

УДК 541.64:539.2:547.476.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИБУТИЛЕНСУКЦИНАТА ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ СЛОЖНЫМ ЭФИРОМ

© 2022 г. Н. С. Кузьмина<sup>а,\*</sup>, А. А. Прохорова<sup>а</sup>, С. В. Портнова<sup>а</sup>, Е. Л. Красных<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет  
443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Россия

\*e-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 17.07.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Серия многофункциональных биоразлагаемых сополиэфиров синтезирована с использованием природных возобновляемых продуктов – янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты и ее сложного эфира. Химическая структура и свойства полученных полимеров охарактеризованы с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ), инфракрасного излучения с Фурье-преобразованием, методом вискозиметрии разбавленных растворов и дифференциальной сканирующей калориметрии.

DOI: 10.31857/S2308113922700218

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес к производству полиэфиров из природного сырья [1]. Они широко применяются в химической, косметической, медицинской промышленности благодаря биоразлагаемости и безопасности продуктов разложения.

Полибутиленсукцинат – один из наиболее исследованных биоразлагаемых алифатических полиэфиров. Мономерами для синтеза полибутиленсукцината служат янтарная кислота и 1,4-бутандиол, которые могут быть получены не только из нефтехимического сырья, но и из возобновляемых источников [2–4]. Для практического применения биоразлагаемых полиэфиров одним из наиболее важных эксплуатационных свойств являются механические показатели. Высокая степень кристалличности полибутиленсукцината ограничивает его применение для производства медицинских изделий [5].

С целью улучшения физико-химических свойств и биосовместимости полимеров применяют химическую и/или поверхностную модификацию. За последнее время был опубликован ряд работ, посвященных исследованию свойств полиэфиров в результате сополимеризации полибутиленсукцината с терефталевой [6, 7], винной [8], адипиновой [9] кислотами. Введение в структуру полибутиленсукцината терефталевой кислоты улучшило эластические свойства сополиэфира, а

введение адипиновой кислоты повысило степень кристалличности и предел прочности при растяжении. Сополиэфиры янтарной и винной кислот характеризовались повышенной скоростью деформации, при этом отмечалось снижение степени кристалличности и изменение гидрофильности. Введение ненасыщенных связей в структуру полибутиленсукцината позволило не только контролировать количество сшивок и механическую прочность, но и модифицировать поверхность для настройки гидрофильности [10].

Были проведены исследования, в которых в качестве сомономеров помимо 1,4-бутандиола применяли такие диолы, как этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,6-гександиол, 1,2-пропандиол, 2,3-бутандиол, 1,2-декандиол [11–17]. По сравнению с полибутиленсукцинатом линейные сополимеры с диолами  $\text{C}_6$  и выше обычно демонстрируют более низкую температуру плавления, меньшую степень кристалличности, более медленную скорость кристаллизации, улучшенные механические свойства. Применение в качестве сомомера диола изостроения приводит к разветвлению полиэфира. Длина разветвленных цепей по-разному влияет на физические свойства сополимеров полибутиленсукцината. Длинные боковые алкильные цепи в основном влияют на реологические и технологические свойства, а короткие – на термические и механические. Повышение содержания разветвленных диолов снижало темпе-

ратуру плавления, скорость кристаллизации и увеличивало удлинение при разрыве.

Практический интерес представляют полиэферы, содержащие боковые функциональные группы. Для внедрения таких групп хорошо себя зарекомендовала яблочная кислота, которая широко применяется в пищевой, косметической промышленности и фармацевтике [18]. Яблочная кислота, как и янтарная, содержится в тканях растений и животных и играет значительную роль в биологическом процессе (цикл Кребса) [19]. За счет способности к биодеградации и биосовместимости полимеры на основе яблочной кислоты используются для производства биомедицинских изделий [20–22].

Отличительная особенность яблочной кислоты – наличие трех функциональных групп. Свободные группы могут быть легко модифицированы для получения новых биополимеров или присоединения лекарственных средств. Например, боковая гидроксильная группа может реагировать с изоцианатом с получением полиуретанов [23], а боковая карбоксильная группа может использоваться для доставки противоопухолевых препаратов [24].

