

*На правах рукописи*

**ПОДЗОРОВА МАРИЯ ВИКТОРОВНА**

**БИО-, ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И  
ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

**Научный руководитель:** кандидат химических наук  
**Тертышная Юлия Викторовна**  
старший научный сотрудник лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Кербер Михаил Леонидович**  
главный специалист кафедры химической технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

доктор химических наук, профессор  
**Крисюк Борис Эдуардович**  
ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики термических превращений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.039.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д.38 и на веб-сайте. [https://ibcp.chph.ras.ru/docs/Dissertacia\\_Podzorova.pdf](https://ibcp.chph.ras.ru/docs/Dissertacia_Podzorova.pdf)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 002.039.01,  
кандидат химических наук

Мазалецкая Л.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** За последние шестьдесят лет использование пластиковых материалов возросло до колоссальных объемов. Мировое производство пластмасс увеличивается с каждым годом. Значительное количество пластиковых отходов накапливается в окружающей среде и на свалках. В связи с обостряющейся проблемой по утилизации полимерных отходов, биоразлагаемые полимерные материалы рассматриваются, как один из потенциальных путей решения проблемы. Предпринимаются активные усилия для того, чтобы создать экологически чистые материалы, сырьем для которых служат отходы сельскохозяйственных культур.

Существуют различные способы минимизировать проблемы, связанные с полимерными отходами. С этой целью применяются новые модификаторы и аддитивы, совершенствуются технологии утилизации и используются вторично переработанные материалы. Одним из альтернативных направлений в технологии утилизации является создание биоразлагаемых полимерных материалов на основе природных и синтетических полимеров. Новые смесевые композиции должны характеризоваться не только оптимальными эксплуатационными свойствами, но и способностью к разложению в естественных условиях. Однако, полимерные смеси – это сложные гетерофазные системы, требующие всестороннего изучения. Поэтому исследование взаимодействия компонентов смеси, их свойств и способности к биодеструкции является актуальной задачей. Пристальное внимание на сегодняшний день обращено на материалы на основе биоразлагаемых полимеров: полилактида, полигидроксибутирата, поливалериата, которые разрушаются в природе до углекислого газа и воды.

Полилактид представляет собой алифатический полиэфир, состоящий из мономеров лактида. Полилактид считается одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров, поскольку он может быть получен из доступного сырья, и по ряду своих физико-химических характеристик близок полипропилену.

Как уже было сказано, применение вторичных полимеров позволит сократить потребление первичного сырья. В данной работе рассматривается вопрос возможности использования вторичного полиэтилена в качестве добавки в

композиции на основе полилактида. В связи с небольшим количеством подобных исследований, изучение таких смесей позволит определить перспективу применения материалов на основе не только биоразлагаемого полимера, но и вторичного сырья.

Изучение процессов разрушения материалов на основе полилактида под действием различных агрессивных факторов представляется важной научной и практической задачей. Известно, что деградация полимера происходит через расщепление основных или боковых цепей полимеров. Инициаторами деградации могут выступать различные химические и/или биологические факторы, которые будут рассмотрены в представленной работе. Необходимо отметить, что в литературных данных информации по механизмам деградации предоставлено недостаточно.

#### **Цель и задачи диссертационного исследования.**

**Цель** данной диссертационной работы – установить закономерности изменения структуры и свойств полимерных смесевых композиций на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности при воздействии различных агрессивных факторов окружающей среды: воды, кислорода, температуры, ультрафиолета и микроорганизмов почвы.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Создать композиционные материалы на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности в широком диапазоне составов;
2. Определить влияние соотношения компонентов смеси на структуру, физико-механические и динамические свойства смесевых композиций;
3. Изучить динамику изменения структуры и свойств полимерных материалов в процессе воздействия различных деструкционных факторов в модельных и природных условиях;
4. Исследовать влияние термически состаренного полиэтилена низкой плотности на структуру и свойства исследуемых смесевых композиций;
5. Выявить основные закономерности деструкции полученных полимерных композиций и факторов, наиболее существенно влияющих на данный процесс.

### **Научная новизна.**

Впервые детально исследовано взаимное влияние компонентов в смесях полилактид-полиэтилен низкой плотности в широком диапазоне составов на их структуру и свойства, в том числе с добавлением термически состаренного полиэтилена, как аналога вторично переработанного полимера. Изучены закономерности влияния термоокисления, ультрафиолетового излучения, микроорганизмов почвы на изменения в структуре и свойствах смесевых композиций на основе биоразлагаемого полимера – полилактида и полиолефина – полиэтилена. Произведена количественная оценка реакционной способности смесей на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности при термическом окислении.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Установлены закономерности деструкции бинарных смесей полилактид-полиэтилен низкой плотности под влиянием различных факторов: кислорода, ультрафиолетового излучения и микроорганизмов почвы. Выявлены особенности действия каждого деструктивного фактора. Выявлено влияние третьего компонента – аналога вторичного полиэтилена – на структуру смесевых композиций на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности в процессе воздействия вышеупомянутых агрессивных факторов. Предложены составы полимерных смесевых материалов на основе полиолефина и биоразлагаемого полимера, характеризующиеся оптимальными эксплуатационными свойствами с содержанием полилактида 20, 30 мас. % и способностью к биодegradации с матрицей полилактида в количестве 70, 80 мас. %.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработан композиционный материал на основе полилактида и полиэтилена низкой плотности, совмещающий преимущества обоих компонентов. Определена область оптимальных составов композиций.
2. Установлены критические концентрации составов смесей, в частности близкие к инверсии фаз, с резким изменением структуры и свойств композиций.
3. Впервые показано, что введение третьего компонента – состаренного полиэтилена – в композиции на основе полилактида с полиэтиленом низкой

плотности, существенно влияет на структуру и свойства композиций. Состаренный полиэтилен ускоряет начальную стадию окисления за счет образовавшихся свободных связей в процессе старения, а также изменяет кинетические параметры термоокисления.

4. На количественном уровне установлены различия в процессах деструкции, протекающих в условиях термодеструкции, УФ-облучения и воздействия почвы в лабораторных и натуральных испытаниях. Наиболее агрессивным фактором по отношению к исследуемым композициям является УФ-излучение.

**Личный вклад.** Диссертант принимал непосредственное участие в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании цели, задач и выводов, а также подготовке статей к опубликованию. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Полученные результаты были доложены диссертантом в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях. 1. Ежегодная международная молодежная конференция ИБХФ РАН-Вузы «Биохимическая физика», Москва (2013-2019). 2. Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, Московская область (2014, 2018). 3. VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014», Москва, 2014. 4. VIII Московский международный конгресс «Биотехнология. Состояние и перспективы развития», Москва, 2015. 5. Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва, 2015. 6. Междисциплинарный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», Санкт-Петербург, 2015. 7. Международная научно-практическая конференция «Биотехнологии в экономическом развитии регионов», Москва, 2016. 8. Междисциплинарный научный форум «Новые материалы», Москва, (2017-2019). 9. VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия полимеров и

процессов их переработки», Иваново, 2019. 10. VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 2019.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 36 печатных работ, из них 14 публикаций, входящих в международные базы цитирования Scopus, Web of Science, из которых 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, а также 22 публикации тезисов в сборниках трудов научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 52 рисунка, 16 таблиц. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 217 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования и степень её научной новизны, определены цель и основные задачи, показана теоретическая и практическая значимость работы.

**В первой главе** проведён анализ литературных источников, в которых рассмотрены структура и свойства полимерных композиций, межфазные явления. Проанализирована литература по свойствам полилактида и смесей на его основе.

