

СМЕСИ
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.458.61

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ПОЛИЛАКТИДА

© 2019 г. С. З. Роговина^{а,*}, Э. В. Прут^а, К. В. Алексанян^а, В. Г. Крашенинников^а,
Е. О. Перепелицина^б, Д. П. Шашкин^а, А. А. Берлин^а

^аИнститут химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^бИнститут проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., пр. акад. Семенова, Россия

* e-mail: s.rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 18.01.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

В условиях сдвиговых деформаций в смесителе Брабендера получены смеси полилактида с крахмалом при различном соотношении компонентов. Методом ДСК изучено теплофизическое поведение композиций полилактида с крахмалом, с использованием рентгеноструктурного анализа определена их кристалличность и по данным ГПХ проведена количественная оценка биодеструкции этих композиций при экспонировании в почве. Анализ полученных результатов показывает, что полилактид практически не совмещается с крахмалом. Снижение температуры плавления полилактида в композициях с увеличением содержания крахмала свидетельствует об образовании более дефектных мелких кристаллов вследствие затруднения процесса кристаллизации. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено увеличение суммарной степени кристалличности композиций после экспонирования в почве, что связано с вымыванием аморфной области полилактида под действием находящихся в почве воды и микроорганизмов. Впервые методом ГПХ показано, что биодеструкция полилактида при экспонировании в почве протекает по механизму деполимеризации, причем в композициях этот процесс происходит более интенсивно.

DOI: 10.1134/S2308113919030112

Создание биоразлагаемых полимерных композиций на основе природных полимеров и полимеров, синтезируемых из природного сырья, получило в последние годы большое развитие, поскольку такие композиции являются экологически безопасными и снижают зависимость от нефти как источника углеводородного сырья [1, 2].

Особый интерес среди полимеров, синтезируемых из мономеров природного происхождения, вызывает полилактид – продукт полимеризации молочной кислоты, который по своим механическим характеристикам наиболее близок к синтетическим полимерам, но в то же время обладает способностью к биоразложению. Однако биодеструкция полилактида протекает с невысокой скоростью и лишь в жестких условиях (компост, морская вода). Создание композиций полилактида с полисахаридами, которые легко распадаются под действием окружающей среды, инициируя последующий распад полилактидной матрицы, позволяет не только придавать им способность к биодеструкции, но также наделять их новыми свойствами и снизить их стоимость по сравнению с исходным полилактидом [3–9].

При производстве биоразлагаемых полимерных композиций наиболее часто используется крахмал, поскольку он является самым дешевым и доступным полисахаридом. Однако в литературе присутствует довольно ограниченное число работ, посвященных исследованию композиций полилактида с крахмалом, что частично объясняется с жесткостью и хрупкостью получаемых из них материалов. Обычно для увеличения пластичности этих композиций в них добавляют пластификаторы, в частности ПЭГ различной молекулярной массы [10–13].

Ранее нами были изучены такие тройные системы и показано влияние ПЭГ на их механические свойства и биоразлагаемость. Было установлено, что добавление крахмала к полилактиду приводит к повышению модуля упругости E при одновременном снижении прочности на разрыв и разрывного удлинения, в то время как присутствие ПЭГ слабо влияет на значения модуля упругости и разрывной прочности композиций, однако способствует значительному росту разрывного удлинения [14].

Исследование биоразлагаемости композиций по оценке развития плесневых грибов и потере массы при экспонировании образцов в почве показало, что интенсивность протекания биодеструкции зависит от состава композиции и времени экспонирования [14, 15].

Тем не менее, разработка композиций полилактид–крахмал позволяет создавать материалы, обладающие комплексом физико-химических свойств, обуславливающих перспективность их применения в различных областях, включая медицину. Так, в работе [16] проведен сравнительный анализ механических свойств волокнистых материалов на основе полилактида и крахмала, полученных ориентацией композитных волокон. Было показано, что ориентация приводит к повышению механических характеристик композиций полилактида как со стандартным, так и с термопластичным крахмалом. При использовании стандартного крахмала были созданы воздухопроницаемые материалы, которые могут быть использованы как носители различных веществ, включая красители, противомикробные препараты и др., в то время как материалы на основе термопластичного крахмала обладали повышенной эластичностью.

