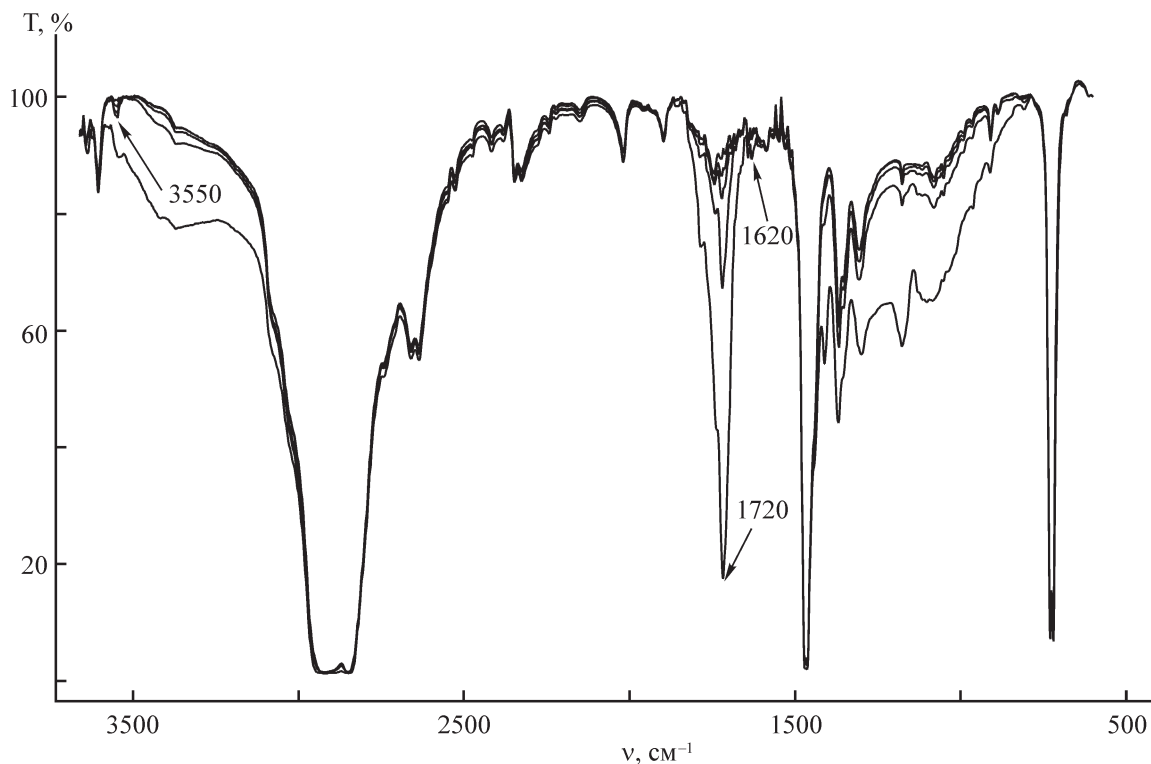


Рис. 2. ИК-спектры образца полиэтиленовой пленки, содержащей 1% дисперсной меди и 1% аскорбиновой кислоты, окисленного в течение 1–5 ч при температуре 150°C.

сравнению с двухкомпонентными образцами полиэтилен–аскорбиновая кислота. Дополнительное образование окисленных форм аскорбиновой кислоты по сравнению с двухкомпонентными пленками полиэтилен–аскорбиновая кислота обеспечивает медь.

Порошок дисперсной меди в трехкомпонентной системе полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота катализирует процесс окисления обоих органических компонентов системы. Каталитическое воздействие меди на полимер малозаметно, так как ее основное влияние реализуется только при достаточном количестве гидропероксидов, отсутствующих на начальной стадии окисления композита. Каталитическое влияние меди на процесс окисления аскорбиновой кислоты ускоряет образование ее окисленных форм, которые более эффективны в ингибировании окислительных процессов, чем сама аскорбиновая кислота, т. е. синергический эффект представляет собой результат более выраженного образования окисленных форм аскорбиновой кислоты (катализатор медь) и их ингибирующего действия на процесс окисления полиэтилена.

Обнаруженный синергический эффект требует дальнейшего детального изучения, что планируется в дальнейшем. Однако в рамках проведенной работы

можно привести доказательства предложенной схемы взаимодействия компонентов системы полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота. Если образующиеся в расплаве композита гидропероксиды дезактивируются аскорбиновой кислотой и ее окисленными формами, образованными в результате контактного каталитического действия меди, то с ростом концентрации аскорбиновой кислоты увеличивается вероятность контакта медь–аскорбиновая кислота в расплаве полиэтилена. Таким образом, количество гидропероксидов на стадии окончания индукционного периода окисления должно уменьшаться с увеличением концентрации аскорбиновой кислоты, что мы и наблюдаем в действительности (рис. 1, 2, кривые 19–21). При большой разнице в концентрациях компонентов медь–аскорбиновая кислота, например 1:10, некоторая часть аскорбиновой кислоты не имеет контакта с медью, а следовательно, ведет себя как в двухкомпонентном композите полиэтилен–аскорбиновая кислота. В результате при термоокислении таких образцов отмечается более значительное накопление гидропероксидных групп еще на стадии индукционного периода окисления, а затем их более высокое содержание к окончанию индукционного периода окисления композита (рис. 1, 2, кривая 22). По этой причине индукционные периоды окисления

образцов, содержащих 5 и 10% аскорбиновой кислоты, различаются всего на 1 ч (при концентрации меди 1%).

