

ОКСОРАЗЛАГАЕМАЯ НАНОКОМПОЗИТНАЯ ПЛЕНКА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© А. А. Атаханов, И. Х. Турдикулов, Н. Ш. Ашуров

Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан,
100128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, д. 76
E-mail: a-atakhonov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 августа 2022 г.
После доработки 9 ноября 2022 г.
Принята к публикации 22 ноября 2022 г.

Получена композитная пленка на основе полиэтилена с различным содержанием наночастиц прооксиданта — карбоксилата железа, разлагаемая под действием ультрафиолетовых лучей. Методами инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии изучена структура оксоразлагаемых композиционных пленок, показано изменение структуры под влиянием ультрафиолетового излучения. Выявлено, что в зависимости от содержания прооксиданта возможно регулирование периода разложения пленок.

Ключевые слова: оксоразлагаемая пленка; полиэтилен; прооксидант; наноконпозиция

DOI: 10.31857/S0044461822080102; EDN: NXUKSR

В последние годы объем производства полимерных материалов на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) непрерывно и стремительно возрастает. Параллельно увеличивается количество пластиковых отходов, создающих угрозу экосистеме планеты. Известно, что материалы на основе полиолефинов не разлагаются в естественных условиях десятки лет [1]. Создание биоразлагаемых полимерных материалов в настоящее время является приоритетным направлением новых технологий, реализация которого позволит минимизировать загрязнение окружающей среды полимерными отходами [2].

Частичное или полное разложение композиционных материалов на основе синтетических полимеров может быть достигнуто добавлением в состав композиции различных природных полимерных наполнителей (целлюлоза, крахмал, пектин и др.) [3–5], полимеров, синтезированных из возобновляемого сырья биотехнологическими методами (полигидроксисилканоаты, полилактид и т. д.) [6], прооксидантов [7] и др. В случае использования полимерных наполнителей остается открытым вопрос о разложении полиолефиновой части материала, так как биоразложению подвергается в основном наполненная часть композиции [8].

Представляет интерес включение в состав композиции добавок — прооксидантов, инициирующих разложение полиолефинов под действием ультрафиолетовых лучей [9]. Однако между этими добавками и полиолефинами отсутствует термодинамическая совместимость, что приводит к ухудшению механических свойств композиционных пленок. В связи с этим в полимерную композицию добавляют компатибилизатор, который способствует образованию прочных связей на границе раздела полимер–наполнитель, уменьшению размера частиц наполнителя до наноразмера и равномерному распределению дисперсной фазы в полимерной матрице.

Цель работы — получение оксоразлагаемой наноструктурной композиции на основе полиэтилена, исследование процесса ее разложения под действием ультрафиолетового излучения в зависимости от состава композиции.

Экспериментальная часть

Материалы: линейный полиэтилен низкой плотности марки F-0320 [плотность 0.9180–0.9220 г·см⁻³, показатель текучести расплава 2.5–3.5 г·10⁻¹ мин (при 2.16 кгс), ООО «Шуртанский газохимический

комплекс»], прооксидант — карбоксилат железа (молекулярная масса $906 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$, Jiango Plastic Co., Ltd), низкомолекулярный полиэтилен (молекулярная масса $1.2 \cdot 10^3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$, ООО «Шуртанский газохимический комплекс»), малеиновый ангидрид (99%, Sigma-Aldrich, кат. № M188), стирол (99%, Sigma-Aldrich, кат. № S4972), перекись бензоила (75%, Sigma-Aldrich, кат. № 8.01641), *n*-ксилол (99%, Sigma-Aldrich, кат. № 8.08691), азот газобразный (99.5%, ООО «Максам Чирчик»), ацетон (99.5%, ООО «Химреактивинвест»).