**Вторая глава** посвящена описанию объектов и методов исследования. Объектами исследования являлись смеси на основе полилактида (ПЛА) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Для создания композиционных материалов были подобраны промышленно производимые ПЭНП марки 15803-020 (ГОСТ 16337) Россия, ОАО «НефтеХимСэвилен» (молекулярная масса –  $2,0 \times 10^5$ , ПТР – 1,5-2,0 г/10 мин) и ПЛА марки 4032D, США, Nature Works (молекулярная масса –  $1,7 \times 10^5$ , ПТР – 3,5-4,5 г/10 мин). При изготовлении композиций применялся состаренный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП<sub>с</sub>), как аналог вторично переработанного полимера, который выдерживали с доступом кислорода в течение 250 часов при температуре 90 °С. Содержание ПЛА в двойных композициях было кратно 10 мас.%. Основное внимание уделено смесям, содержащим матрицу ПЛА в количестве 20, 30, 50, 70, 80, 100 мас. %. Количество ПЭНП<sub>с</sub> в композиции с 30 мас. % ПЛА равно 10, 20, 30, 40, 50 мас.%.%

Композиции получали на роторном лабораторном смесителе типа Брабендер (Россия), при температуре  $(180 \pm 2)$  °С и скорости вращения роторов 20 об/мин. Пленочные образцы диаметром 7 см и толщиной  $(100 \pm 10)$  мкм получали из измельченного материала прессованием на гидравлическом прессе ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит (Россия) при температуре  $(180 \pm 2)$  °С и давлении 7.8МПа ( $80 \text{ кгс/см}^2$ ) на целлофановой подложке.

Методы исследования:

- Показатель текучести расплава определяли с помощью установки ИИРТ-5, в соответствии с ГОСТ 11645-73.
- Оптические исследования проводили с помощью поляризованного оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50х, 200х. Морфологию пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе HITACHI S-570 (Япония).
- Исследование теплофизических характеристик проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 214 NETZSH Polyma (Германия) в температурном диапазоне 30-200°С при скорости сканирования 10 град/мин.
- Термическую стойкость смесей определяли с помощью дериватографа NETZSCH TG 209 F1 Iris при скорости нагрева 20 °С/мин, анализируемый температурный интервал 25-700 °С.
- Оптическую плотность структурных полос ( $1715, 1654, 870, 755 \text{ см}^{-1}$ ) определяли в диапазоне длин волн  $4600 \leq \nu \leq 450 \text{ см}^{-1}$  методом ИК-спектроскопии на спектрометре Spectrum 100, Perkin Elmer.
- Структурно-динамические свойства аморфных областей полимеров изучали методом электронного парамагнитного резонанса на приборе ЭПР-В (Россия). В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1).
- Кинетику твердофазного окисления изучали при 80, 90 и 110 °С на манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления твердым КОН при давлении кислорода 300 мм рт. ст.

- Кинетику водопоглощения определяли по ГОСТ 4650-2014.
- Механические характеристики образцов определяли по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине РМ-10 (Россия) с программным обеспечением «Stretch Test» при скорости нагружения 50 мм/мин.
- Почвенный тест проводили в восстановленном грунте, приготовленном по ГОСТ 9.060-75.
- Фотоокисление проводили под источником УФ-излучения Vilber Lourmat 6 – LM (Франция), исследуемые образцы облучали ультрафиолетом длиной волны  $\lambda=254$  и 365 нм.

**Третья глава** посвящена анализу полученных результатов исследований и их обсуждению.

### **3.1 Структура и свойства смесевых композиций полилактид / полиэтилен низкой плотности и полилактид / полиэтилен низкой плотности / состаренный полиэтилен**

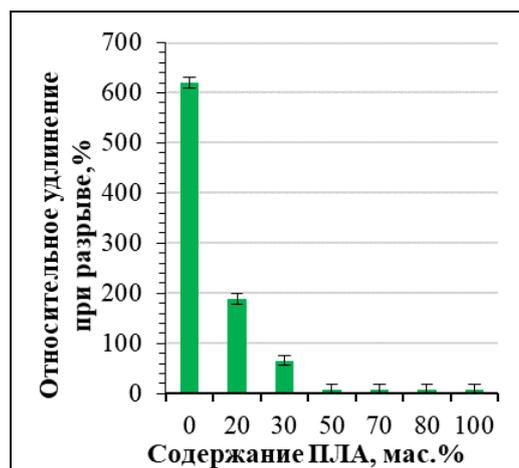
Раздел посвящен изучению структуры и свойств исходных полимерных композиций в широком диапазоне составов. В результате исследования были определены температуры стеклования ( $T_{ст}$ ), плавления ( $T_{пл}$ ), энтальпия плавления ( $\Delta H_{пл}$ ) и степень кристалличности ( $\chi_{кр}$ ) компонентов смеси. В качестве показателей особенности морфологии смесей можно рассматривать теплофизические характеристики компонентов, которые приведены в **таблице 1**.

**Таблица 1** – Теплофизические параметры смесевых композиций полилактид-полиэтилен низкой плотности.

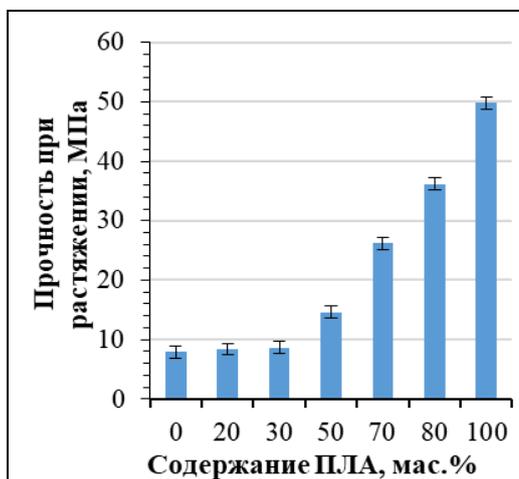
Состав композиций, мас.%	$T_{ст}$ , °С (ПЛА) ± 0,5 °С	$T_{пл}$ , °С (ПЛА:ПЭНП) ± 0,5 °С	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г (ПЛА:ПЭНП) ± 1 Дж/г	$\chi_{кр}$ , % (ПЛА:ПЭНП) ± 2%
100ПЛА	60	165	42	45
80ПЛА:20ПЭНП	61	164:104	38:49	40:17
70ПЛА:30ПЭНП	61	163:103	37:48	39:17
50ПЛА:50ПЭНП	59	163:103	50:57	53:19
30ПЛА:70ПЭНП	63	164:104	49:46	52:16
20ПЛА:80ПЭНП	63	163:103	40:54	43:18
100ПЭНП	-	105	75	25

При плавлении наблюдается два пика в области 103-105 и 163-165 °С, которые принадлежат ПЭНП и ПЛА соответственно, что говорит о гетерофазности исследуемых смесей. Из **таблицы 1** можно видеть незначительное уменьшение температуры плавления полиэтилена и полилактида в смесях. Температура стеклования ПЛА в смесевых композициях меняется на 2-3 °С в сравнении с 100 % ПЛА, также изменяется энтальпия плавления и, следовательно, степень кристалличности ПЛА и ПЭНП. Оба компонента смеси – кристаллизующиеся полимеры, что усложняет характер их взаимодействия на уровне макромолекул. Самые высокие величины степени кристалличности ПЛА выше на 7-8 %, по сравнению с чистым ПЛА, отмечаются в смесях с содержанием ПЛА 30-50 мас. %, что можно объяснить кристаллизацией ПЛА в расплаве ПЭНП, когда увеличивается молекулярная подвижность ПЛА. В свою очередь величина  $\chi_{кр}$  ПЭНП в смесях уменьшается на 5-9 %, вероятно, из-за присутствия ПЛА.

Изучение механических свойств материалов позволяет не только спрогнозировать их поведение при эксплуатации и определить возможные области применения, но и получить информацию о структуре исследуемых материалов. Важно отметить, что характер деформации материалов при растяжении зависит от соотношения ПЛА:ПЭНП в смесях (**рисунок 1, 2**). Величины относительного удлинения ( $\epsilon$ ) и прочности при разрыве ( $\sigma$ ) определяются преобладающей фазой. Так, при увеличении процентного содержания ПЛА возрастает прочность. Относительное удлинение при разрыве образцов ПЛА:ПЭНП ниже, чем чистого ПЭНП.



