УДК 544.774+661.18

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.15

ОЦЕНКА ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КРАСИТЕЛЕЙ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ПРИРОДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© М. В. Базунова*, Р. М. Ахметханов, В. П. Захаров

Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 229 97 24.

*Email: mbazunova@mail.ru

Работа посвящена исследованию фотоокислительной устойчивости фталоцианиновых красителей в композитах на основе вторичного полипропилена, наполненных природными компонентами растительного происхождения в зависимости от вида наполнителя и степени наполнения материала при различных температурах по общему цветовому различию и спектральным характеристикам. Показано, что в качестве способа экспресс-оценки степени разрушения красителей пластмассы в результате фотоокислительной деструкции в полимерных композитах на основе вторичного полимерного сырья и природных наполнителей растительного происхождения целесообразно использовать метод определения общего цветового различия образцов до и после воздействия УФ-излучения с помощью портативного спектрофотометра. Установлено, что изделия, окрашенные красителями на основе фталоцианиновых зеленых пигментов, характеризуются незначительной величиной общего цветового различия как в присутствии, так и в отсутствии наполнителя.

Влияние вторичного полипропиленового сырья на устойчивость типовых красителей в сравнении с первичными полимерами выражается в том, что общее цветовое различие подвергнутых воздействию УФ-излучения на воздухе окрашенных образцов на основе вторичного полипропилена несколько больше, чем в случае первичного полипропилена. Факт меньшей фотоокислительной устойчивости фталоцианиновых красителей в составе композитов на основе вторичного полипропиленового сырья подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Присутствие природных наполнителей растительного происхождения (рисовой шелухи, древесной муки) приводит к усилению общего цветового различия, причем, как правило, с повышением концентрации наполнителя выцветание более выражено.

Ключевые слова: фотоокислительная деструкция, фталоцианиновые красители, вторичный полипропилен, общее цветовое различие.

Введение

Известно, что все компоненты спектрального диапазона электромагнитного излучения Солнца в той или иной мере оказывают ощутимое, в основном, деструктивное, воздействие на пластмассы. В наибольшей степени деструктивные процессы полимерной основы пластмасс происходят под действием ультрафиолетовой (УФ) части спектра. Энергия УФ-излучения достаточна для того, чтобы разрушить межмолекулярные связи [1]. Фотохимическое воздействие на макромолекулы способствует дальнейшей термической окислительной деструкции, что приводит к охрупчиванию, выгоранию цвета и ухудшению всех механических и электрических свойств полимерного материала.

Таким образом, одним из наиболее существенных недостатков пластмасс является их низкая светостойкость, в т.ч. цветостойкость. Окрашенный полимерный материал должен иметь достаточно высокую цветостойкость как самого полимера, так и красителя. Если цветостойкость полимера и красителя в нем сильно отличаются, то материал выходит из строя раньше, чем будет исчерпан полностью его потенциальный ресурс светостойкости.

Различие в природе и химических свойствах полимерной основы и красителей, входящих в состав композиционного материала, и их стойкость к факторам естественного старения, может существенно повлиять на стабильность полимерного материала.

Многочисленные публикации отечественных и зарубежных авторов посвящены изучению процессов фотоокисления полиолефинов [2–5]. Для определения устойчивости полимеров к действию УФ-облучения в работах [6–7] использовали полосу поглощения карбонильных групп в области 1720 см^{-1} (кетонные группы). Поэтому скорость образования и концентрацию групп $\text{C}=\text{O}$ можно использовать в качестве меры скорости и глубины деструкции полимера соответственно.

Однако, данные о фотоокислительной устойчивости красителей для изделий из вторичного полиолефинового сырья в научно-технической литературе практически отсутствуют. Вторичное полиолефиновое сырье, имеющее определенную предысторию, может существенно отличаться от первичного по светостойкости, т.к. во вторичном сырье могут содержаться хромофорные группы, способные поглощать компоненты спектрального диапазона солнечного излучения.