Компатибилизатор — малеинизированный низкомолекулярный полиэтилен синтезировали по следующей методике: в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой и термометром, загружали 9.0 г низкомолекулярного полиэтилена и нагревали при температуре $110\text{--}115^\circ\text{C}$ до полного его плавления. Добавили 1.0 г малеинового ангидрида, 1.33 мл стирола и смесь перемешивали до образования прозрачного расплава. Затем в реакционную смесь по каплям добавили 1.33 мл 2.3%-ного раствора перекиси бензоила в ксилоле. Смесь перемешивали при температуре $110\text{--}115^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в атмосфере азота. Продукт реакции осадили в 60 мл ацетона. Осадок промывали 3 раза в 100 мл ацетона и отфильтровывали, затем сушили в вакуумной печи при 60°C до постоянной массы. Выход продукта составил 8.2 г (82 мас%), степень прививки 9%.

Оксоразлагаемый полимерный компаунд получали путем предварительного смешения компонентов (полиэтилен:прооксидант:компатибилизатор = 88:10:2 мас%) в течение 30 мин в двухшнековом лабораторном экструдере ($D = 22.5 \text{ мм}$, $L/D = 40:1$) при $T = 190^\circ\text{C}$ и скорости вращения шнека $400 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Пленку формировали способом выдувки на лабораторном одношнековом экструдере ($D = 25 \text{ мм}$, $L = 20 \text{ см}$): температура по зонам — 170, 180, 190, 180°C ; скорость шнека $60 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Содержание прооксиданта в композиции составляло 1.0, 2.5, 3.3 и 4.0 мас%.

Процесс оксоразложения пленок проводили путем воздействия УФ-излучения в специальной ультрафиолетовой камере КБУ-1 СПУ (ОАО «Смоленское специальное конструкторско-технологическое бюро систем программного управления»), где в качестве источника ультрафиолетового излучения используется лампа TUV 15W (Philips) (длина волны 253.7 нм), обеспечивающая облученность не менее $1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$. Образцы готовили размером $15 \times 15 \text{ см}$, толщиной 40 мкм.

Показатель текучести расплава образцов определяли на приборе Melt Flow Tester DH-MI-BP (Dong

Guan Hong Tuo Instruments Co., Ltd) при температуре 190°C и нагрузке 2.16 кгс.*

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре Inventio-S (Bruker) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне $4000\text{--}500 \text{ см}^{-1}$.

Рентгенографические исследования оксоразлагаемых пленок проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku) с монохроматизированным CuK_α -излучением, выделенным никелевым фильтром с длиной волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ при 40 кВ и силой тока 15 мА в интервале $2\theta = 2^\circ\text{--}40^\circ$.

Расчет степени кристалличности (СК) проводили по оценке интенсивности максимального пика и по формуле**

$$\text{СК} = \frac{I_k}{(I_k + KI_a)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где I_k и I_a — интенсивность кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния соответственно, K — поправочный коэффициент.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера***

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}. \quad (2)$$

где L — эффективный размер кристаллита (Å); λ — длина волны, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; θ — угол Брэгга (град); k — коэффициент, зависящий от формы кристаллита, $k = 0.9$; β — ширина полувысоты пика (град).

Термический анализ образцов проводили на синхронном термическом анализаторе Stapt-1600TG-DTA/DSC (Stapt Clinseis) путем нагрева $\sim 5 \text{ мг}$ образца в воздушной среде от 25 до 900°C (скорость нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$). С помощью компьютерной программы Linseis TA Evaluation Software были определены энтальпия плавления (ΔH) и температура плавления ($T_{\text{пл}}$) образцов.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord 210 UV-Vis (Analytik Jena), область сканирования 190–1000 нм, щель 1 нм. Скорость сканирования $5 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$.

Определение морфологии и топографии поверхности пленочных материалов проводили методом атомно-силовой микроскопии (полуконтактный метод)

* ГОСТ 11645–2021. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов.

** Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Пер. с англ. Ю. К. Годовского и В. С. Папкина. М.: Мир, 1976. С. 459.

*** Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. С. 30.

на сканирующем зондовом микроскопе Agilent 5500 при комнатной температуре, используя кремниевые кантилеверы с жесткостью $9.5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ и резонансной частотой 192 кГц. Максимальная область сканирования по координатам X , Y составляет $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, по Z — 1 мкм.