**Рисунок 1** – Зависимость относительного удлинения при разрыве смесевых композиций ПЛА:ПЭНП от содержания ПЛА.



**Рисунок 2** – Зависимость прочности при растяжении смесевых композиций ПЛА:ПЭНП от содержания ПЛА.

В настоящее время на вторичную переработку отправляется не более 5% синтетических полимеров. В данной работе состаренный полиэтилен использован как аналог вторично переработанного материала. Состаренный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП<sub>c</sub>) был добавлен в композицию 30ПЛА:70ПЭНП в количестве от 10 до 50 мас.%. При изучении температур фазовых переходов ПЭНП<sub>c</sub> установлено, что температура плавления ПЭНП<sub>c</sub> повышается до 109 °С по сравнению с исходным ПЭНП (105 °С). Энтальпия плавления ПЭНП<sub>c</sub> составляет 83 Дж/г, степень кристалличности 28 %. По физико-механическим показателям ПЭНП<sub>c</sub> уступает исходному полиэтилену, так относительное удлинение при разрыве ПЭНП<sub>c</sub> = 506 % (ПЭНП = 620 %), прочность при растяжении ПЭНП<sub>c</sub> = 11,4 МПа (ПЭНП = 12 МПа).

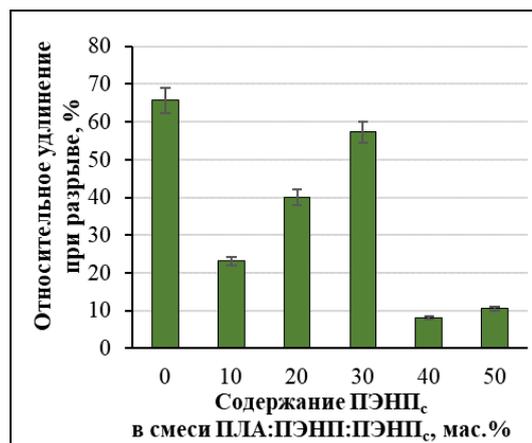
Из **таблицы 2** видно, что добавление состаренного ПЭНП практически не влияет на  $T_{nl}$  полилактида и полиэтилена, при этом степень кристалличности полиэтилена снижается на 5-9 % относительно 100% ПЭНП. Величина  $\chi_{кр}$  ПЛА повышается на 5% относительно чистого ПЛА при наличии 10 мас. % состаренной фракции полиэтилена, которая, возможно, выступает в роли пластификатора, но при добавлении 20, 30 мас. % ПЭНП<sub>c</sub> данного эффекта не наблюдается, и степень кристалличности стремится к величине 100 % ПЛА.

**Таблица 2** – Теплофизические характеристики тройных композиций ПЛА:ПЭНП:ПЭНП<sub>c</sub>.

Состав композиций, мас. %	$T_c$ , °С ±0,5 °С	$T_{nl}$ , °С (ПЛА:ПЭНП) ±0,5 °С	$\Delta H_{nl}$ , Дж/г (ПЛА:ПЭНП) ±1 Дж/г	$\chi_{кр}$ , % (ПЛА:ПЭНП) ±2%
30ПЛА:70ПЭНП	63	164:104	49:46	52:16
30 ПЛА: 60 ПЭНП:10 ПЭНП <sub>c</sub>	63	165:104	47:46	50:16
30 ПЛА: 50 ПЭНП: 20 ПЭНП <sub>c</sub>	60	165:104	44:49	47:17
30 ПЛА: 40 ПЭНП: 30 ПЭНП <sub>c</sub>	62	165:104	41:47	45:16
30 ПЛА: 30 ПЭНП: 40 ПЭНП <sub>c</sub>	60	164:104	37:56	40:19
30 ПЛА: 20 ПЭНП: 50 ПЭНП <sub>c</sub>	61	164:103	38:60	41:20

Важной характеристикой материала являются его физико-механические свойства. На **рисунке 3** представлена зависимость относительного удлинения ( $\epsilon$ ) от содержания ПЭНП<sub>c</sub>. Видно, что добавление ПЭНП<sub>c</sub> снижает величину  $\epsilon$ .

При содержании ПЭНП<sub>c</sub> в количестве до 30 мас. % значения относительного удлинения остаются удовлетворительными. При этом относительное удлинение композиций с ПЭНП<sub>c</sub> несколько ниже, чем величина  $\epsilon$  композиции без него. Прочность при растяжении не столь значительно зависит от содержания ПЭНП<sub>c</sub>. На основании полученных данных, было решено для дальнейших исследований использовать смеси с содержанием ПЭНП<sub>c</sub> до 30 мас. %, поскольку в таких смесях сохраняются необходимые механические свойства материала.



**Рисунок 3** – Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания ПЭНП<sub>c</sub>.

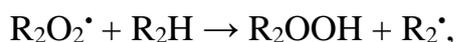
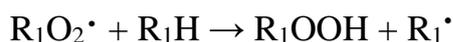
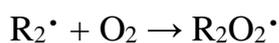
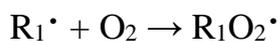
## 3.2 Исследование влияния кислорода, температуры и ультрафиолетового излучения на деструкцию композиций полилактид / полиэтилен низкой плотности и полилактид / полиэтилен низкой плотности / состаренный полиэтилен

### 3.2.1 Кинетика термического окисления

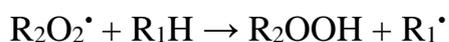
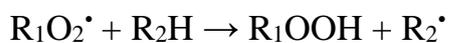
В процессе производства и эксплуатации на полимерные материалы оказывают влияние агрессивные факторы, к которым относится кислород. Процессы разрушения макромолекул полимеров в присутствии кислорода значительно ускоряются.

При окислении смесей полимеров схема выглядит следующим образом:

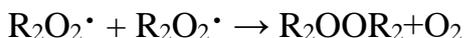
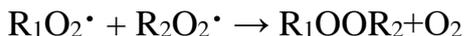
Зарождение и продолжение цепи:



а также перекрестные реакции продолжения цепи:

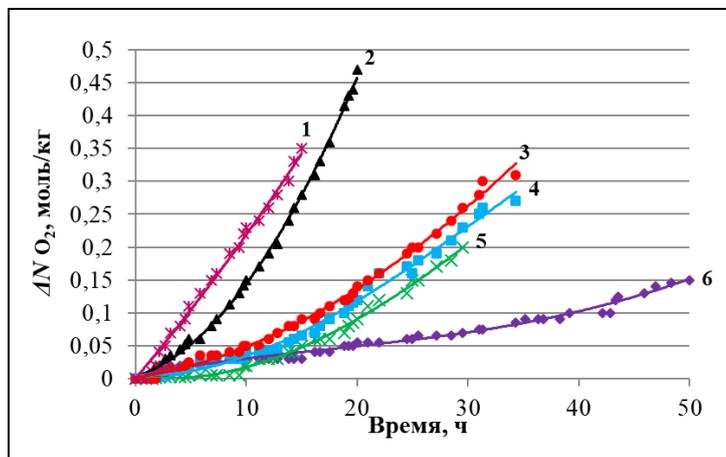


Обрыв цепи будет иметь следующую схему:



В процессе изучения кинетики термического окисления полимеров при 110 °С и давлении кислорода 300 мм рт ст было выявлено, что ПЛА имеет низкую степень поглощения кислорода по сравнению с исходным ПЭНП. Из **рисунка 4** видно, что ПЭНП окисляется в этих условиях значительно быстрее, чем ПЛА.

Установлено, что ПЭНП<sub>с</sub> значительно ускоряет начало



**Рисунок 4** – Кинетические кривые окисления композиций ПЛА:ПЭНП (1 – ПЭНП<sub>с</sub>, 2 – ПЭНП, 3 – 30ПЛА:70ПЭНП, 4 – 50ПЛА:50ПЭНП, 5 – 70ПЛА:30ПЭНП, 6 – ПЛА) при T= 110 °С и давлении кислорода 300 мм рт. ст

реакции окисления. Так в исходной смеси 30ПЛА:70ПЭНП для поглощения 0,125 моль/кг кислорода понадобилось 21 час, при добавлении в композицию 10 мас. % ПЭНП<sub>с</sub> смесь поглощает 0,125 моль/кг за 12 часов, а при наличии в смеси 30 мас. % ПЭНП<sub>с</sub> время поглощения до той же глубины сокращается до 9,5 часов. В перспективе композиции, содержащие ПЭНП<sub>с</sub>, можно использовать для снижения потребления полиэтилена. Следует отметить, что ПЭНП<sub>с</sub> окисляется быстрее исходного полиэтилена, хотя по данным ДСК температура плавления у него выше, чем у 100 % ПЭНП. Вышеуказанный факт подтверждается методом термогравиметрического анализа (ТГА).