Известно, что изменение цвета органических пигментов обычно происходит под действием излучения с длиной волны, близкой к максимуму поглощения света данным пигментом, и зависит от природы и концентрации пигмента и природы окрашиваемого полимера [3; 8]. Большое влияние на цветостойкость оказывает разбавление пигмента белилами. Многие пигменты (например, азокрасители) в насыщенных красках обладают хорошей или отличной цветостойкостью, а в разбавленных красках, т.е. в светлых тонах, сильно выцветают. Высокую стойкость к действию света имеет небольшое число органических пигментов.

Введение дисперсных наполнителей (природных наполнителей растительного происхождения, неорганических наполнителей и др.) в полиолефины приводит к существенным изменениям физико-химических и механических свойств получаемых полимерных композиционных материалов [9], а также оказывает существенное влияние на процессы их термической, термо- и фотоокислительной деструкции и на процессы разрушения красителей пластмасс. Введение в полимеры наполнителей с определенными физико-химическими свойствами поверхности может приводить к ускорению или ингибированию различных стадий процесса деструкции и изменению химизма этих реакций [10]. Кроме того, в присутствии дисперсных наполнителей возможно изменение фазового состояния и морфологии полимерной матрицы композита, что может отразиться на характере диффузионных процессов – диффузии кислорода и свободных радикалов в композите. Следовательно, это может отразиться на развитии процессов фотоокислительной устойчивости пигментов в зависимости от вида наполнителя и степени наполнения полимера.

Таким образом, целью работы является исследование фотоокислительной устойчивости фталоцианиновых красителей в композитах на основе вторичного полипропилена (ПП), наполненных природными компонентами растительного происхождения в зависимости от вида наполнителя и степени наполнения материала при различных температурах по общему цветовому различию и спектральным характеристикам.

Экспериментальная часть

В работе использовались образцы вторичного ПП (вторПП), соответствующего ПП марки «ПП 350 белый Мастербач 22», представляющего собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Республика Башкортостан, г. Октябрьский).

В качестве природных наполнителей растительного происхождения использована измельченная рисовая шелуха (РШ), со средним размером частиц 0.2 мм, содержащая 40–45% целлюлозы, 20–25%

лигнина, 15% гемицеллюлозы, остальное – минеральные вещества, и древесная мука (ДМ) марки 180 хвоя (г. Дзержинск), соответствующая ГОСТу 16361-87 и ТУ 5386-001-87877379-2014, со средним размером частиц около 0.17 мм, содержащая 45–52% целлюлозы, 35% лигнина, 17–23% гемицеллюлозы, остальное – минеральные вещества, предоставленные ООО «ПЛАСТ-СЕРВИС».

Дозировка растительного наполнителя рассчитывалась в массовых частях (м.ч.) на 100 м.ч. вторПП.

ООО «ЗПИ «Альтернатива» (г. Октябрьский) предоставлено 2 вида фталоцианиновых красителей:

1. Б 2560 зеленый с/к МЕ 500838 (далее – краситель №1).
2. Б 2674 зеленый ПЭ 173956 (далее – краситель №2).

Содержание красителя в исследуемых образцах – 1.5% мас.

Получение полимерных материалов в виде пластин толщиной 1 мм. осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) PlastographEC (Brabender, Германия) в течение 15 мин при нагрузке 200 Н и температуре 180 °С с последующим прессованием на автоматическом гидравлическом прессе AutoMH-NE (Carver, США) при 210 °С и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 мин.

Для изучения процессов разрушения красителей пластмассы в результате фотоокислительного воздействия под действием УФ-излучения в полимерных композитах на основе вторичного полипропиленового сырья и природных наполнителей растительного происхождения (РШ, ДМ) проведено ускоренное климатическое старение в лабораторных условиях с помощью везерометра с последующим определением общей разницы цветов между образцом и стандартом в трех режимах: УФ-излучение, УФ-излучение с орошением, УФ-излучение с конденсацией.

В работе использовался везерометр для ускоренного старения материалов QUV производства Q-Lab (Огайо, США).