Выводы

Исследования показали, что при совместном введении аскорбиновой кислоты и дисперсной меди в полиэтилен модификаторы не проявляют ожидаемого аддитивного или антагонистического влияния на термоокислительную стойкость полимера. Напротив, обнаружено синергическое увеличение термоокислительной стойкости полимерного материала трехкомпонентной композиции полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота по сравнению с образцами, содержащими только антиокислительный модификатор аскорбиновую кислоту. Установлено, что синергизм проявляется при определенном соотношении компонентов в составе полиэтиленовой пленки: если содержание меди 1%, то рекомендуемая концентрация аскорбиновой кислоты 1–3%; при массовом соотношении дисперсная медь:аскорбиновая кислота 1:10 и выше значимого повышения термоокислительной стойкости не происходит. В работе предложена схема взаимодействия модификаторов и продуктов окисления полимера, объясняющая синергический рост термоокислительной стойкости материала.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», задание 6.77; 2019–2020 гг., подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание № 4.1.4, 2021–2025 гг.).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Воробьева Елена Валерьевна, к.х.н., доцент, профиль в Scopus: Vorobyova, E. V.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5580-6990>

Список литературы

- [1] Ammala A., Bateman S., Dean K., Petinakis E., Sangwan P., Wong S., Yuan Q., Long Y., Colin P., Leong K. H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins // *Prog. Polym. Sci.* 2011. V. 36. N 8. P.1015–1049.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
- [2] Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Wiles D. M. Oxo-biodegradable polymers: present status and future perspectives // *Handbook of biodegradable polymers* / Eds A. Lendlein, A. Sisson. Wiley Online Library, 2011. P. 376–398.
<https://doi.org/10.1002/9783527635818.ch16>
- [3] Wiles D. M., Scott G. Polyolefins with controlled environmental degradability // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. N 7. P. 1581–1592. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.010>
- [4] Nikolić M. A., Gauthier E., Colwell J. M., Halley P., Bottle S. E., Laycock B., Truss R. The challenges in lifetime prediction of oxodegradable polyolefin and biodegradable polymer films // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. V. 145. P. 102–119. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.018>
- [5] Луканина Ю. К., Колесникова Н. Н., Попов А. А., Хватов А. В. Металлосодержащие добавки для оксо-разложения полиэтилена // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. Вып. 4. С. 69–73.
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19040095>
[Lukanina Y. K., Kolesnikova N. N., Popov A. A., Khvatov A. V. Metal-containing additives for polyethylene oxo-degradation // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019 V. 13. P. 369–373.
<https://doi.org/10.1134/S1990793119020209>].
- [6] Григорьева Е. А., Попов А. А., Ольхов А. А., Колесникова Н. Н. Биодegradация пористых материалов на основе полиэтилена и природных наполнителей // *Биохим. физика: Тр. XVI Междунар. молодеж. конф. ИБХФ РАН-ВУЗы. М.: РУДН, 2017. С. 7–9.*
- [7] Pat. US 5854304A (publ. 1998). Degradable/compostable concentrates, process for making degradable/compostable packaging materials and the products thereof.
- [8] Пат. РФ 2352597 С1 (опубл. 2009). Биоразлагаемая гранулированная полиолефиновая композиция и способ ее получения.
- [9] Pat. US 20050154097 (publ. 2005) Stabilized articles.
- [10] Pat. US 20060280923 (publ. 2006). Controlled multilayer degradable film.
- [11] Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 147.
- [12] Lin D. G., Vorobieva E. V. On oxidation and adhesion of copper-filled PE // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 80. N 11. P. 2047–2052. <https://doi.org/10.1002/app.1303>
- [13] Nimse S. B., Pal D. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms // *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 35. P. 27986–28006.
<https://doi.org/10.1039/C4RA13315C>
- [14] Лин Д. Г., Воробьева Е. В., Марченко Н. В. Влияние меди на окисление полиэтилена, содержащего ан-

- тиоксиданты // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1527–1532 [Lin D. G., Vorob'eva E. V., Marchenko N. V. Influence of copper on oxidation of polyethylene containing antioxidants // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. N 9. P. 1503–1507. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0547-x>].
- [15] Xu J., Jordan R. B. Kinetics and mechanism of the reaction of aqueous copper (II) with ascorbic acid // Inorg. Chem. 1990. V. 29. N 16. P. 2933–2936.
- [16] Кадырова Р. Г., Кабиров Г. Ф., Муллахметов Р. Р. Изучение реакции комплексообразования аскорбиновой кислоты с ионами цинка и меди (II) // Учен. зап. Казан. гос. акад. ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана. 2015. Т. 222. № 2. С. 118–123.
- [17] Shtamm E. V., Purmal A. P., Skurlatov Y. I. Mechanism of catalytic ascorbic acid oxidation system Cu^{2+} –ascorbic acid– O_2 // Int. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 461–494. <https://doi.org/10.1002/kin.550110503>
- [18] Lacoste J., Carlsson D. J. Gamma-, photo- and thermally- initiated oxidation of linear low-density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1992. V. 30. N 3. P. 493–500. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300316>
- [19] Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. С. 163.
- [20] Deutsch J. C. Ascorbic acid oxidation by hydrogen peroxide // Anal. Biochem. 1998. V. 255. N 1. P. 1–7.
-