В работе [17] смеси полилактида с крахмалом, полученные в одношнековом экструдере, пропускали через литьевую машину с образованием пластин, которые затем подвергали воздействию давления. В результате формировались композиты со слоистой микроструктурой, имеющие повышенную прочность при ударе и растяжении по сравнению с композициями, получаемыми традиционными методами. Композиции с высоким содержанием крахмала (60 мас. %) являются перспективным материалом для создания пролонгированных носителей лекарственных средств, применяемых при противораковой терапии [18].

Таким образом, свойства двойных композиций полилактид–крахмал в настоящее время недостаточно исследованы и требуют дальнейшего изучения.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение особенностей теплофизического поведения смесей полилактида с крахмалом методом ДСК, установление их структуры с использованием рентгеноструктурного анализа, а также исследование с помощью ГПХ основных закономерностей поведения этих композиций при экспонировании в почве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полилактид марки 4032D (“NatureWorks”, США) ($T_{пл} = 155^{\circ}\text{C}$, прозрачность 2.1%) и картофельный крахмал (содержание амилозы 19–24%) (Общество с ограни-

ченной ответственностью “Славная Трапеза Холдинг”, Россия).

Смешение полилактида с крахмалом проводили в смесителе “Brabender”, Plastograph EC (Германия) при 160°C в течение 10 мин.

Для дальнейших исследований образцы получали в виде пленок толщиной 0.18–0.25 мм прессованием на прессе CARVER (США) при 160°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью ~15 град/мин. Содержание крахмала в смесях составляло 20, 30 и 40 мас. %.

Теплофизические характеристики смесей измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре “Netzsch”, модель DSC-204 F1 (Германия) при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне $30\text{--}200^{\circ}\text{C}$ в токе инертного газа – аргона (скорость продувки 10 мл/мин). Навески образцов составляли ~10 мг. Точность измерения температуры 0.1°C . Исследования включали в себя два последовательных цикла: нагревание, охлаждение и вторичное нагревание с одной и той же скоростью.

Рентгеноструктурные исследования порошковых образцов выполняли на дифрактометре URD-6 (Россия–Германия) с автоматической регистрацией и обработкой экспериментальных данных. Спектры снимали в интервале $2\theta = 8^{\circ}\text{--}30^{\circ}$. Использовали медный анод с никелевым фильтром при напряжении 35 кВ и силе тока 25 мА. Кристалличность образцов рассчитывали с помощью программы difwin 1 (Россия).

Молекулярно-массовые характеристики образцов определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе “Waters” (США), снабженном рефрактометрическим и УФ-детекторами. Элюент – тетрагидрофуран, скорость элюирования составляла 1 мл/мин, температура колонки 35°C , температура рефрактометра 45°C . При измерениях использовали две последовательно соединенные колонки PL-gel, MIXED-C 5. Среднюю молекулярную массу рассчитывали с помощью калибровочной кривой, полученной с использованием полистирольных стандартов с узким молекулярно-массовым распределением.

Для изучения биодеструкции полимерных композиций в условиях, моделирующих процессы, происходящие в окружающей среде, исследуемые образцы помещали в контейнеры с влажной почвой с рН 7, предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при 30°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В смесителе Брабендера под действием сдвиговых деформаций при температуре 160°C были

получены смеси полилактида с крахмалом при разном соотношении компонентов. Из смесей были отпрессованы пленки для проведения теплофизических измерений.

На ДСК кривых при первичном и вторичном нагревании крахмала присутствуют широкие эндотермические кривые с максимумами при 86.2°C при первичном и 109.3°C при вторичном нагревании, что обусловлено, по всей видимости, испарением воды при нагревании.

На рис. 1а приведены ДСК-кривые плавления пленок полилактида при первичном и вторичном нагревании до и после экспонирования в почве, а на рис. 1б — пленок из его смесей с крахмалом до и после их экспонирования в почве в качестве примера при соотношении компонентов 70 : 30 мас. %.

Как видно на рис. 1а, при первичном нагревании полилактида (кривая 1) присутствуют три пика: пики дублета плавления и пик стеклования (табл. 1), однако при вторичном нагревании (кривая 2) наблюдаются только два пика: пик плавления и пик стеклования. Следовательно, второй пик плавления, соответствующий более высокой температуре, исчезает, а пик стеклования смещается в область низких температур.