При проведении испытаний при 80 и 90 °С периоды индукции для композиций увеличиваются по мере понижения температуры (**рисунки 5**). Так, например, для композиции 30ПЛА:70ПЭНП для поглощения 0,2 моль/кг кислорода понадобилось 25 часов при температуре 110 °С, при 90 °С такое же количество кислорода поглотилось за 74 часа, а при 80 °С за 144 часа.

Необходимо отметить, что в смеси с содержанием 30 мас. % ПЭНП<sub>c</sub> (30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП<sub>c</sub>) снижается время, за которое поглощается 0,2 моль/кг кислорода по сравнению с исходной композицией (30ПЛА:70ПЭНП) (при 110 °С – 13 часов, 90 °С – 44 часа, 80 °С – 100 часов).

Кинетические кривые имеют периоды индукции ( $\tau_{\text{инд}}$ ). За  $\tau_{\text{инд}}$

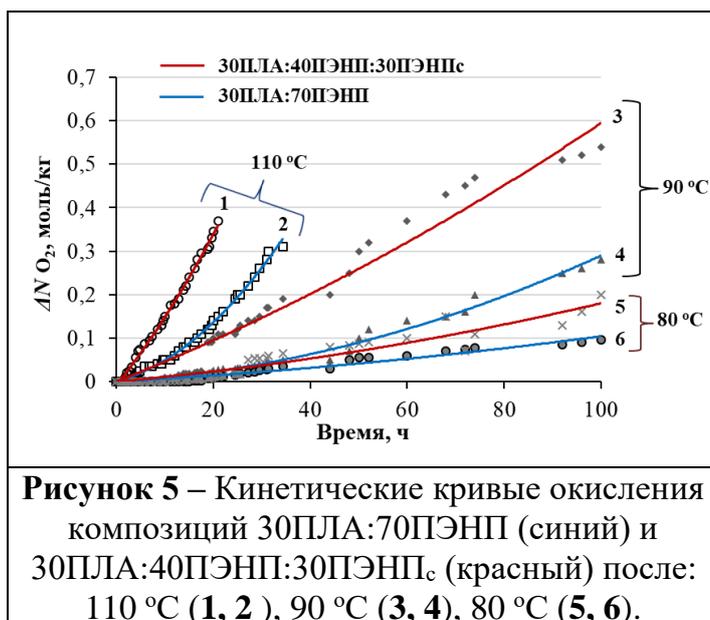
принято время, соответствующее переходу от медленной стадии окисления к быстрой [Тертышная Ю.В. Дис. ...канд. хим. наук, 2004].

Для количественной оценки процесса термического окисления была рассчитана эффективная энергия активации ( $E_a^{\text{эф}}$ ). Данные представлены в **таблице 3**.

**Таблица 3** – Эффективная энергия активации ( $E_a^{\text{эф}}$ ) процесса термоокислительной деструкции исследуемых двойных и тройных композиций.

Состав композиций, мас. %	$E_a^{\text{эф}}$ , кДж/моль
100ПЛА	120,7 ± 1,1
70ПЛА:30ПЭНП	77,8 ± 1,1
50ПЛА:50ПЭНП	66,9 ± 1,6
30ПЛА:70ПЭНП	69,6 ± 1,3
100ПЭНП	103,3 ± 1,1
100ПЭНП <sub>c</sub>	75,5 ± 1,4
30ПЛА:60ПЭНП: 10ПЭНП <sub>c</sub>	64,7 ± 1,3
30ПЛА:50ПЭНП: 20ПЭНП <sub>c</sub>	63,2 ± 1,2
30ПЛА:40ПЭНП: 30ПЭНП <sub>c</sub>	62,5 ± 1,5

Эффективная энергия активации термоокисления чистых полимеров составляет 120,7, 103,3 и 75,5 кДж/моль для ПЛА, ПЭНП и ПЭНП<sub>c</sub> соответственно. В композициях ПЛА:ПЭНП значение  $E_a^{\text{эф}}$  меняется в зависимости от содержания ПЛА в смеси, так для композиции с 70 мас. % ПЛА  $E_a^{\text{эф}} = 77,8$  кДж/моль, а для смеси 50:50  $E_a^{\text{эф}} = 66,9$  кДж/моль. Эффективная энергия активации для композиций ниже,



**Рисунок 5** – Кинетические кривые окисления композиций 30ПЛА:70ПЭНП (синий) и 30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП<sub>c</sub> (красный) после: 110 °С (1, 2), 90 °С (3, 4), 80 °С (5, 6).

чем для чистых полимеров, что свидетельствует о более интенсивном процессе окисления и может быть связано с вкладом в данный процесс каждого компонента.

Одной из характеристик реакционной способности является параметр окисляемости  $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ , где  $k_2$  – константа скорости продолжения цепи,  $k_6$  – константа скорости квадратичного обрыва цепи. В данной работе рассчитывалась эффективная величина  $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$  с учетом обоих компонентов смеси.

Для того чтобы сравнить реакционную способность образцов, были получены зависимости количества поглощенного кислорода от времени окисления. Параметр «b» определяют по величине наклона линейной анаморфозы кривой поглощения кислорода на стадии процесса содержания  $O_2$  до 1 моль/кг в координатах  $\Delta N_{O_2}^{0,5} = f(t)$  [Мамонова И.Ю. Автореф. ...канд. хим. наук. 2008; Шибряева Л.С. и др. Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2007. том 49. № 6. С. 1021-1034].

$$\Delta N_{O_2}^{0,5} = b(t - t_0) = (\alpha \sigma k_2^2 k_4 [RH]^3)^{0,5} \times (t - t_0) / (8k_6)^{0,5} \quad (1)$$

где  $t_0$  – отрезок, отсекаемый линейной анаморфозой по оси времени;

$\Delta N_{O_2}^{0,5}$  – изменение количества поглощенного кислорода на начальной стадии процесса окисления, на котором скорость окисления лимитируется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация мономерных звеньев  $[RH]$  остается неизменной;

$k_2, k_6$  – константы скорости продолжения и квадратичного обрыва кинетических цепей окисления, соответственно;

$k_4$  – константа скорости распада гидропероксида;

$\alpha$  – выход гидропероксида на моль поглощенного кислорода;

$\sigma$  – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей окисления.

Из данного уравнения, измеряя скорость окисления, можно экспериментально определить параметр окисляемости (таблица 4).

**Таблица 4** – Величина  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{\text{эф}}$  – отношение константы скорости продолжения цепи ( $k_2$ ) к константе скорости квадратичного обрыва цепи ( $k_6$ ) окисления.