Для проведения испытаний по воздействию УФ-излучения на воздухе с орошением/конденсацией задается цикл испытаний, включающий в себя два основных этапа:

1) УФ-излучение (интенсивность излучения 0.89 Вт/м² при 340 нм, температура 45 °С, 60 °С). Длительность излучения 18 ч.

2) Орошение/конденсация.

При разрушении красителя происходит выцветания полимерного материала. В связи с этим, с помощью портативного спектрофотометра БУК spectro guide (производитель БУК Gardner) определена разница цветов между образцом окрашенного полимерного композиционного материала и стандартом. Спектрофотометры spectro-guide являются официально подтвержденным средством измерения

цвета и блеска по ГОСТ Р 52663-2006 и ГОСТ Р 52662-2006. Они, в т.ч. предназначены для объективной оценки цвета и цветовых различий между образцами, а также определения отклонений в цвете при изготовлении окрашенных изделий. Их работа основана на методе измерения координат цвета при помощи трехкоординатного колориметра (компаратора цвета). Принцип измерения основан на измерении спектрального коэффициента отражения в диапазоне длин волн 400–700 нм и последующего расчета цветовых характеристик.

При математическом описании цветовых различий используют величину ΔE , которая характеризует общее различие в цвете (как по цветности, так и по светлоте) между двумя сравниваемыми образцами и пропорциональна визуальной воспринимаемой разнице в цвете этих образцов.

Методика вычисления общего цветового различия ΔE заключается в следующем: необходимо записать отдельные колориметрические компоненты L^* , a^* , b^* , определяемые с помощью портативного спектрофотометра, где L^* – светлота (или показатель яркости), a^* – изменение цветности от зеленого цвета до красного, b^* – изменение цветности от желтого цвета до синего, и рассчитать ΔE по формуле:

$$\Delta E = \sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2}$$

ИК-спектры прессованных пластин толщиной 1 мм полипропиленового сырья и композитов в присутствии красителей сняты на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье «IRAffinity-1S» фирмы Shimadzu с приставкой однократного НРВО.

Обсуждение результатов

Обычно используют два метода оценки световой и атмосферной стойкости материалов:

- воздействие солнечного света как в присутствии, так и в отсутствии атмосферной влажности на экспериментальных станциях, находящихся на открытом воздухе (натурные испытания);
- искусственное освещение как в присутствии, так и в отсутствии влажности в лаборатории (лабораторные испытания).

Наиболее достоверным методом определения стойкости материала к факторам естественного старения, в т.ч. и цветостойкости окрашенных полимерных материалов, являются натурные испытания [ГОСТ 9.708-83]. Основным недостатком испытаний материалов в натуральных условиях является их большая продолжительность (до 10 лет). Для сокращения сроков испытаний и сравнения данных о стойкости различных материалов к воздействию климатических факторов применяют ускоренные климатические испытания в лабораторных условиях. Современные лабораторные климатокамеры позволяют создавать условия как для форсированного воздействия отдельных климатических факторов, обычно УФ-излучения, температуры или влажности, так и условия, которые будут максимально приближены к реальным условиям эксплуатации, хранения и транспортировки.

Практически все виды пигментов, в т.ч. и фталоцианиновые, в результате фотоокислительных и термоокислительных превращений разрушают и, соответственно, выцветают. В связи с этим, проведено исследование фотоокислительной устойчивости красителей после ускоренных климатических испытаний в композитах на основе вторПП, наполненного РШ и ДМ, в зависимости от вида наполнителя и степени наполнения материала при различных температурах по общему цветовому различию и спектральным характеристикам. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты расчета общего цветового различия ΔE^* образцов окрашенных полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, подвергнутых УФ-облучению в течение 18 ч, УФ-облучения с конденсацией, УФ-облучения с орошением при температуре 45 °С