Степень кристалличности оценивали по известной формуле [19]

$$\chi = \Delta H_{\text{эксп}} / \Delta H_{\text{этал}},$$

где χ — степень кристалличности, $\Delta H_{\text{эксп}}$ — измеренная теплота плавления образца, $\Delta H_{\text{этал}}$ — теплота плавления эталонного образца (эталонная величина энтальпии плавления полилактида, использованная в данной работе, равна 93.7 Дж/г).

Рассчитанная таким образом по этой формуле степень кристалличности полилактида при первичном и вторичном нагревании составляет ~39 и 1% соответственно (табл. 1), т.е. вторичное нагревание приводит к падению кристалличности в 39 раз вследствие изменения структуры полилактида.

На ДСК-кривых полилактида после экспонирования в почве (рис. 1а) появляется пик холодной кристаллизации (~130°C) при первичном нагревании (кривая 3). При вторичном нагревании (кривая 4) пик холодной кристаллизации уширяется и смещается в область низких температур. Степень кристалличности при первичном и вторичном нагревании составляет примерно 32 и 1.6% соответственно, при этом температура стеклования незначительно смещается в область низких температур (табл. 1).

При вторичном нагревании полилактида происходит уменьшение степени кристалличности как исходных образцов, так и образцов после экспонирования в почве.

Более сложная картина наблюдается для ДСК-кривых пленочных композиций полилактида с

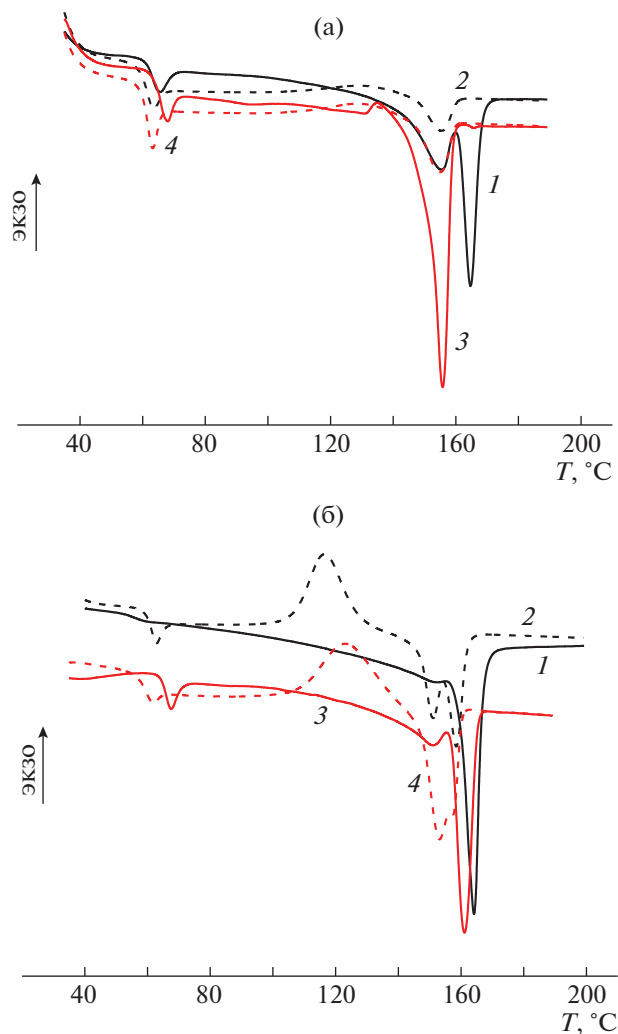


Рис. 1. ДСК-кривые полилактида (а) и пленок из смеси полилактид–крахмал (70 : 30 мас. %) (б) до (1, 2) и после (3, 4) экспонирования в почве при первичном (1, 3) и вторичном нагревании (2, 4).

крахмалом (табл. 1). Присутствие 20 и 30 мас. % крахмала в смеси при первичном нагревании практически в пределах погрешностей не изменяет значения пиков дублета плавления полилактида. При этом для смеси полилактид–крахмал (80 : 20 мас. %) температура стеклования уменьшается до ~56°C, а при большем содержании крахмала пик стеклования в смесях не проявляется.