Измерения прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости проводили на разрывной машине AG-X Plus (Shimadzu).^{*} С целью определения модуля упругости растяжение осуществляли со скоростью $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ до значения деформации 0.3%, а далее со скоростью $20 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Введение прооксиданта в состав композиции до 10 мас% приводит к увеличению текучести расплава композиции и способствует повышению показателя текучести расплава до 3.95 (Доп. материалы, рис. 1), которое, вероятно, связано с пластифицирующим эффектом карбоксилатов [10]. ИК-спектроскопические исследования образцов оксоразлагаемых пленок показали, что прооксидант не влияет на структуру полиэтилена, так как не происходит взаимодействия компонентов на молекулярном уровне. При этом наблюдается появление новых полос поглощения в области $1575\text{--}1540 \text{ см}^{-1}$, относящихся к карбоксилатным группам прооксиданта, и в области 580 см^{-1} , относящихся к Me—O -связи. С увеличением содержания прооксиданта в композиции увеличивается интенсивность этих полос (Доп. материалы, рис. 2).

Исследование влияния УФ-облучения на структуру оксоразлагаемой композиции показало, что с ростом времени облучения на ИК-спектрах проявляются новые полосы поглощения в области $1740\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям кетонной группы C=O . Чем больше содержание прооксиданта в составе композиции и время облучения пленок, тем выше интенсивность полос поглощения в области $1740\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2). По механизму окислительной деструкции полиолефинов [11, 12] под действием УФ-облучения и кислорода воздуха образуются радикалы карбоксилатов прооксиданта, которые атакуют цепь полиолефина, образуя первичные гидроксильные группы с дальнейшим их окислением до альдегидных, карбонильных и карбоксильных групп.

Содержание карбонильных групп может быть выражено карбонильным индексом, который опре-

деляется как соотношение между площадями полос поглощения карбонильных групп карбоновых кислот (1740 см^{-1}) и $\text{—CH}_2\text{—}$ группы полиэтилена (1470 см^{-1}) [13]. Карбонильный индекс повышается с увеличением содержания прооксиданта в композиции и продолжительности облучения (рис. 3).

Включение прооксиданта в состав композиции до 3.3 мас% приводит к интенсивному разложению пленки, дальнейшее увеличение концентрации прооксиданта незначительно увеличивает карбоксильный индекс, т. е. 3.3 мас% является оптимальной концентрацией прооксиданта для получения оксоразлагаемых пленок с меньшим временем разложения.

Полоса поглощения полиэтилена в ИК-спектрах в области $750\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, соответствующая маятниковому деформационному колебанию, характеризует кристаллическую фазу полиэтилена, и аморфной фазе соответствует одна полоса поглощения при 720 см^{-1} [14]. В спектрах УФ-облученных оксоразлагаемых композиций (9 сут облучения) присутствует полоса поглощения при 720 см^{-1} и появляется маленькое плечо при 730 см^{-1} . С увеличением времени УФ-облучения (16 сут облучения) наблюдаются отчетливые две полосы в вышеуказанных областях поглощения (Доп. материалы, рис. 3–7). Это свидетельствует о том, что степень кристалличности полиэтилена увеличивается после УФ-облучения пленок.

Введение прооксиданта незначительно влияет на степень кристалличности полиэтилена (Доп. материалы, рис. 8–10). После УФ-облучения наблюдаются увеличение степени кристалличности полиэтилена и изменение параметров кристаллических структур, и чем длительнее облучение, тем выше степень кристалличности (табл. 1).

В дифрактограммах проявляются кристаллические рефлексы при $2\theta = 19^\circ, 21^\circ$ и 23° , относящиеся к плоскостям (101), (110) и (200), интенсивность которых повышается с увеличением времени УФ-облучения, свидетельствующая о росте степени кристалличности (рис. 4).

Увеличение степени кристалличности полиэтиленовых пленок после УФ-облучения также наблюдалось в работах [15, 16]. Повышение кристалличности является косвенным результатом разрыва цепи молекулы полиэтилена в аморфных областях. Разрыв цепи позволяет образовавшимся низкомолекулярным сегментам кристаллизоваться или действовать как зародышеобразователи для увеличения скорости кристаллизации. Создание карбонильных полярных связей также может привести к наблюдаемому увеличению степени кристалличности [17].