Для синтеза полиэферов на основе яблочной кислоты с боковой гидроксильной группой китайские ученые применили дополнительную стадию защиты группы ОН бензильным фрагментом [25]. В работе [26] сополиэфир яблочной, адипиновой кислот и 1,8-октандиола получали с использованием биокатализатора “Novozym 435”. Было доказано, что присоединение яблочной кислоты проходило исключительно по карбоксильным группам.

В другой работе [27] был осуществлен синтез сополиэфера янтарной, яблочной кислот и бутандиола-1,4 путем поликонденсации расплава без защиты гидроксильной группы. Было показано, что полиэферы имеют линейную структуру с боковыми гидроксильными группами.

В нашей предыдущей работе [28] был проведен синтез полиэферов на основе яблочной кислоты и ее сложного эфира с различными диолами. При анализе химической структуры макромолекул было выяснено, что в случае яблочной кислоты реакция протекала как по гидроксильной, так и карбоксильной группам. При использовании в качестве сомономера сложного эфира получали сополимер с линейной структурой и боковыми группами ОН.

В настоящей работе проведен синтез сополиэферов на основе янтарной, яблочной кислот и ее сложного эфира. Цель исследования – изучение химического строения полученных сополиэферов, сравнение их структуры и физико-химических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами служили янтарная кислота квалификации ч.д.а. (Общество с ограниченной ответственностью “Реактив”, Россия), яблочная кислота DL (99.3%) фирмы “Sigma-Aldrich” (США), 1,4-бутандиол (99%) фирмы “Ashland” (США). Дибутиловый эфир яблочной кислоты (98.2%) синтезировали по методике [29]. Чистоту сложного эфира определяли методом газожидкостной хроматографии (“Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке размером  $100 \text{ м} \times 0.2 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мкм}$  с привитой неполярной фазой DB-1). В качестве катализатора использовали тетрабутоксититан (99%) компании “Acros organics”. Для выделения полиэферов применяли хлороформ и метанол (оба х.ч.), предоставленные Обществом с ограниченной ответственностью “Реактив”, Россия.

Синтез сополиэферов проводили в две стадии. Первая стадия – этерификация янтарной кислоты с 1,4-бутандиолом с образованием преполимера, мольное соотношение исходных компонентов 1.0 : 1.1. Реакцию проводили при температуре 180–190°C в течение 2 ч в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной механической мешалкой, термометром и капилляром для подачи азота. Вторая стадия – поликонденсация или перэтерификация. В колбу с преполимером загружали второй мономер в заданном соотношении (табл. 1) и проводили реакцию при температуре 170–190°C в течение 4 ч. При введении яблочной кислоты к преполимеру дополнительно добавляли 1,4-бутандиол с сохранением соотношения кислотных групп к гидроксильным.

Реакцию поликонденсации с яблочной кислотой проводили без добавления катализатора. При перэтерификации олигомера янтарной кислоты с дибутиловым эфиром яблочной кислоты в качестве катализатора использовали тетрабутоксититан (1 мас. %). Сбор выделившихся низкомолекулярных продуктов (вода, 1-бутанол) осуществляли в приемнике после конденсации паров в холодильнике Либиха.

Полученные полиэферы растворяли в хлороформе, а затем осаждали в избытке метанола. Осадок фильтровали на воронке Бюхнера и сушили в вытяжном шкафу. В результате переосаждения получили твердые образцы белого цвета.

Для изучения структуры полученных полиэферов применяли методы ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре ФСМ 2201 с использованием приставки НПВО (кристалл – Zn-Se, сканирование 20, разрешение  $4 \text{ см}^{-2}$ , диапазон частот 4000–600  $\text{см}^{-1}$ ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  получали на спектрометре “Jeol JNM ECX-400” (рабочая частота 400 МГц), растворителем служил  $\text{DMSO-d}_6$ .