В пленке полилактид–крахмал (60 : 40 мас. %) при первичном нагревании присутствует интенсивный пик плавления, равный 159.2°C. Энтальпия плавления $\Delta H_{\text{эксп}}$ при этом составляет 44.13 Дж/г или $44.13/93.7 \approx 44.1\%$, так как при большем содержании крахмала пик температуры холодной кристаллизации не проявляется, что позволяет оценить энтальпию плавления полилактида.

Таблица 1. Термические характеристики полилактида и композиций полилактид–крахмал до и после экспонирования в почве при первичном и вторичном нагревании

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	Нагревание	Полилактид			
			T_c , °C	$T_{хк}$, °C	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
Полилактид (пленка)	100	первичное	67.0	—	Дублет 155, 164.7	36.3
		вторичное	63.0	—	155.4	0.9
Полилактид (после экспонирования в почве)	100	первичное	69.0	130.0	155.8	29.7
		вторичное	63.0	—	155.0	1.6
Полилактид–крахмал	80 : 20	первичное	56.0	—	Дублет 153.6, 163.6	—
		вторичное	62.3	124.6	Дублет 153.4, 158.5	—
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве)	80 : 20	первичное	68.0	138.0	158.6	—
		вторичное	62.0	130.0	154.1	—
Полилактид–крахмал	70 : 30	первичное	—	—	Дублет 151, 164.2	—
		вторичное	62.8	116.6	Дублет 151.1, 158.6	—
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве)	70 : 30	первичное	67.0	—	Дублет 151,161	—
		вторичное	62.0	120.0	Дублет 153.2, 157.3	—
Полилактид–крахмал	60 : 40	первичное	—	—	159.2	44.3
		вторичное	63.0	121.8	Дублет 152.5, 157.9	—
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве)	60 : 40	первичное	70.0	137.0	160.0	—
		вторичное	62.0	134.0	154.01	—

Примечание. $T_{хк}$ – температура холодной кристаллизации.

При вторичном нагревании независимо от содержания крахмала в смеси присутствуют все четыре пика: пик стеклования $\sim 63^\circ\text{C}$, пик холодной кристаллизации $\sim 116\text{--}125^\circ\text{C}$ и пики дублета плавления ~ 152 и 158°C .

После экспонирования композиций в почве температура стеклования снижается от $68\text{--}70^\circ\text{C}$ при первичном нагревании до 62°C при вторичном. В то же время при первичном нагревании наблюдается только пик плавления при высокой температуре $158\text{--}161^\circ\text{C}$, а при вторичном нагревании проявляется пик плавления при низкой температуре $153\text{--}154^\circ\text{C}$. Пик температуры холодной кристаллизации снижается приблизительно от 138 до 130°C при вторичном нагревании по сравнению с первичным.

Анализ полученных результатов показывает, что полилактид практически не совмещается с крахмалом. Снижение температуры плавления полилактида в композициях с увеличением содержания крахмала свидетельствует об образова-

нии более дефектных мелких кристаллов, что обусловлено уменьшением сегментальной подвижности макромолекул полилактида и затруднением процесса кристаллизации. При этом крахмал, очевидно, образует в матрице полилактида вторую фазу, которая присутствует в виде отдельных включений, создавая тем самым стерические препятствия для кристаллизации полилактида с образованием упорядоченных структур, приводящих к снижению степени кристалличности полилактида.

Для углубленного изучения изменения структуры исследуемых композиций, происходящей в процессе их биодеструкции, были использованы рентгеноструктурный анализ и гель-проникающая хроматография.