^{*} ASTM D638-14. Standard test method for tensile properties of plastics.

Таблица 1

Параметры кристаллических структур композиций полиэтилен/карбоксилат железа, содержащих 1.0, 2.5, 3.3, 4.0 мас% карбоксилата железа

Время УФ-облучения, сут	Индекс Миллера <i>hkl</i>	Угол Брэгга 2 θ , град	Межплоскостное расстояние <i>d</i> , Å	Ширина полувысоты пика β , град	Размер кристаллита L_{hkl} , Å
Содержание карбоксилата железа 1.0 мас%					
0	101	19.38	4.57	0.45	185
	110	21.48	4.13	0.44	188
	200	23.75	3.74	0.73	116
9	101	19.42	4.56	0.42	199
	110	21.50	4.12	0.43	193
	200	23.82	3.73	0.64	132
16	101	19.47	4.55	0.51	166
	110	21.56	4.11	0.49	172
	200	23.81	3.73	0.73	116
Содержание карбоксилата железа 2.5 мас%					
0	101	19.40	4.57	1.01	83
	110	21.48	4.13	0.48	175
	200	23.73	3.74	0.93	91
9	101	19.48	4.55	3.40	25
	110	21.50	4.12	0.42	199
	200	23.66	3.76	2.60	33
16	101	19.43	4.56	0.47	180
	110	21.50	4.12	0.46	181
	200	23.77	3.74	0.68	123
Содержание карбоксилата железа 3.3 мас%					
0	101	19.33	4.58	0.61	136
	110	21.40	4.14	0.55	151
	200	23.63	3.76	0.81	104
9	101	19.49	4.55	0.52	161
	110	21.57	4.11	0.51	165
	200	23.78	3.73	0.75	113
16	101	19.40	4.57	0.43	194
	110	21.51	4.12	0.42	197
	200	23.77	3.74	0.69	124
Содержание карбоксилата железа 4.0 мас%					
0	101	19.33	4.58	0.56	149
	110	21.45	4.13	0.49	171
	200	23.70	3.75	0.73	116
9	101	19.40	4.57	0.40	211
	110	21.48	4.13	0.41	202
	200	23.76	3.74	0.70	121
16	101	19.40	4.12	0.48	185
	110	21.49	3.73	0.68	174
	200	23.81	3.29	0.30	126

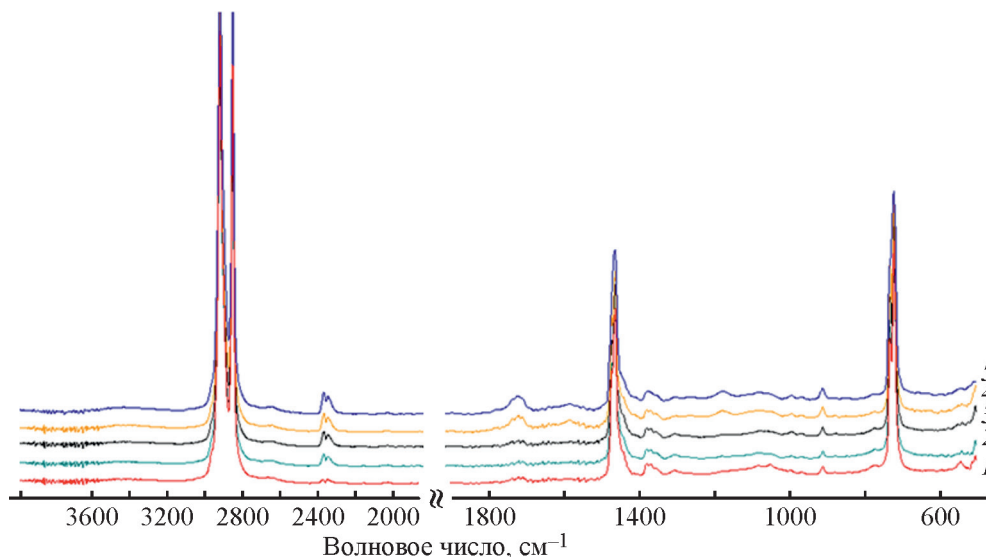


Рис. 1. ИК-спектры композиции полиэтилен/карбоксилат железа.
УФ-облучение в течение 16 сут.
Содержание карбоксилата железа (мас%): 1 — 0, 2 — 1.0, 3 — 2.5, 4 — 3.3, 5 — 4.0.