Таблица 1. Соотношения исходных реагентов, условия синтеза

Образец	Исходные компоненты	Мольное соотношение исходных компонентов	Режим синтеза
1	Янтарная кислота : яблочная кислота : 1,4-бутандиол	1 : 0 : 1.1	I: 190°C – 6 ч
2		1 : 0.1 : 1.2	I: 190°C – 2 ч; II: 190°C – 4 ч (без катализатора)
3		1 : 0.2 : 1.3	
4		1 : 0.5 : 1.6	
5		1 : 1 : 2.2	
6		1 : 2 : 3.3	
2'	Янтарная кислота : дибутиловый эфир яблочной кислоты : 1,4-бутандиол	1 : 0.1 : 1.1	I: 190°C – 2 ч; II: 190°C – 4 ч (с катализатором)
3'		1 : 0.2 : 1.1	
4'		1 : 0.5 : 1.1	
5'		1 : 1 : 1.1	

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 при температуре 25°C в соответствии с ГОСТ Р51695-2000 (ISO 1628-5:1998(E)). Для проведения измерения готовили 1 мас. % растворы образцов в хлороформе. Внутреннюю вязкость рассчитывали следующим образом [30]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\frac{\tau}{\tau_0} - 1 - \ln \frac{\tau}{\tau_0}},$$

где  $c$  – концентрация раствора, г/мл,  $\tau$  – время течения раствора, с,  $\tau_0$  – время течения чистого растворителя, с.

Среднюю молекулярную массу  $\overline{M}_n$  оценивали по уравнению

$$\overline{M}_n = K[\eta]^\alpha = 3.29 \times 10^4 [\eta]^{1.54},$$

в котором  $K$  и  $\alpha$  – константы Марка–Хаувинка–Сакурады.

Тепловые эффекты плавления–кристаллизации образцов сополиэфиров измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе “Thermal Analyzer DTAS-1300” в режиме нагревания до 300°C со скоростью нагрева 4 град/мин.

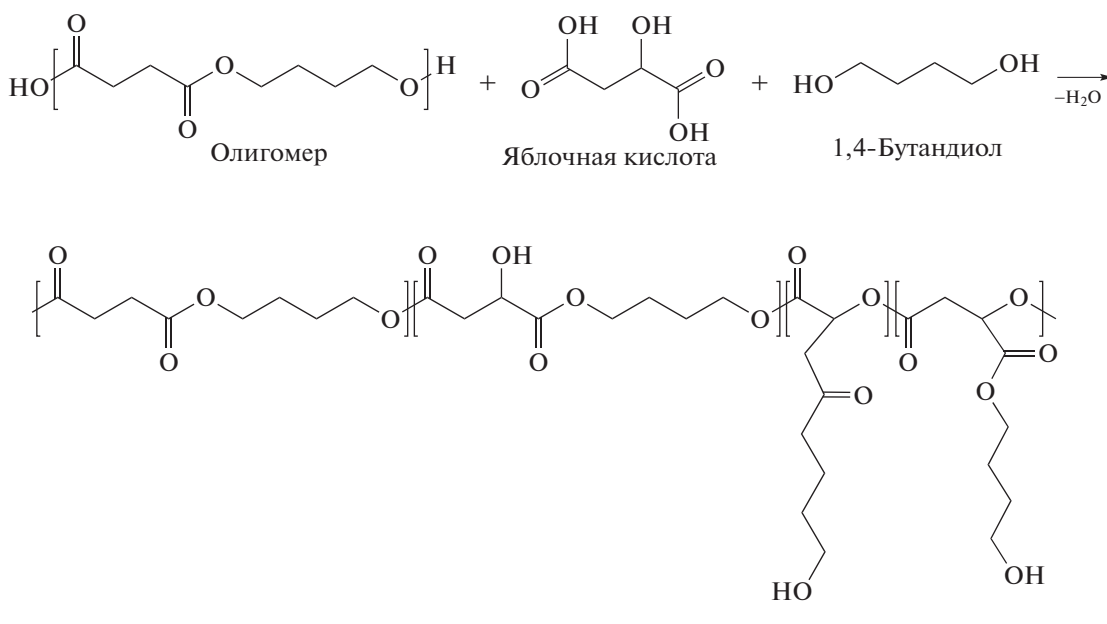
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап синтеза олигомера янтарной кислоты и 1,4-бутандиола протекал по известному пути:



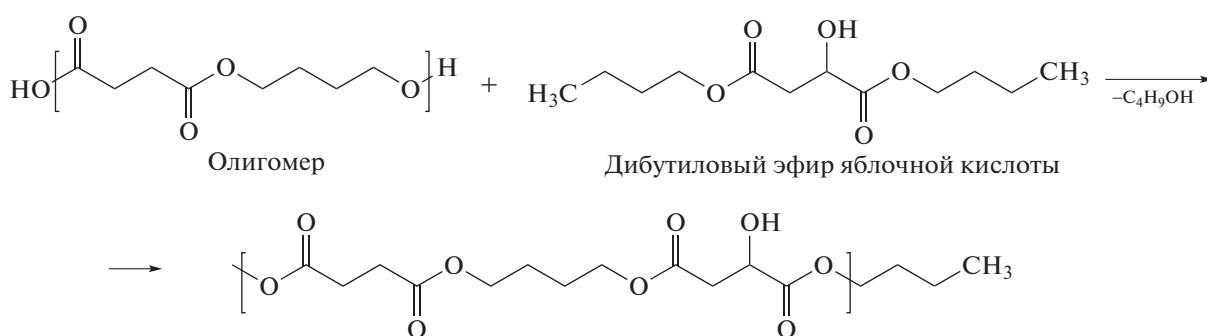
В результате взаимодействия олигомера и яблочной кислоты в структуре полиэфира возможно образование разветвленных участков. Это связано

с тем, что в процессе поликонденсации параллельно может протекать самоконденсация яблочной кислоты с образованием  $\alpha,\beta$ -звеньев [31]:



При взаимодействии олигомера со сложным эфиром яблочной кислоты реакция по гидроксильной группе затруднена. На основании этого

можно предположить, что полученные сополиэфиры будут иметь линейную структуру со свободными группами OH:



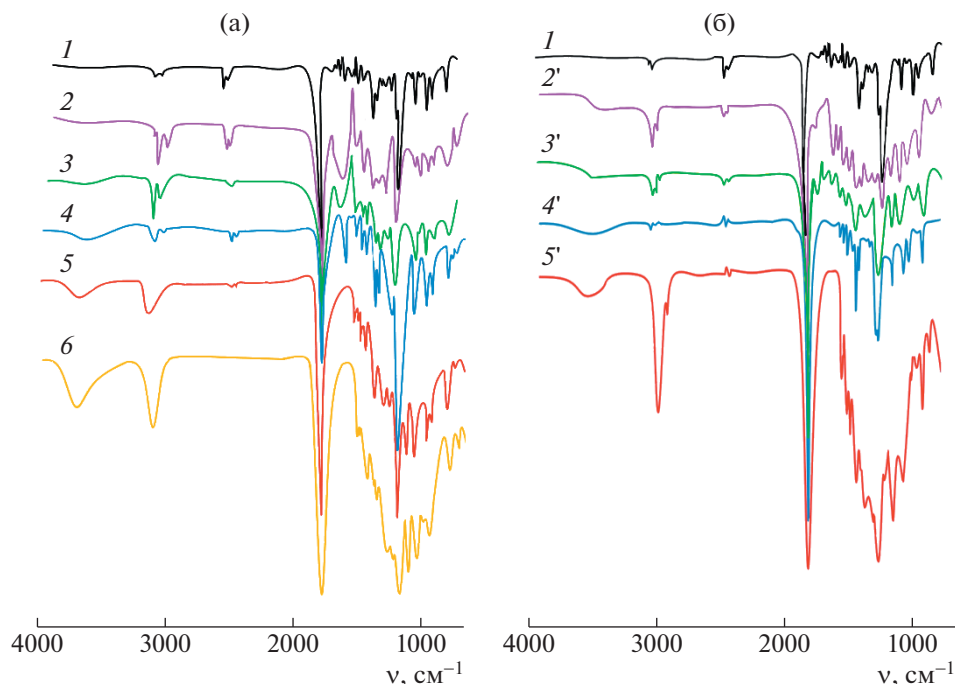
ИК-спектры полученных образцов представлены на рис. 1. При увеличении содержания яблочной кислоты и ее сложного эфира в сополиэфире появлялся пик  $3500\text{ см}^{-1}$ , характеризующий свободные группы OH. Во всех образцах присутствуют пики поглощения  $2934$  и  $2859\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к асимметричным и симметричным колебаниям группы CH. Пики  $1745\text{ см}^{-1}$  и  $1190\text{ см}^{-1}$  характеризуют колебание групп C=O и C–O соответственно. Увеличение пиков колебания групп OH и CH подтверждает успешное ведение фрагментов яблочной кислоты в структуру полибутиленисукцината.