На рис. 2 представлены рентгенограммы крахмала, полилактида и их композиций полилактид–крахмал различного состава до и после экспонирования в почве. Как видно, характеристи-

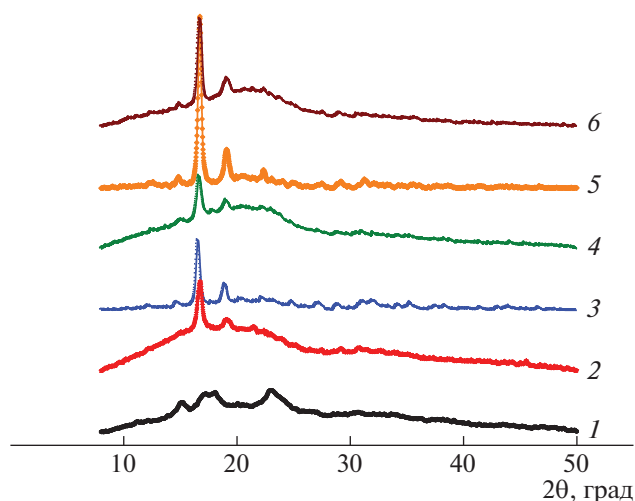


Рис. 2. Рентгенограммы крахмала (1), полилактида (2) и смесей полилактид–крахмал 70 : 30 мас. % (3, 5) и 60 : 40 мас. % (4, 6) до (1–4) и после экспонирования в почве (5, 6).

ческие углы крахмала 2θ составляют 15.2, 17.3, 18.0 и 23.1, а полилактида – 16.7 и 19.0.

Параметры кристалличности исходных полилактида и крахмала и композиций полилактид–крахмал (70 : 30 мас. %) и (60 : 40 мас. %) до и после экспонирования в почве, рассчитанные согласно программе difwin 1, приведены в табл. 2. Полученные таким образом степени кристалличности крахмала и полилактида χ равны 39 и 30.2% соответственно.

В то же время суммарная степень кристалличности композиций, рассчитанная из интенсивности характеристических рефлексов, для композиции полилактид–крахмал 70 : 30 мас. % после экспонирования в почве возрастает с 37.4 до 43.6%, а для композиции 60 : 40 мас. % – с 40 до 47%, что объясняется биодеструкцией полилактида, заключающейся в вымывании и разрушении аморфной части полимера под действием находящихся в почве воды и микроорганизмов, причем этот процесс происходит более интенсивно для образцов с большим содержанием крахмала.

Впервые с использованием метода ГПХ было изучено молекулярно-массовое распределение исходного полилактида и полилактида в композициях с крахмалом различного состава до и после экспонирования пленок полилактида и пленок из композиций полилактид–крахмал в почве в течение двух, трех и четырех месяцев.

Полученные данные представлены в виде кривых ММР, построенных в полулогарифмических координатах (рис. 3), и в табл. 3.

Из рис. 3 следует, что на кривой ММР исходного полилактида присутствует лишь один максимум

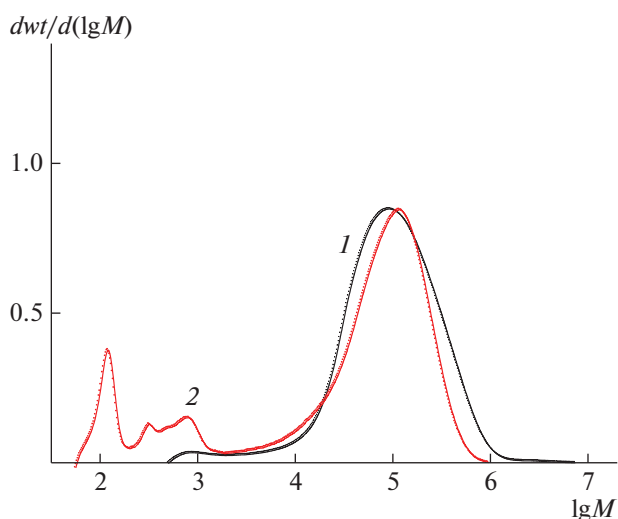


Рис. 3. Хроматограммы полилактида до (1) и после (2) экспонирования в почве в течение 4 месяцев.

(кривая 1), однако после нахождения полилактида в почве в течение четырех месяцев появляются пики новых фракций, соответствующие полилактидным мономерам, димерам и олигомерам.