Состав композиций, мас. %	$(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{\text{эф}}$		
	80 °С	90 °С	110 °С
100ПЛА	$4,1 \times 10^{-4} \pm 0,5$	$30,5 \times 10^{-4} \pm 2,5$	$82,0 \times 10^{-4} \pm 4,6$
70ПЛА:30ПЭНП	$10,2 \times 10^{-4} \pm 0,9$	$29,8 \times 10^{-4} \pm 2,5$	$139,0 \times 10^{-4} \pm 5,3$
50ПЛА:50ПЭНП	$12,5 \times 10^{-4} \pm 0,8$	$30,8 \times 10^{-4} \pm 2,3$	$185,5 \times 10^{-4} \pm 5,5$
30ПЛА:70ПЭНП	$13,4 \times 10^{-4} \pm 0,3$	$38,1 \times 10^{-4} \pm 3,1$	$189,3 \times 10^{-4} \pm 6,4$
100ПЭНП	$15,4 \times 10^{-4} \pm 0,7$	$41,9 \times 10^{-4} \pm 2,6$	$291,7 \times 10^{-4} \pm 6,5$
100ПЭНП <sub>c</sub>	$18,5 \times 10^{-4} \pm 0,6$	$51,7 \times 10^{-4} \pm 2,8$	$300,5 \times 10^{-4} \pm 6,7$
30ПЛА:60ПЭНП: 10ПЭНП <sub>c</sub>	$16,5 \times 10^{-4} \pm 0,7$	$36,8 \times 10^{-4} \pm 1,8$	$192,7 \times 10^{-4} \pm 5,6$
30ПЛА:50ПЭНП: 20ПЭНП <sub>c</sub>	$16,7 \times 10^{-4} \pm 0,5$	$39,4 \times 10^{-4} \pm 2,5$	$216,1 \times 10^{-4} \pm 6,6$
30ПЛА:40ПЭНП: 30ПЭНП <sub>c</sub>	$17,2 \times 10^{-4} \pm 0,4$	$46,6 \times 10^{-4} \pm 2,7$	$240,9 \times 10^{-4} \pm 6,5$

Чем выше значение данного отношения, тем выше реакционная способность.

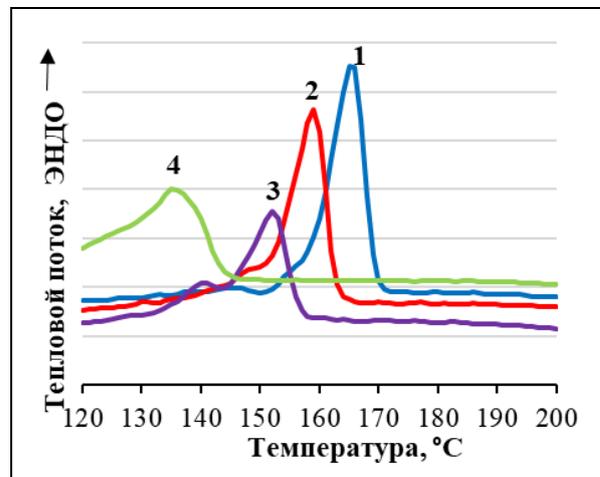
Рассчитав эффективный параметр окисляемости композиций  $((\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{\text{эф}})$ , было установлено, что при 80 °С с увеличением содержания ПЛА в матрице значение  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{\text{эф}}$  снижается. С повышением температуры и содержанием ПЭНП в смесях значение  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{\text{эф}}$  увеличивается.

Необходимо отметить, что при температуре 90 °С прослеживается другая тенденция. Значение  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{\text{эф}}$  меняется незначительно от состава смеси, только при добавлении ПЭНП свыше 50 мас.% значение соотношения увеличивается. Данный факт может быть связан с тем, что при температуре 90 °С или близкой к ней наблюдается процесс холодной кристаллизации ПЛА. В связи с этим происходят изменения в структуре ПЛА, что влияет на величину  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{\text{эф}}$ . Данный факт определенно представляет интерес и требует дальнейшего углубленного исследования.

Добавление третьего компонента – состаренного полиэтилена низкой плотности – повышает реакционную способность смесей и ускоряет процесс термоокислительной деструкции материала.

### 3.2.2. Фотодеструкция

Как известно, под воздействием солнечных лучей происходят изменения внешнего вида и эксплуатационных свойств полимерных материалов. Самая активная часть УФ-спектра не достигает поверхности земли, но излучение в диапазоне 270 – 400 нм оказывает действие на все живое и неживое, поэтому часто исследователи используют источники ультрафиолета с длинами волн из вышеуказанного интервала. В данной работе исследованы структура и свойства полилактида и смесевых композиций на его основе в ходе воздействия УФ-излучения  $\lambda=254$  и 365 нм. Основные результаты исследований представлены при использовании  $\lambda=254$  нм, так как по анализу литературных источников данная длина волны используется в качестве ускоренного метода испытаний.



**Рисунок 6** – Изменение температуры плавления ПЛА в зависимости от времени воздействия УФ-излучения ( $\lambda=254$  нм): 1 – исходный, 2 – после 25 часов воздействия УФ, 3 – после 50 часов воздействия УФ, 4 – после 100 часов воздействия УФ.

Выявлено значительное изменение степени кристалличности после воздействия УФ-излучения (**рисунок 6**). На рисунке 6 показано, что по мере увеличения времени воздействия УФ-излучения происходит снижение температуры плавления ПЛА – после 100 часов с 165 °С до 135 °С. В свою очередь степень кристалличности ПЛА также уменьшается: после 100 часов значение падает более чем в 2 раза – с 45 до 20 %.

В композициях (**таблица 5**) после 100 часов воздействия ультрафиолета степень кристалличности полилактида составляет 22-24%. В некоторых композициях, содержащих более 50 мас. % ПЛА,  $T_{пл}$  полилактида снижается до 135 °С, что свидетельствует о протекании процесса фотодеструкции.

**Таблица 5** – Результаты исследования температуры плавления и степени кристалличности двойных композиций после 100 часов воздействия УФ-излучения ( $\lambda=254$  нм)

Состав композиций, мас.%	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 0,5$ $^\circ\text{C}$		$\chi_{кр}, \%$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 2\%$	
	Исходные	После УФ	Исходные	После УФ
100ПЛА	165	135	45	20
80ПЛА:20ПЭНП	164:104	135:103	40:17	24:15
70ПЛА:30ПЭНП	163:103	137:102	39:17	24:14
50ПЛА:50ПЭНП	164:103	149:102	53:19	23:17
30ПЛА:70ПЭНП	164:104	151:103	52:17	24:16
20ПЛА:80ПЭНП	163:103	155:103	43:18	22:16
100ПЭНП	105	103	25	22

УФ-излучение значительно снижает степень кристалличности ПЛА, что отражается на прочностных свойствах материала. При исследовании механических характеристик ПЛА установлено, что после 10 часов УФ-облучения, прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве ПЛА заметно снижаются; после 25 часов воздействия происходит охрупчивание материала.

В **таблице 6** представлены данные по изменению температуры плавления и степени кристалличности после 100 часов фотодеструкции композиций, содержащих фракцию состаренного ПЭНП.

**Таблица 6** – Результаты исследования температуры плавления и степени кристалличности тройных композиций с состаренным ПЭНП после 100 часов воздействия УФ-излучения ( $\lambda=254$  нм)

Состав композиции, мас.%	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 0,5$ $^\circ\text{C}$		$\chi_{кр}, \%$ (ПЛА:ПЭНП) $\pm 2\%$	
	Исходные	После УФ	Исходные	После УФ
30ПЛА:60ПЭНП:10ПЭНП <sub>c</sub>	165:104	150:102	50:16	26:14
30ПЛА:50ПЭНП:20ПЭНП <sub>c</sub>	165:104	148:103	47:17	20:14
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП <sub>c</sub>	165:104	145:102	45:16	18:15

Из **таблицы 6** видно, что в композициях, содержащих ПЭНП<sub>c</sub>, температура плавления и степень кристалличности ПЛА и ПЭНП снижаются после 100 часов воздействия УФ-излучения. В композиции с 30 мас. % ПЭНП<sub>c</sub> температура плавления ПЛА снижается на 20  $^\circ\text{C}$ , а  $\chi_{кр}$  ПЛА падает в 2,5 раза.