Химическую структуру полученных сополиэфиров дополнительно охарактеризовали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 2) сигналы метиленовых групп алифатической части (e) и соседних с эфирной частью (b) 1,4-бутандиола, а также ян-

тарной кислоты (a), четко наблюдались в области 1.56, 3.98 и 2.5 м.д. соответственно. При введении яблочной кислоты появляются сигналы 2.8 м.д., относящиеся к  $\text{CH}_2$  (z), а 4.3 м.д. – CH при свободной гидроксильной группе (d). Такие же пики можно видеть в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  образцов 2'–5'. Состав полученных сополимеров, рассчитанный с учетом соотношения площадей пиков янтарной кислоты, яблочной кислоты или дибутилового эфира яблочной кислоты и 1,4-бутандиола, приведены в табл. 2.

Особое внимание нужно уделить сигналу в области 5.6 м.д. в сополиэфирах 2–6. В нашей предыдущей работе [28] было доказано, что данный пик соответствует разветвленному участку цепи полимера в результате побочной реакции самоконденсации яблочной кислоты. С увеличением содержания яблочной кислоты интенсивность пика возрастает, интенсивность же сигналов 4.3 м.д. и 5.6 м.д. одинаковая. Следовательно,



**Рис. 1.** ИК-спектры сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты и сложного эфира яблочной кислоты (б). Здесь и далее номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

яблочная кислота с вероятностью 50% реагирует по карбоксильным и гидроксильным группам. В спектрах сополиэфиров, полученных на основе олигомера янтарной кислоты и дибутилового эфира яблочной кислоты, этот сигнал отсутствует, что свидетельствует о линейной структуре полимера. Сигнал 6.6–6.7 м.д. относится к непредельным связям, что свидетельствует о прохождении побочной реакции дегидратации [32]. В образцах 2'–5' данный сигнал присутствует из-за