Увеличение концентрации прооксиданта в составе пленки приводит к уменьшению термостабильности композиций (Доп. материалы, рис. 11, 12), при этом наблюдается рост энтальпии плавления (ΔH) композиций (табл. 2) и понижение температуры плавления ($T_{пл}$).

Частицы прооксиданта равномерно распределены в матрице полимера; они имеют сферическую и игольчатую форму, их размеры находятся в интервале 5–130 нм с наибольшим количеством частиц размером 26–70 нм (рис. 5).

После 16 сут УФ-облучения наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения и сдвиг полос в сторону высоких значений (Доп. материалы, рис. 13, 14), что подтверждает образование в системе новых функциональных хромофорных (кетонных, альдегидных, карбоксильных) групп, свидетельствующих о процессе оксоразложения композиции.

Введение прооксиданта в состав композиции незначительно понижает прочность пленок при разрыве, при этом их относительное удлинение не изменяется (рис. 6). Но после УФ-облучения композита

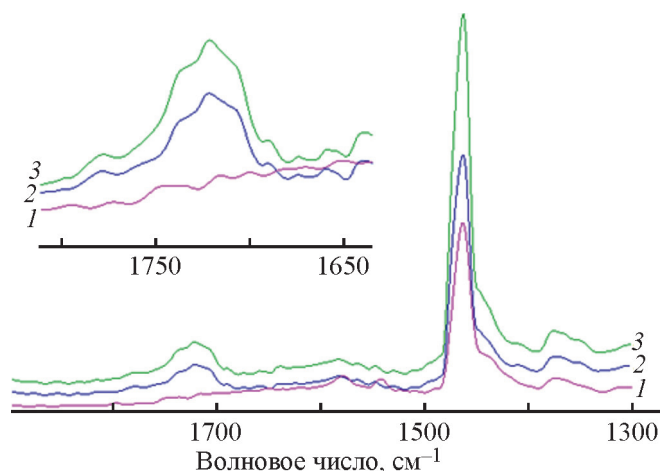


Рис. 2. ИК-спектры УФ-облученной композиции полиэтилен/карбоксилат железа.
Содержание карбоксилата железа 2.5 мас%.
Время УФ-облучения (сут): 1 — 0, 2 — 9, 3 — 16.

прочность при разрыве и относительное удлинение пленок снижаются. Установлено, что чем больше со-

Таблица 2

Энтальпия плавления и температура плавления образцов композиции полиэтилен/карбоксилат железа

Параметр	Содержание карбоксилата железа в композиции, мас%				
	0	1.0	2.5	3.3	4.0
Энтальпия плавления ΔH , Дж·кг ⁻¹	-6.76	-60.52	-54.08	-52.39	-51.68
Температура плавления $T_{пл}$, °С	114.4	117.9	114.6	114.8	114.9

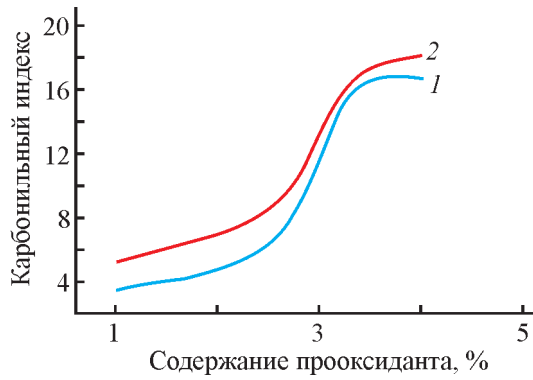


Рис. 3. Зависимость карбонильного индекса от содержания карбоксилата железа в композиции полиэтилен/карбоксилат железа.

Время УФ-облучения (сут): 1 — 9, 2 — 16.