В процессе изучения фотоокисления контроль изменения структуры ПЛА и его смесей с ПЭНП осуществляли методом ИК-спектроскопии. Были выявлены основные

функциональные группы,

преобладающие в

смесях. На **рисунке 7**

представлены ИК-

спектры исходного

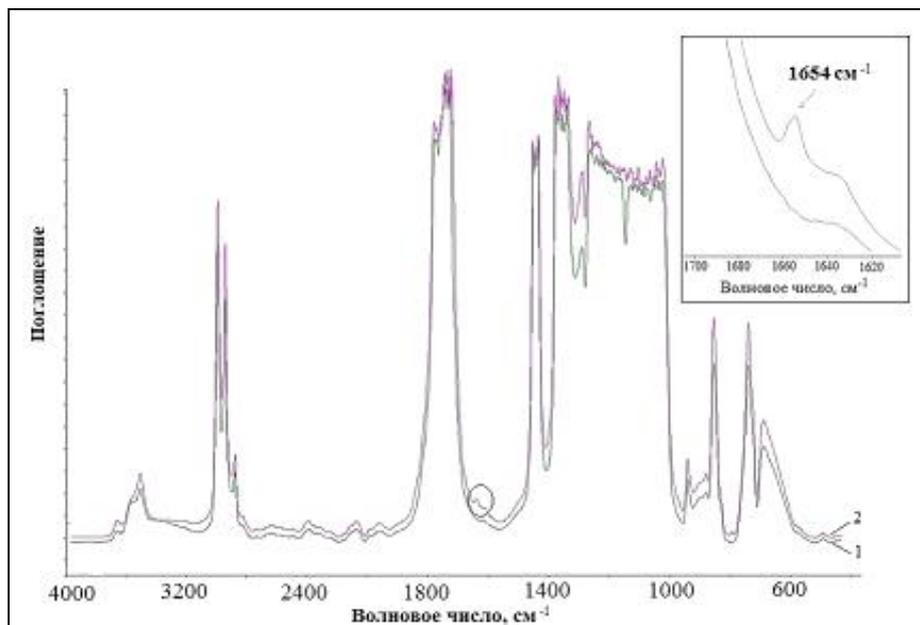
ПЛА и после 50 часов

УФ-облучения. После

воздействия УФ-

излучения

наблюдается пик



**Рисунок 7** – ИК-спектры полилактида до (1) и после (2) воздействия 50 часов УФ-излучения (спектр 4000-450  $\text{см}^{-1}$ ).

небольшой интенсивности при  $1654 \text{ см}^{-1}$ , который относится к колебаниям винильной группы. По-видимому, процесс деструкции ПЛА протекает с разрывом цепи и образованием  $\text{C}=\text{C}$  связи. Согласно рисунку 7, через 50 часов воздействия УФ-облучения в структуре ПЛА происходят изменения интенсивности полос  $755 \text{ см}^{-1}$  и  $870 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащих кристаллической и аморфной фазам соответственно.

Подобным образом УФ-излучение влияет на смесевые образцы ПЛА:ПЭНП. В смесях сначала происходит фотодеструкция матрицы ПЛА, а затем фрагментация материала ПЛА:ПЭНП. После воздействия ультрафиолета видно, что интенсивность характеристических полос поглощения ПЛА меняется, что говорит о протекании процесса разрушения полимера.

Для более полного представления о влиянии УФ-излучения на структуру смесевых композиций ПЛА:ПЭНП был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с применением нитроксильного радикал-зонда ТЕМПО-1. Из **таблицы 7** видно, что в композициях ПЛА:ПЭНП с содержанием ПЛА более 50 мас. % время корреляции ( $\tau_c$ ) после 100 часов УФ воздействия заметно снижается. Такой эффект связан с разрушением более плотной фазы ПЛА,

по сравнению с ПЭНП. В таком случае вращение радикал-зонда облегчается и значения  $\tau_c$  снижаются. В композициях с ПЭНП<sub>c</sub> наблюдается такая же тенденция, как и в исходной композиции (30ПЛА:70ПЭНП) – уменьшение времени корреляции происходит на  $0,2-0,7 \times 10^{-10} \text{c}^{-1}$  в зависимости от состава смеси.

**Таблица 7** – Время корреляции нитроксил-радикала в исходных образцах и после воздействия 100 часов УФ-излучения.

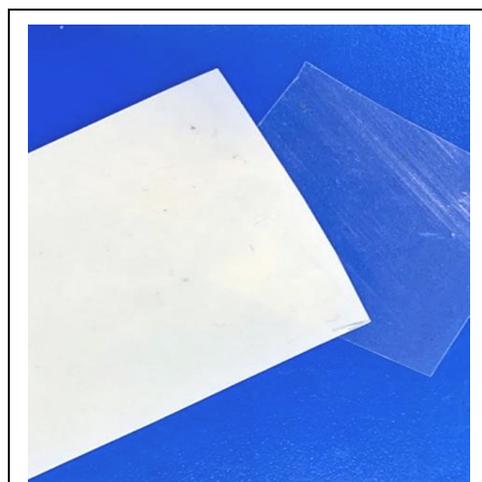
Содержание ПЛА в матрице, мас. %	$\tau_c, 10^{-10} \text{c}^{-1}$ исходные	$\tau_c, 10^{-10} \text{c}^{-1}$ облученные
100ПЛА	56,2	36,0
80ПЛА:20ПЭНП	11,6	8,0
70ПЛА:30ПЭНП	7,9	5,4
50ПЛА:50ПЭНП	7,5	4,7
30ПЛА:70ПЭНП	4,2	3,7
20ПЛА:80ПЭНП	4,2	3,9
100ПЭНП	4,5	4,4
30ПЛА:60ПЭНП:10ПЭНП <sub>c</sub>	4,7	4,0
30ПЛА:50ПЭНП:20ПЭНП <sub>c</sub>	4,8	4,6
30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП <sub>c</sub>	5,1	4,8

Примечание: Точность измерения метода – 7%.

### 3.3. Способность к деградации композиций полилактид / полиэтилен низкой плотности под действием воды и микроорганизмов почвы

#### 3.3.1. Кинетика водопоглощения

Одним из факторов окружающей среды, оказывающим воздействие на полимеры является вода. Диффузия агрессивных сред, к которым относится вода, часто оказывается лимитирующей стадией гидролитического распада полимера. Реакция расщепления цепи при гидролитической деструкции ПЛА протекает преимущественно в аморфных областях. Помутнение образцов свидетельствует о протекании гидролиза в матрице ПЛА (рисунок 8).



**Рисунок 8** – Эффект гидролиза на образце ПЛА до (прозрачный) и после (белый) испытаний в воде.

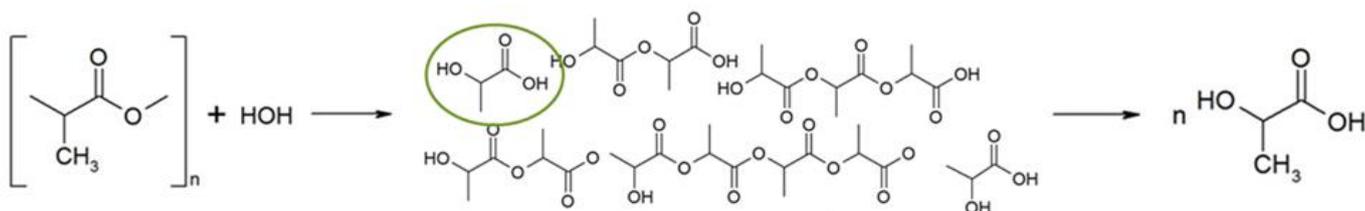
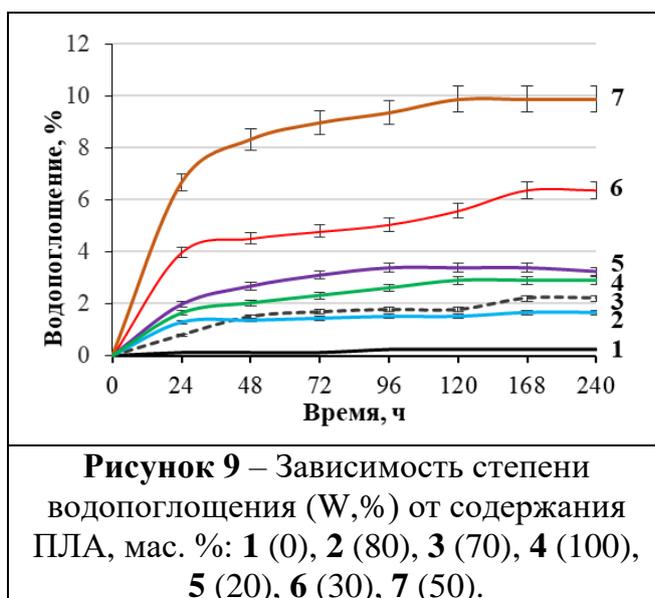