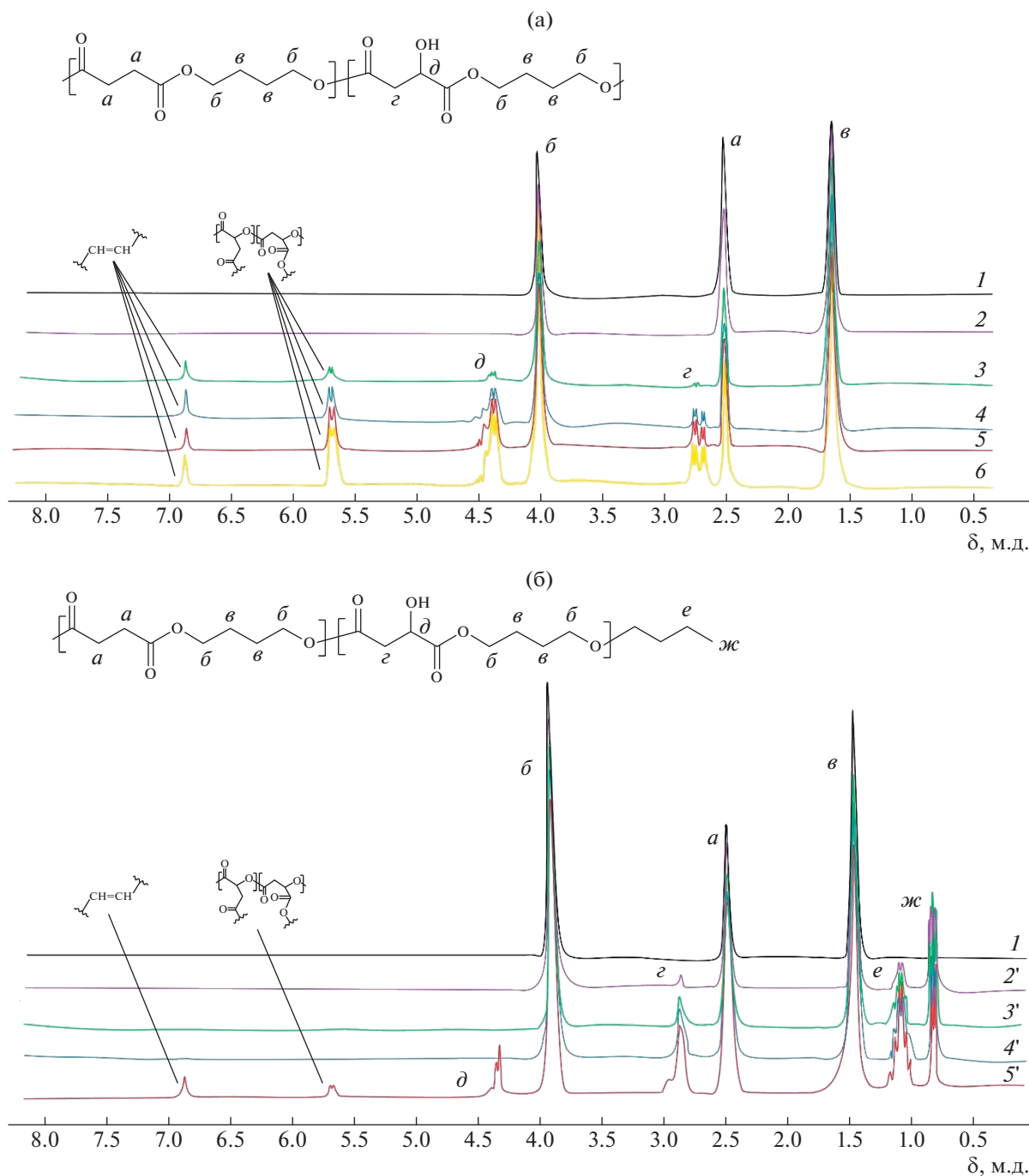
наличия 1.2% непредельных производных дибутилового эфира яблочной кислоты – дибутилмалеата и дибутилфумарата.

На спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  видны хим. сдвиги, соответствующие карбонильному углероду (рис. 3). Сигналы в области 170.5 и 172.4 м.д. принадлежат карбонильным группам яблочной и янтарной кислот в линейном участке полимера соответственно. Сигнал 173.1 м.д. подтверждает присут-

**Таблица 2.** Физико-химические показатели сополиэфиров

Образец	Состав сополимеров*, мол. % (по данным ЯМР $^1\text{H}$ )	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , мл/г	$M_w \times 10^3$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$
1	51.2 : 0 : 48.8	194.3	3.6	118	86
2	62.4 : 0 : 37.6	185.5	5.4	98	84
3	44.4 : 4.4 : 51.2	222.3	6.1	95	61
4	30.8 : 27.4 : 41.8	170.4	5.1	84	–
5	21.0 : 40.5 : 38.6	89.1	3.4	54	–
6	15.9 : 38.1 : 46.0	77.4	3.1	42	–
2'	52.0 : 3.2 : 44.8	211.9	5.9	108	77
3'	51.1 : 6.1 : 42.8	155.2	4.8	104	73
4'	40.8 : 8.2 : 51.0	138.7	4.5	100	64
5'	30.3 : 26.9 : 42.8	43.3	2.1	–	–

\*Янтарная кислота : яблочная кислота (образцы 1–6)/дибутиловый эфир яблочной кислоты (образцы 2'–5') : 1,4-бутандиол.



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты и сложного эфира яблочной кислоты (б).

ствии в олигомере разветвленных участков с яблочной кислотой, образованных реакцией самоконденсации. В образцах 2'–5' таких пиков нет. Это дополнительно подтверждает, что при использовании в качестве сомономера эфира яблочной кислоты возможно образование линейного полиэфира.

Значения характеристической вязкости и молекулярной массы полученных образцов представлены в табл. 2, из которой видно, что при введении 20% яблочной кислоты (образец 3) и 10% ее эфира (образец 2') достигается максимальная ММ сополиэфира. Подобный максимум наблюдали в работе [27], но объяснения данному факту не было.