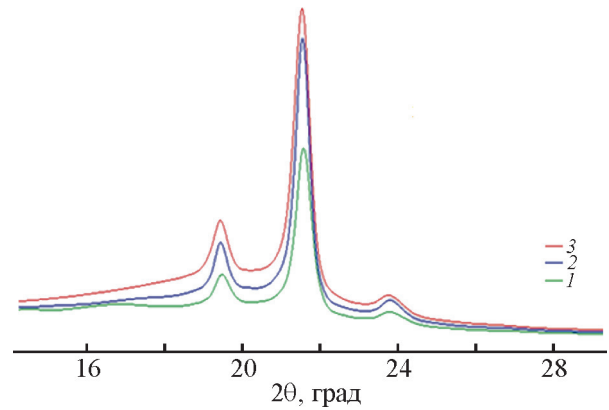


Рис. 4. Дифрактограмма УФ-облученных композиций полиэтилен/карбоксилат железа, содержащих 2.5 мас% карбоксилата железа.

Время облучения (сут): 1 — 0, 2 — 9, 3 — 16.

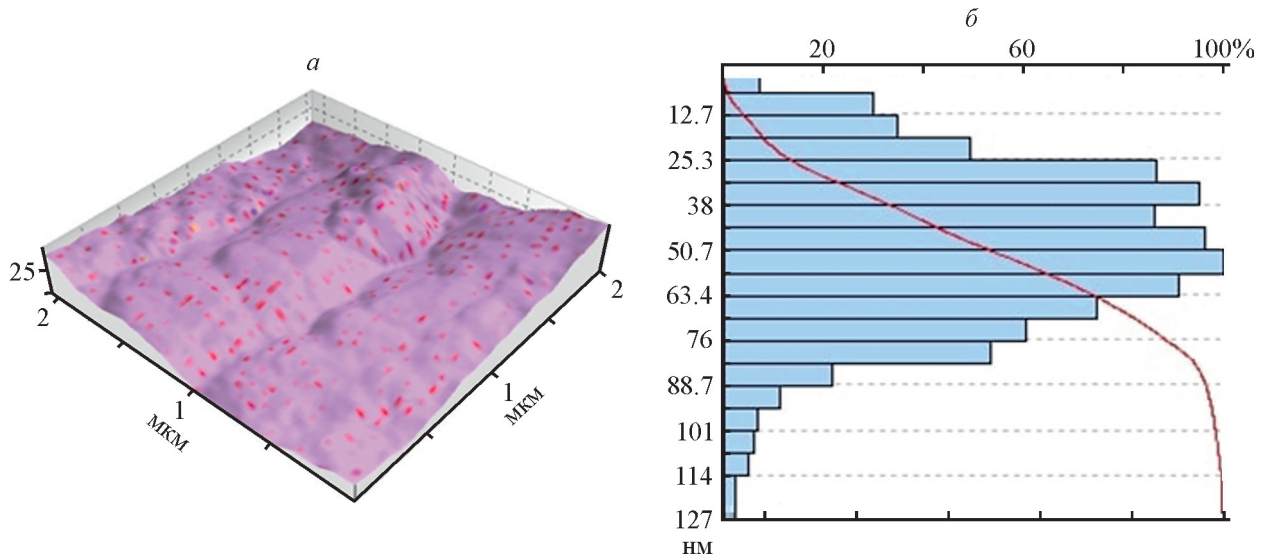


Рис. 5. Результаты исследований композиционной пленки полиэтилен/карбоксилат железа атомно-силовой микроскопией.

а — фазовое разделение, *б* — распределение частиц по размерам.