Краситель	Полимерная матрица	ΔE^* после УФ-облучения	ΔE^* после УФ-облучения с конденсацией	ΔE^* после УФ-облучения с орошением
№1	ППН350FF/3	0.60	0.68	1.93
	ВторПП	0.94	1.26	2.33
	ВторПП + 10 м.ч. РШ	0.30	3.88	0.85
	ВторПП + 5 м.ч. РШ	0.18	1.88	0.92
	ВторПП + 2 м.ч. РШ	1.24	1.85	0.75
	ВторПП + 10 м.ч. ДМ	1.04	2.04	1.04
	ВторПП + 5 м.ч. ДМ	0.37	0.87	0.73
	ВторПП + 2 м.ч. ДМ	0.26	0.76	0.62
	ППН350FF/3	0.60	0.68	1.93
	ВторПП	0.98	1.27	2.21
№2	ВторПП + 10 м.ч. РШ	0.93	2.31	1.65
	ВторПП + 5 м.ч. РШ	0.35	1.40	1.26
	ВторПП + 2 м.ч. РШ	0.13	1.38	1.36
	вторПП + 10 м.ч. ДМ	2.17	2.87	2.19
	вторПП + 5 м.ч. ДМ	2.07	2.22	1.97
	вторПП + 2 м.ч. ДМ	0.87	1.87	0.99

Таблица 2

Результаты расчета общего цветового различия ΔE^* образцов окрашенных полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, подвергнутых УФ-облучения в течение 18 ч, УФ-облучения с конденсацией, УФ-облучения с орошением при температуре 60 °С

Краситель	Полимерная матрица	ΔE^* после УФ-облучения	ΔE^* после УФ-облучения с конденсацией	ΔE^* после УФ-облучения с орошением
№1	ППН350FF/3	1.60	1.68	1.38
	ВторПП	1.94	2.24	1.94
	ВторПП + 10 м.ч. РШ	1.31	3.98	1.87
	ВторПП + 5 м.ч. РШ	1.18	2.78	1.72
	ВторПП + 2 м.ч. РШ	1.84	1.95	1.45
	ВторПП + 10 м.ч. ДМ	1.22	2.01	2.14
	ВторПП + 5 м.ч. ДМ	0.37	0.87	0.73
	ВторПП + 2 м.ч. ДМ	0.86	1.74	1.52
№2	ППН350FF/3	0.60	0.68	1.93
	ВторПП	0.98	1.27	0.33
	ВторПП + 10 м.ч. РШ	0.93	2.31	1.65
	ВторПП + 5 м.ч. РШ	0.35	1.40	1.26
	ВторПП + 2 м.ч. РШ	0.13	1.38	1.36
	ВторПП + 10 м.ч. ДМ	2.17	2.87	2.19
	ВторПП + 5 м.ч. ДМ	2.07	2.22	1.97
	ВторПП + 2 м.ч. ДМ	0.87	1.87	0.99

Как следует из данных, представленных в табл. 1, все образцы, подвергнутые воздействию УФ-излучения (в т.ч. с орошением/конденсацией) в течение 18 ч, характеризуются незначительной величиной общего цветового различия, т.к. ΔE^* для всех без исключения образцов имеет значение меньше 3. Однако, можно отметить, следующее.

Во-первых, влияние вторичного полипропиленового сырья на устойчивость типовых красителей в сравнении с первичными полимерами выражается в том, что общее цветовое различие подвергнутых воздействию УФ-излучения окрашенных образцов на основе вторичного полипропилена несколько больше, чем в случае первичного полипропилена, что может быть связано с тем, что во вторичном полипропилене могут содержаться гидропероксидные и пероксидные группы, накопленные материалом при переработке и эксплуатации. Данные функциональные группы при распаде образуют свободные радикалы, инициирующие процессы деструкции органических соединений, в т.ч. красителя.

Во-вторых, присутствие природных наполнителей растительного происхождения (РШ, ДМ) приводит к усилению общего цветового различия, причем, как правило, с повышением концентрации наполнителя выцветание более выражено.

Можно также отметить, что проведение ускоренного старения окрашенных полимерных композитов под действием УФ-облучения в течение 18 ч в присутствии влаги (т.е. в режиме орошения и в режиме конденсации) приводит к более существенному изменению цвета, чем без влаги.