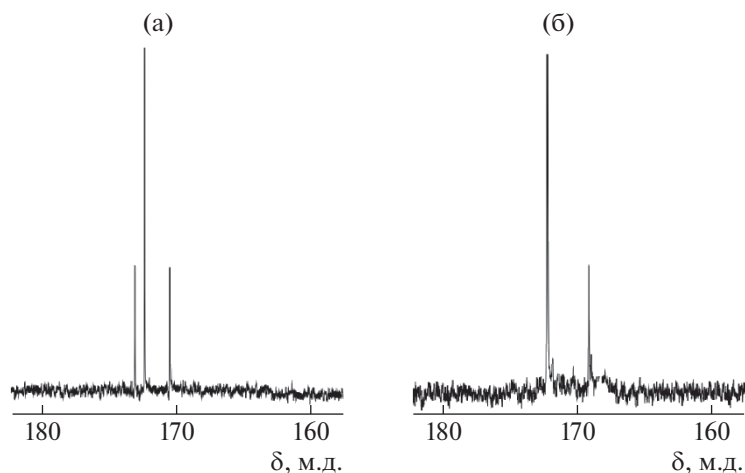


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты и сложного эфира яблочной кислоты (б) при мольном соотношении 1 : 1.

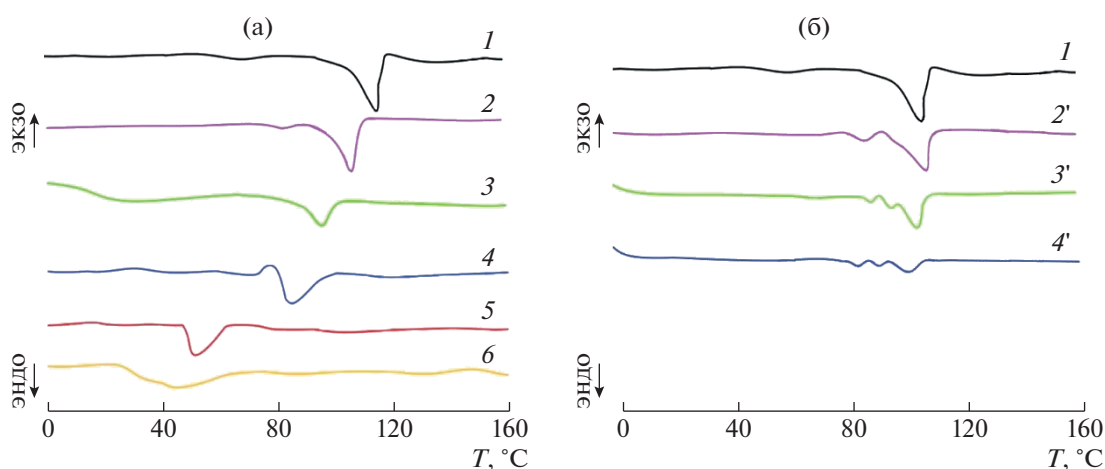


Рис. 4. ДСК-термограммы сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты с дибутиловым эфиром яблочной кислоты (б) при первом цикле нагревания.

Увеличение ММ сополиэфиров при введении до 20% яблочной кислоты (образцы 1, 2) обусловлено увеличением скорости реакции за счет высокого значения константы диссоциации яблочной кислоты ( $pK_{a1} = 3.40$  и  $pK_{a11} = 5.11$ ). Снижение значения  $M_w$  сополиэфиров при дальнейшем повышении содержания яблочной кислоты можно связать с протеканием реакции ее самоконденсации и образованием менее реакционноспособных концевых вторичных гидроксильных групп.

Более низкие ММ полиэфиров с дибутиловым эфиром яблочной кислоты можно объяснить меньшей скоростью реакции переэтерификации. Свободные гидроксильные группы в полимерной цепи могут образовывать водородные связи, что приводит к увеличению вязкости реакционной

массы и снижению скорости диффузии мономеров [26].

На рис. 4 представлены термограммы образцов полиэфиров с различным содержанием яблочной кислоты (рис. 4а) и ее дибутилового эфира (рис. 4б), полученные методом ДСК при первом цикле нагревания.