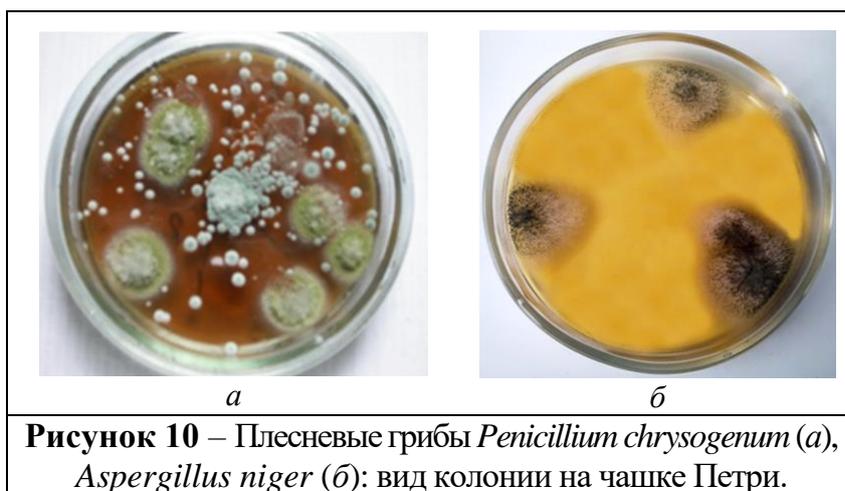
Схема гидролиза полилактида.

Тест на сорбцию дистиллированной воды показал низкую степень водопоглощения ( $W$ , %) образцами ПЛА и ПЭНП (рисунок 9). В композициях величина  $W$  несколько увеличивается, возможно, за счет образования межфазного слоя, который обычно характеризуется меньшей плотностью. При добавлении ПЭНП<sub>c</sub> наблюдается тенденция увеличения степени водопоглощения. В частности, для композиции 30ПЛА:40ПЭНП:30ПЭНП<sub>c</sub> величина  $W$  составляет около 10%.



### 3.3.2-3.3.3 Почвенный тест в лабораторных и натуральных условиях

Способность полимеров разлагаться под действием микроорганизмов в почве зависит от ряда факторов таких, как химическая природа полимера, надмолекулярная структура, молекулярная масса. Инкубацию



образцов проводили в восстановленном грунте, приготовленном по ГОСТ 9.060-75. Данный грунт был исследован на наличие активной микробиоты (рисунок 10).

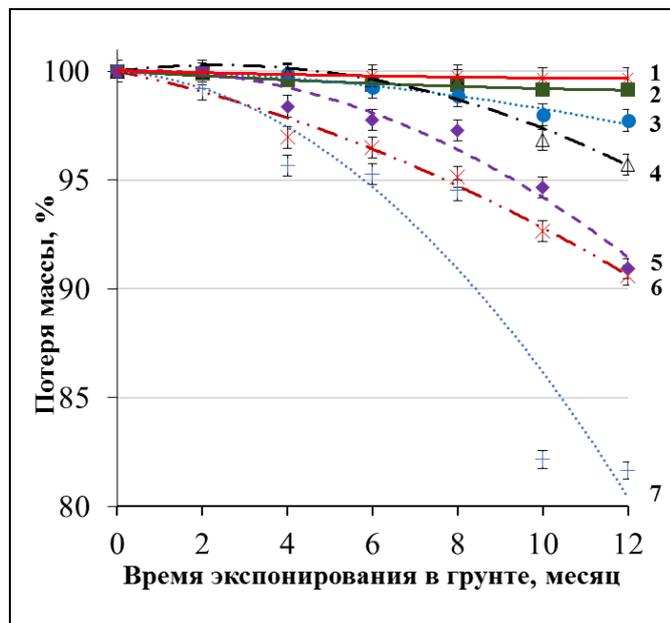
Грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Fusarium* относятся к наиболее активным разрушителям пластиков, вызывающим различные повреждения и их деструкцию.

В лабораторных условиях после экспонирования в грунте в течение 12 месяцев у образцов наблюдаются механические повреждения и помутнения. Наибольшая потеря массы отмечается у композиции 50ПЛА:50ПЭНП – 18%. Для остальных образцов величина  $\Delta m$  составляет 5-10% (рисунок 11).

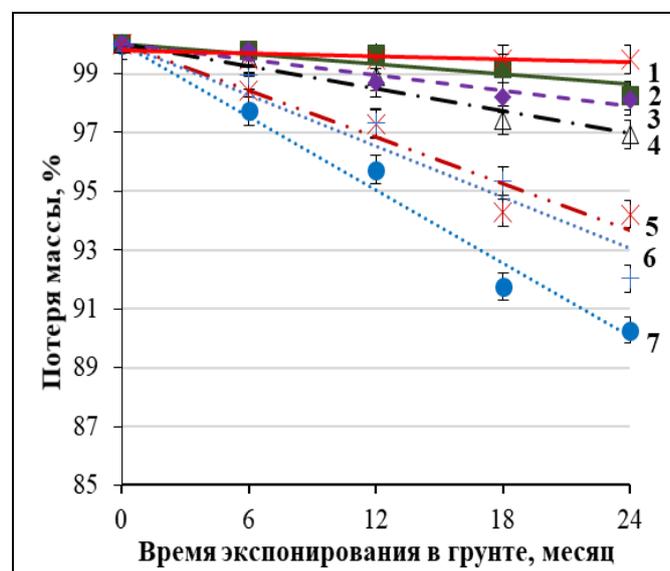
После экспонирования материалов в естественных условиях окружающей среды в течение 24 месяцев также наблюдаются механические повреждения.

У композиций, близких к инверсии фаз, отмечается снижение массы (рисунок 12).

Следует отметить, что при экспонировании в естественных условиях некоторые композиции характеризуются интенсивным обрастанием мицелия. При появлении дефектов мицелиальные грибы способны проникать внутрь полимерной матрицы, вызывая изменение окраски и деструкцию.

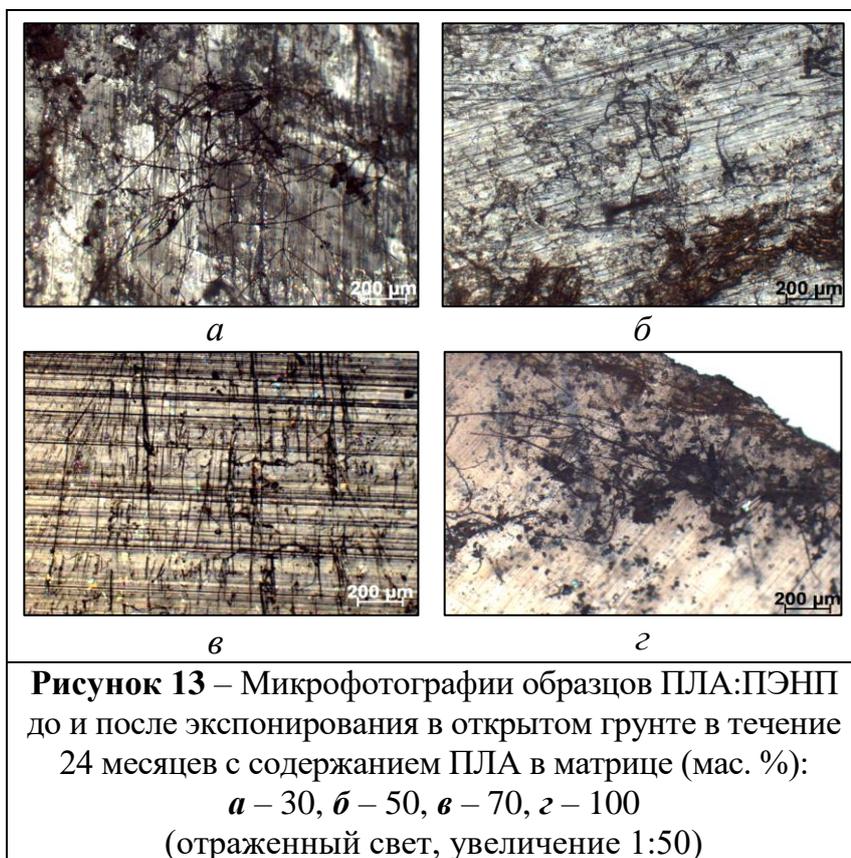


**Рисунок 11** – Кинетическая зависимость потери массы после 12 месяцев экспонирования в лабораторном грунте образцов с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): 1 (0), 2 (100), 3 (20), 4 (70), 5 (80), 6 (30), 7 (50).