При увеличении температуры, при которой проводилось воздействие УФ-излучения на воздухе, в т.ч. с орошением/конденсацией, общее цветовое различие выше (табл. 2), следовательно можно констатировать факт более существенного протекания процесса разрушения красителя.

Невысокие показатели общего цветового различия окрашенных фталоцианиновым пигментом полимерных композитов на основе вторичного ПП могут быть объяснены тем, что поглощение молекулой фталоцианина кванта света ультрафиолетового или видимого диапазонов вызывает возбуждение молекулы и ее переход в более высокоэнергетическое состояние, т.е. фталоцианины могут рассматриваться как фотосенсибилизаторы.

О разрушении красителя в результате фото- и термоокислительной деструкции также можно судить по ИК спектрам. При сравнении ИК-спектров образцов композитов на основе первичного и вторичного полипропиленового сырья и красителей №1 и №2 до и после УФ-воздействия установлено, что во всех модифицированных образцах появляются достаточно интенсивные полосы поглощения при 1690–1720 см⁻¹, которые характерны для карбонила, входящего в состав различных функциональных групп. Появление этой группировки атомов в макромолекулах ПП может быть обусловлено фотоокислительной деструкцией под действием УФ-излучения. Анализ включений свидетельствует о том, что вследствие разрушения количество фталоцианиновых пигментов в образцах уменьшается и ИК-спектроскопия не фиксирует полосы поглощения, характерные для этих органических соединений. В целом, существенных отличий в процессах разрушения красителей в образцах на основе первичного и вторичного ПП не наблюдается.

Образцы окрашенных полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и растительных наполнителей (ДМ, РШ) характеризуются наименьшей фотоокислительной устойчивостью, что согласуется с данными по определению общего цветового различия.

Выводы

1. В качестве способа экспресс-оценки степени разрушения красителей пластмассы в результате фотоокислительной деструкции в полимерных композитах на основе вторичного полимерного сырья и природных наполнителей растительного происхождения целесообразно использовать метод определения общего цветового различия образцов до и после воздействия УФ-излучения с помощью портативного спектрофотометра.

2. При составлении технических условий на окрашенные пластмассовые изделия на основе вторичного полипропиленового сырья необходимо указать, что изделия, окрашенные красителями на основе фталоцианиновых зеленых пигментов характеризуются незначительной величиной общего цветового различия как в присутствии, так и в отсутствии наполнителя, т.к. ΔE^* для всех без исключения образцов имеет значение меньше 5.

3. Влияние вторичного полипропиленового сырья на устойчивость типовых красителей в сравнении с первичными полимерами выражается в том, что общее цветовое различие подвергнутых воздействию УФ-излучения на воздухе окрашенных образцов на основе вторичного полипропилена несколько больше, чем в случае первичного полипропилена. Факт меньшей фотоокислительной устойчивости фталоцианиновых красителей в составе композитов на основе вторичного полипропиленового сырья подтверждается и данными ИК-спектроскопии.

4. Присутствие природных наполнителей растительного происхождения (рисовой шелухи, древесной муки) приводит к усилению общего цветового различия, причем, как правило, с повышением концентрации наполнителя выцветание более выражено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
2. Degradation and Stabilization of Polymers (Theory and Practice) / Ed. Zaikov G. E. N.Y.: Nova Sci. Publ. Inc., 1995. 238 pp.
3. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 676 с.
4. Бугоркова В. С., Агеева Т. А., Гальперин В. М. Основные направления создания фото- и биодеструктируемых полимерных материалов (обзор) // Пласт. массы. 1991. №9. С. 48–51.
5. Шибряева Л. С., Ольхов А. А., Тертышная Ю. В. Особенности деструкции смесей полимеров с поли-3-оксибутиратом. Структурные эффекты // Пласт. массы. 2010. №9. С. 49–56.
6. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.
7. Бабунова М. В., Мустакимов Р. А., Бабунова А. А., Лаздин Р. Ю., Захаров В. П. Изучение влияния деструктивных процессов на перерабатываемость вторичного полипропиленового сырья в присутствии меловой добавки // Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. №3. С. 581–586.
8. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 224 с.
9. Бабунова М. В., Мустакимов Р. А., Садригдинов А. Р., Кулиш Е. И., Захаров В. П. Изучение изменения физико-механических свойств композитов на основе вторичного полимерного сырья в присутствии неорганических наполнителей под действием факторов внешней среды // Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. №1. С. 49–54.
10. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 191 с.