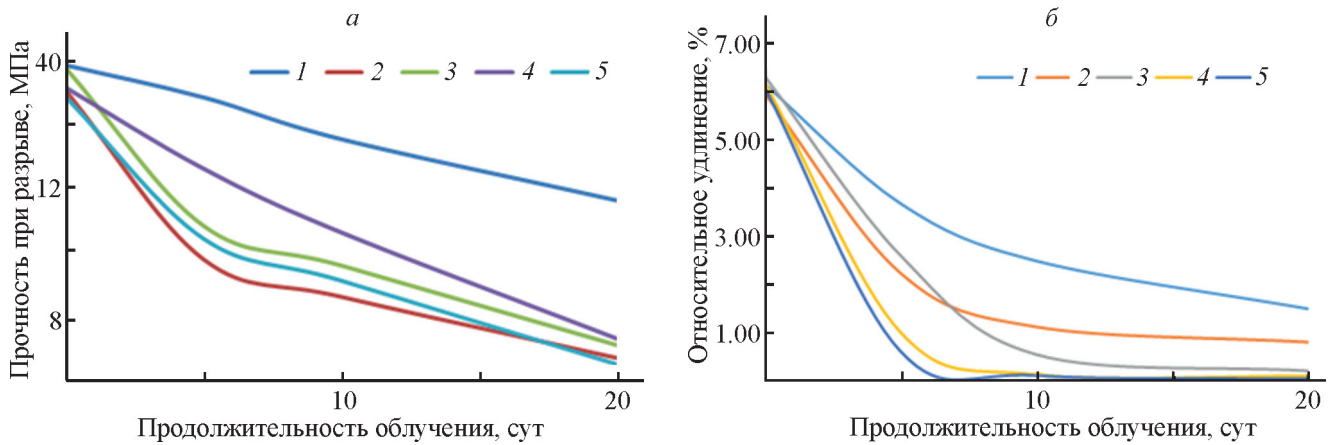


Рис. 6. Зависимость прочности композиционных пленок полиэтилен/карбоксилат железа при разрыве (*а*) и относительного удлинения (*б*) от продолжительности облучения.

1 — полиэтилен без добавок; содержание карбоксилата железа (мас%): 2 — 1.0, 3 — 2.5, 4 — 3.3, 5 — 4.0.

держание прооксиданта и длительное УФ-облучение, тем ниже механические показатели пленок. При повышении содержания прооксиданта наблюдаются уменьшение прочности пленок до 6 МПа и резкое снижение относительного удлинения. После УФ-облучения пленки в течение 16 сут зафиксирована ее деформация и высокая хрупкость (Доп. материалы, рис. 15).

Выводы

На основе полимерной композиции полиэтилен/прооксидант получены оксоразлагаемые нанокompозитные пленки. При добавлении компатибилизатора в состав полимерной композиции достигнуто равномерное распределение частиц прооксиданта в полиэтиленовой матрице со средним размером частиц в интервале 26–70 нм. Увеличение содержания прооксиданта в полимерной композиции и времени УФ-облучения пленок приводит к изменению структуры полимерной композиции и ухудшению механических показателей оксоразлагаемых нанокompозитных пленок. Концентрация прооксиданта 3.3 мас% является оптимальной для получения оксоразлагаемых пленок с наименьшим временем разложения. Возможность практического применения оксоразлагаемых нанокompозитных пленок в качестве упаковочных материалов подтверждается их механическими прочностными характеристиками до УФ-облучения на уровне показателей полиэтиленовой пленки без добавок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Атаханов — определение цели и задач исследований, разработка плана исследований; И. Х. Турдикулов — проведение экспериментов по получению образцов композиций, исследование УФ-облучения, изучение механических свойств пленок; Н. Ш. Ашуров — исследование композиций методами атомно-силовой микроскопии, инфракрасной спектроскопии, ультрафиолетовой спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

Информация об авторах

Атаханов Абдумутолиб Абдупаттаевич, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4975-3658>

Турдикулов Ислам Хаитбоевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5100-7729>
Ашуров Нурбек Шодиевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3454-1791>