Результаты измерения ММР полилактида в композициях полилактид–крахмал (60 : 40 и 70 : 30 мас. %) до и после нахождения пленок в почве представлены на рис. 4а и в табл. 3. Из приведенных на рис. 4а данных видно, что независимо от состава композиций на кривых ММР полилактида в исходных композициях и композициях после двух месяцев экспонирования в почве (кривые 1, 2) присутствует лишь один максимум, относящийся к высокомолекулярной фракции, что свидетельствует об отсутствии деструкции. Однако дальнейшее экспонирование образцов в почве в течение трех и четырех месяцев (кривые 3, 4) также приводит к появлению на кривых ММР еще двух пиков, относящихся соответственно к

Таблица 2. Степень кристалличности крахмала, полилактида и композиций полилактид–крахмал

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	$\chi_{\text{сумм}}, \%$
Крахмал	100	39.0
Полилактид (пленка)	100	30.2
Полилактид–крахмал	70 : 30	37.4
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве)	70 : 30	43.6
Полилактид–крахмал	60 : 40	40.0
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве)	60 : 40	47.0

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики исходного полилактида и полилактида в композициях с крахмалом до и после экспонирования в почве

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_p \times 10^{-3}$	Доля фракции, %
Полилактид (пленка)	100	29.1	130.1	87.2	—
Полилактид (после экспонирования в почве, 4 месяца)	100	38.3	119.6	118.3 (ВМ)	82.2
				797 (олигомер)	9.2
				121 (НМ)	8.6
Полилактид–крахмал	70 : 30	21.6	109.8	62.8	—
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве, 3 месяца)	70 : 30	15.2	48.5	42.8 (ВМ)	46.2
				315 (олигомер)	14.3
				123 (НМ)	39.5
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве, 4 месяца)	70 : 30	19.9	72.5	63.5 (ВМ)	69.4
				319 (олигомер)	8.9
				125 (НМ)	21.7
Полилактид–крахмал	60 : 40	31.1	109.6	65.4	—
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве, 3 месяца)	60 : 40	31.1	111.8	118.3 (ВМ)	80.6
				317 (олигомер)	7.6
				121 (НМ)	11.8
Полилактид–крахмал (после экспонирования в почве, 4 месяца)	60 : 40	44.8	117.0	113.5 (ВМ)	86.0
				315 (олигомер)	4.2
				122 (НМ)	9.7

Примечание. M_p – молекулярная масса в наивысшей точке пика. ВМ – высокомолекулярная фракция; НМ – низкомолекулярная фракция.

олигомерной и низкомолекулярной (мономер и димеры) фракциям. Наличие данных фракций указывает на деполимеризацию полилактида, причем этот процесс протекает более интенсивно в пленках полилактид–крахмал (70 : 30 мас. %), т.е. в менее структурированных композициях с

меньшим содержанием крахмала, что облегчает процесс биодеструкции.

Интересно отметить, что доля мономеров, димеров и олигомерных фракций в композициях после трех месяцев экспонирования выше, чем после четырех (рис. 4б. и табл. 3); особенно на-

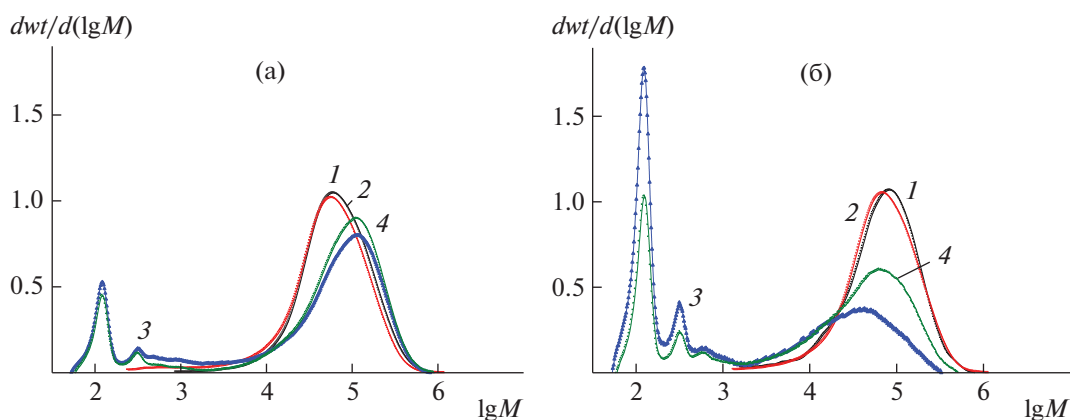


Рис. 4. Гель-хроматограммы полилактида в смесях полилактид–крахмал 60 : 40 (а) и 70 : 30 мас. % (б) до (1) и после экспонирования в почве в течение 2 (2), 3 (3) и 4 месяцев (4).