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

**EVALUATION OF THE PHOTOOXIDATIVE STABILITY OF DYES
IN COMPOSITES BASED ON RECYCLED POLYPROPYLENE FILLED
WITH NATURAL COMPONENTS OF PLANT ORIGIN**

© M. V. Bazunova*, R. M. Akhmetkhanov, V. P. Zakharov

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 229 97 24.

**Email: mbazunova@mail.ru*

The work is devoted to the study of the photooxidative stability of phthalocyanine dyes in composites based on recycled polypropylene filled with natural components of plant origin, depending on the type of filler and the degree of filling of the material at different temperatures in terms of the general color difference and spectral characteristics. It is shown that it is advisable to use a method for determining the overall color difference between samples before and after exposure to UV radiation, using a portable spectrophotometer as a method for expressing the degree of degradation of plastic dyes as a result of photooxidative degradation in polymer composites based on secondary polymer raw materials and natural plant fillers. It was established that products colored with dyes based on phthalocyanine green pigments are characterized by an insignificant value of the overall color difference, both in the presence and in the absence of a filler. The effect of recycled polypropylene raw materials on the stability of typical dyes compared to primary polymers is that the overall color difference of colored samples based on recycled polypropylene exposed to UV radiation in air is slightly greater than in the case of virgin polypropylene. The fact that the photooxidative stability of phthalocyanine dyes in composites based on recycled polypropylene raw materials is lower is also confirmed by IR spectroscopy data. The presence of natural plant fillers (rice husks, wood flour) leads to an increase in the overall color difference, and, as a rule, with an increase in the filler concentration, fading is more pronounced.

Keywords: photooxidative degradation, phthalocyanine dyes, secondary polypropylene, general color difference.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Shlyapintokh V. Ya. Fotokhimicheskie prevrashcheniya i stabilizatsiya polimerov [Photochemical conversion and stabilization of polymers]. Moscow: Khimiya, 1979.
2. Degradation and Stabilization of Polymers (Theory and Practice). Ed. Zaikov G. E. N.Y.: Nova Sci. Publ. Inc., 1995. 238 rr.
3. Renby B., Rabek J. Fotodestruktsiya, fotookislenie, fotostabilizatsiya polimerov [Photodegradation, photooxidation, photostabilization of polymers]. Moscow: Mir, 1978.
4. Bugorkova V. S., Ageeva T. A., Gal'perin V. M. Plast. massy. 1991. No. 9. Pp. 48–51.
5. Shibryaeva L. S., Ol'khov A. A., Tertyshnaya Yu. V. Plast. massy. 2010. No. 9. Pp. 49–56.
6. Shlyapnikov Yu. A., Kiryushkin S. G., Mar'in A. P. Antiokislitel'naya stabilizatsiya polimerov [Antioxidant stabilization of polymers]. Moscow: Khimiya, 1986.
7. Bazunova M. V., Mustakimov R. A., Bazunova A. A., Lazdin R. Yu., Zakharov V. P. Vestnik BashGU. 2019. Vol. 24. No. 3. Pp. 581–586.
8. Pavlov N. N. Starenie plastmass v estestvennykh i iskusstvennykh usloviyakh [Aging of plastics in natural and artificial conditions]. Moscow: Khimiya, 1982.
9. Bazunova M. V., Mustakimov R. A., Sadritdinov A. R., Kulish E. I., Zakharov V. P. Vestnik BashGU. 2019. Vol. 24. No. 1. Pp. 49–54.
10. Bryk M. T. Destruktsiya napolnennykh polimerov [Degradation of filled polymers]. Moscow: Khimiya, 1989.

Received 11.01.2021.