Список литературы

- [1] Jeon J.-M., Park S.-J., Choi T.-R., Park J.-H., Yang Y.-H., Yoon J.-J. Biodegradation of polyethylene and polypropylene by *Lysinibacillus* species JY0216 isolated from soil grove // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. N 191. ID 109662. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109662>
- [2] Goel V., Luthra P., Kapur G. S., Ramakumar S. V. Biodegradable/bio-plastics: Myths and realities // *J. Polym. Environ.* 2021. N 29. P. 3079–3104. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02099-1>
- [3] Rogovina S., Aleksanyan K., Prut E., Gorenberg A. Biodegradable blends of cellulose with synthetic polymers and some other polysaccharides // *Eur. Polym. J.* 2013. N 49. P. 194–202. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.002>
- [4] Turdikulov I. H., Mamadiyrov B. N., Saidmuhammedova M. Q., Atakhanov A. A. Obtaining and studying properties of biodegradable composite films based on polyethylene // *Open J. Chem.* 2020. V. 6. N 1. P. 030–036. <https://doi.org/10.17352/ojc.000021>
- [5] Makhijani K., Sharma S. K. Low density polyethylene (LDPE) films blended with pectin and guar gum: Preparation, characterization and biodegradability // *Pollut. Res.* 2016. V. 35. N 3. P. 651–658.
- [6] Тертышная Ю. В., Подзорова, М. В. Разрушение полимерных смесей полилактид–полиэтилен в водной среде // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 5. С. 638–645. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.007> [Tertyshnaya Yu. V., Podzorova M. V. Degradation of polylactide–polyethylene blends in aqueous media // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 639–646. <https://doi.org/10.1134/S1070427221050128>].
- [7] Gomes L. B., Klein J. M., Brandalise R. N., Zeni M., Zoppas B. C., Grisa A. M. C. Study of oxo-biodegradable polyethylene degradation in simulated soil // *Mater. Res.* 2014. 17 (suppl 1). P. 121–126. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.224713>
- [8] Абрамов В. В., Чалая Н. М. Биополимеры: спасение или утопия? // *Пласт. массы.* 2019. № 5–6. С. 63–66. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-63-66>
- [9] Jeon H. J., Kim M. N. Degradation of linear low density polyethylene (LLDPE) exposed to UV-irradiation // *Eur. Polym. J.* 2014 (suppl 1). 52. P. 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.007>
- [10] Корчагин В. И., Протасов А. В., Ерофеева Н. В. Реологическое поведение прооксидантов на осно-

- ве стеарата железа // Пласт. массы. 2016. № 9–10. С. 37–42.
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2016-9-10-37-42>
- [11] *Cichy B., Kwiecień J., Pitkowska M., Kuzdzał E., Gibas E., Rymarz G.* Polyolefin oxodegradation accelerators – a new trend to promote environmental protection // *Pol. J. Chem. Technol.* 2010. V. 12. N 4. P. 44–52.
<http://dx.doi.org/10.2478/v10026-010-0049-3>
- [12] *Roe-Sosa A., Estrada R.M., Calderas F., Sanchez-Arevalo F., Manero O., Orta L. de Velasquez M. T.* Degradation biodegradation of polyethylene with pro-oxidant additives under compost conditions establishing relationships between physicochemical and rheological parameters // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. N 43. ID 42721.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.42721>
- [13] *Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., Akcelrud L.* Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 79. N 3. P. 385–397.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00338-5)
- [14] *Гороховатский Ю. А., Викторovich А. С., Темнов Д. Э., Тазенков Б. А., Анискина Л. Б., Чистякова О. В.* ИК-спектроскопия электретов на основе полиэтилена и полипропилена // *Изв. РГПУ им. А. И. Герцена.* 2006. № 6 (15). С. 69–75 [*Gorokhovatskii Yu., Victorovitch A., Temnov D., Tazhenkov B., Aniskina L., Chistiakova O.* IR-spectroscopy of electrolets on the basis of polythene and polypropylene // *IZVESTIA: Scientific Journal of Herzen University.* 2006. N 6 (15). P. 69–75].
- [15] *Sebaa M., Servens C., Pouyet J.* Natural and artificial weathering of low density polyethylene (LDPE): Calorimetric analysis // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 45. N 6. P. 1049–1053.
<https://doi:10.1002/app.1992.070450614>
- [16] *Roy P. K., Surekha P., Raman R., Rajagopal C.* Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. N 94. P. 1033–1039.
<https://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025>
- [17] *Khabbaz F., Albertsson A. C., Karlson S.* Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermooxidation // *Polym. Degrad. Stab.* 1999. N 63. P. 27–138.
-