глядно это проявляется для композиций полилактид–крахмал (70 : 30 мас. %). Так, если после трех месяцев экспонирования пленок доли олигомерной и низкомолекулярных фракций составляют 14.3 и 39.5% соответственно, то после четырех месяцев экспонирования эти величины уменьшаются до 8.9 и 21.7%. По-видимому, уменьшение долей указанных фракций объясняется тем, что они представляют собой питательную среду для микроорганизмов. Этот результат коррелирует с полученными ранее данными, согласно которым потеря массы этими образцами может достигать 25% [14].

Таким образом, на основании проведенных исследований методом ДСК показано, что полилактид и крахмал являются несовместимыми полимерами. Добавление крахмала к полилактиду приводит к изменению его кристаллической структуры, выражающемуся в снижении степени кристалличности и, как следствие, уменьшении температуры плавления.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, суммарная кристалличность композиций возрастает после их экспонирования в почве в результате вымывания аморфной фазы полимера.

На основании исследований методом ГПХ установлено, что биодеструкция полилактида протекает в результате его деполимеризации, причем в композициях этот процесс происходит более интенсивно, чем для индивидуального полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00803) и частичной поддержке Гранта президента (проект № МК-1631.2017.3) (в части исследований методом ДСК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin C.S.K., Platzgraff L.A., Herrero-Davila L., Mubofu E.B., Abderrahim S., Clark J.H., Koutinas A.A., Kopsahelis N., Stamatelatou K., Dickson F., Thankappan S., Mohamed Z., Blocklesby R., Luque R.* // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 426.
2. *Rogovina S.Z.* // *Polymer Science C.* 2016. V. 58. № 1. P. 62.
3. *Nanda R., Sasmal A., Nayak P.L.* // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 83. P. 988.
4. *Bonilla J., Fortunati E., Vargas M., Chiralt A., Kenny J.M.* // *J. Food Eng.* 2013. V. 119. P. 236.
5. *Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Gorenberg A.Ya., Deryabina Yu.I., Isakova E.P., Prut E.V., Berlin A.A.* // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2016. V. 42. № 7. P. 685.
6. *Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Grachev A.V., Berlin A.A., Prut E.V.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. № 5. P. 361.
7. *Mathew A.P., Oksman K., Sain M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 101. P. 300.
8. *Yu L., Petinakis S., Dean K., Bilyk A., Wu D.* // *Macromol. Symp.* 2007. V. 249–250. P. 535.
9. *Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Kosarev A.A., Ivanushkina N.E., Prut E.V., Berlin A.A.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 1. P. 38.
10. *Yu Y., Cheng Y., Ren J., Cao E., Fu X., Guo W.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132.
11. *Kozłowski M., Masirek R., Piorkowska E., Gazicki-Lipman M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. P. 269.
12. *Kim C.-H., Kim D.-W., Cho K.Y.* // *Polym. Bull.* 2009. V. 63. P. 91.
13. *Ishihara T., Takahashi M., Higaki M., Mizushima Y., Mizushima T.* // *Int. J. Pharm.* 2010. V. 385. P. 170.
14. *Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Loginova A.A., Ivanushkina N.E., Vladimirov L.V., Prut E.V., Berlin A.A.* // *Starch/Stärke.* 2018. V. 70. № 7–8. 1700268.
15. *Capała E., Kowalczyk A., Chyc M., Tyński P., Sadurski W., Latowski D.* // *New Biotechnol.* 2016. V. 33. P. S153.
16. *Shogren R.L., Selling G., Willett J.L.* // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. P. 329.
17. *Zhang S., Feng X., Zhu S., Huan Q., Han K., Ma Y., Yu M.* // *Mater. Lett.* 2013. V. 98. P. 238.
18. *Labus K., Trusek-Holownia A., Semba D., Ostrowska J., Tynski P., Bogusz J.* // *Polym. J. Chem. Technol.* 2018. V. 20. P. 75.
19. *Schultz J.M.* // *Polymer Crystallization.* Oxford: Oxford Univ. Press, 2001.