**Рисунок 12** – Кинетическая зависимость потери массы после 24 месяцев экспонирования в открытом грунте образцов с содержанием ПЛА в матрице (мас. %): 1 (0), 2 (70), 3 (80), 4 (100), 5 (30), 6 (50), 7 (20).

На рисунке 13 видны признаки развития мицелиальных грибов. В свою очередь, биообрастание делает материалы более восприимчивыми к действию химических и механических факторов, приводя к интенсификации разрушений.



Наиболее интенсивное развитие мицелиальных грибов зафиксировано на образцах с содержанием 30, 50, 70, 100 мас. % ПЛА в матрице. Однако скорость потери массы образцами при экспонировании в естественных условиях значительно ниже скорости потери массы при лабораторных испытаниях.

Для контроля структуры после экспонирования в почве использовались методы ИК-спектроскопии и ДСК. Для образцов ПЛА:ПЭНП, находившихся в открытом грунте в течение 24 месяцев рассчитывалось отношение оптических плотностей кристаллической фазы ( $755\text{ см}^{-1}$ ) и аморфной фазы ( $870\text{ см}^{-1}$ ) ( $D_{755}/D_{870}$ ). Отмечено увеличение данного отношения, что свидетельствует о протекании процесса разрушения аморфной фазы. В свою очередь данные ДСК подтверждают разрушение кристаллической фазы ПЛА (происходит снижение  $\chi_{кр}$  ПЛА на 5-15% в зависимости от содержания ПЛА в смеси).

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что в лабораторных условиях, при постоянной температуре и влажности потеря массы происходит активнее, чем в открытом грунте. Анализ отношения интенсивности полос  $755\text{ к }870\text{ см}^{-1}$  и данных ДСК показали, что деструкция протекает как в аморфной фазе матрицы ПЛА, так и в кристаллической.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены гетерофазные смесевые композиции полилактид–полиэтилен низкой плотности в широком диапазоне составов. Изучено влияние состава смеси на структуру и свойства композитов. На количественном уровне установлено, что в смесях, близких к инверсии фаз, происходит существенное изменение структуры и свойств композиций.

2. Изучено влияние различных факторов, таких как кислород, ультрафиолет, вода, температура и микробиота почвы, на деструкцию полимерных смесей на основе биоразлагаемого полимера – полилактида (ПЛА) и синтетического полимера – полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

3. Установлены закономерности термоокислительной деструкции исследуемых композиционных материалов ПЛА:ПЭНП. Показано, что величина параметра  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$  зависит от содержания компонентов ПЛА и ПЭНП: при 80 и 110 °С в смесевых композициях с уменьшением содержания ПЭНП значение  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$  снижается в 1,5-2,5 раза по сравнению с чистым ПЭНП. Величина эффективной энергии активации окисления смесей ниже в 1,3 - 1,5 раза по сравнению с аналогичной величиной полилактида и полиэтилена низкой плотности.

4. Показано, что введение состаренного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП<sub>с</sub>) влияет на структуру и свойства композиций. Физико-механические характеристики полимерных смесей снижаются при добавлении более 30 мас.% ПЭНП<sub>с</sub>. Установлено, что добавка ПЭНП<sub>с</sub> заметно ускоряет начальную стадию термоокисления смесей, и изменяет кинетические параметры процесса окисления. Эффективная энергия активации процесса окисления уменьшается при увеличении содержания ПЭНП<sub>с</sub> приблизительно на 12%. Значение величины  $(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}})_{эф}$ , по сравнению с исходной композицией 30ПЛА:70ПЭНП, повышается на 18-22%.

5. Выявлены особенности деградации композиций при УФ-излучении: в независимости от длины волны (254 и 365 нм), происходит более значимое разрушение кристаллической фазы в матрице ПЛА по сравнению с термическим окислением и биodeградацией, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемых смесей. В свою очередь на полиэтилен УФ-излучение не оказывает значительного воздействия.

6. Исследована динамика биодеструкции композиций под влиянием микроорганизмов почвы в лабораторных условиях и натуральных испытаниях. Максимальная потеря массы наблюдается у композиций составов, близких к инверсии фаз, и достигает 18% в лабораторном грунте за 12 месяцев и около 10% в открытом грунте на полигоне за 24 месяца. Показано, что при биодеструкции в почве в матрицах полимеров происходит разрушение как аморфной, так и кристаллической фазы.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Тертышная Ю.В., **Подзорова М.В.** Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики полилактида и его смесей с полиэтиленом // Химическая физика. – 2020. – Т. 39. – № 1. – С. 57-65.
2. **Подзорова М.В.**, Тертышная Ю.В. Разрушение в почве бинарных смесей на основе полилактида и полиэтилена // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 6. – С. 737-744.
3. Тертышная Ю.В., **Подзорова М.В.**, Монахова Т.В., Попов А.А. Твердофазное термоокисление полиэтилена в смеси с полилактидом // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 3. – С. 80-87.
4. Тертышная Ю.В., **Подзорова М.В.** Композиционные материалы на основе "зеленых" полимеров: полилактида и поли-3-гидроксibuтирата // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 3. – С. 377-384.
5. **Подзорова М.В.**, Тертышная Ю.В., Монахова Т.В., Попов А.А. Термоокисление и структура смесей на основе полилактида и полиэтилена // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 9. – С. 64-69.
6. **Подзорова М.В.**, Тертышная Ю.В., Попов А.А. Воздействие факторов окружающей среды на биоразлагаемые материалы на основе полилактида // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 8. – С. 9-13.
7. **Подзорова М.В.**, Тертышная Ю.В., Попов А.А. Экологически безопасные пленки на основе поли-3-гидроксibuтирата и полилактида // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – №9. – С. 57-64.
8. **Podzorova M.V.**, Tertyshnaya Yu.V., Popov A.A., Nikolaeva S.G. Kinetics of thermo-oxidative degradation of polymer blends based on polylactide // AIP Conference Proceedings. –2019. – V. 2167. – 020280.
9. **Podzorova M.V.**, Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Popov A.A. Impact of UV treatment on polylactide-polyethylene film properties // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, – 2019. – V. 525. – 012043.
10. **Podzorova M.V.**, Tertyshnaya Yu.V., Popov A.A. Biodegradable materials containing recycled polymers // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 347. – 012015.
11. **Podzorova M.V.**, Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V., Karpova S.G., Popov A.A., Nikolaeva S.G. Photodegradation of films based on polylactide-polyethylene blends // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2051. – 020241.
12. **Podzorova M.V.**, Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V., Popov A.A., Nikolaeva S.G. Influence of ultraviolet on polylactide degradation // AIP Conference Proceedings. –2017. – V. 1909. – 020173.
13. Tertyshnaya Yu.V., **Podzorova M.V.**, Popov A.A.. Recycling of polymer materials: Polyethylene - Polylactide // Ecology and Industry of Russia. – 2016. – V.20. – № 7. – P. 22-25.
14. **Podzorova M.V.**, Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V., L.S. Shibryaeva, Popov A.A., Nikolaeva S.G. Influence of different factors on the destruction of films based on polylactic acid and oxidized polyethylene // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1783. – 020185.