Температура плавления полиэфира на основе янтарной кислоты и бутандиола-1,4 (образец 1) составила  $118^\circ\text{C}$ . Из термограмм следует, что с увеличением содержания фрагментов яблочной кислоты в сополимере диапазон плавления образцов расширялся и смещался в сторону более низких температур. Так, при равном соотношении исходных кислот (образец 5) температура плавления полиэфира снизилась до  $54^\circ\text{C}$ . При увеличении содержания сложного эфира значения

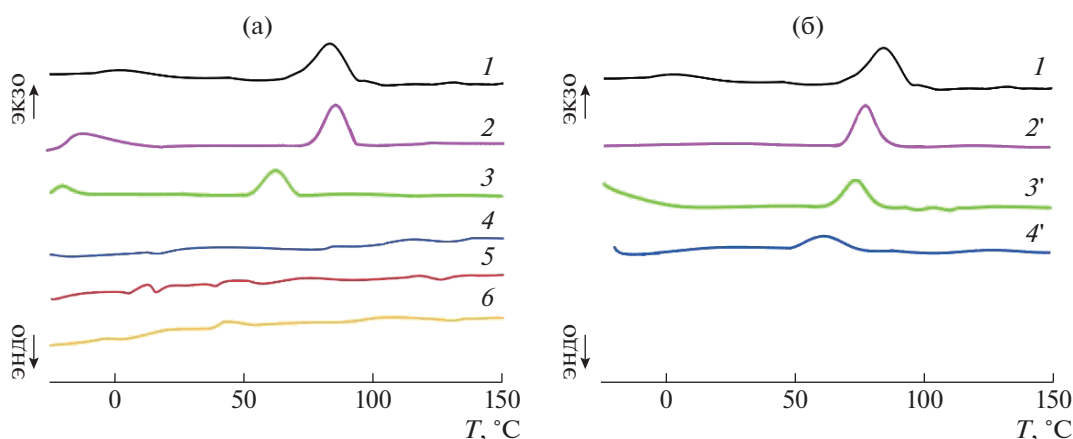


Рис. 5. ДСК-термограммы сополимеров янтарной и яблочной кислот (а), а также янтарной кислоты с дибутиловым эфиром яблочной кислоты (б) при первичном охлаждении.

температур плавления изменяются незначительно (образцы 2'–4'). Из-за низкой молекулярной массы образец полиэфира 5' был воскообразным, что не позволило определить его температуру плавления и кристаллизации.

По ДСК-термограммам охлаждения (рис. 5) видно, что пики кристаллизации анализируемых образцов становились менее резкими и более широкими с увеличением фрагментов яблочной кислоты. При мольном соотношении 2 : 1 (образцы 4 и 4') пик кристаллизации исчезает на кривых ДСК, что соответствует аморфной структуре полиэфиров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фрагменты яблочной кислоты снижают степень кристалличности полибутиленисукцината.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Яблочная кислота и ее сложный эфир являются пригодными мономерами для введения функциональных групп в структуру полиэфиров. Модификация полибутиленисукцината сложным эфиром яблочной кислоты приводит к небольшому уменьшению степени кристалличности полиэфира, а яблочной кислотой – к значительному снижению температуры кристаллизации. Степень кристалличности связана со структурой полимеров. Полиэфир со свободными гидроксильными группами без дополнительных стадий защиты может быть получен с дибутиловым эфиром яблочной кислоты в качестве сомономера. В результате модификации полибутиленисукцината яблочной кислотой помимо реакции по карбоксильным группам с введением боковой группы ОН может происходить разветвление основной цепи за счет побочной реакции – самоконденсации яблочной кислоты. Эти реакции протекают с равной долей вероятности.

Исследование ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) проведено на оборудовании центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета “Исследование физико-химических свойств веществ и материалов”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-08-01050 а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Q., Song M., Xu Y., Wang W., Wang Z., Zhang L. // *Progr. Polym. Sci.* 2021. V. 120. P. 101430.
2. Song H., Lee S.Y. // *Enzyme Microbiol Technol.* 2006. V. 39. P. 352.
3. Pateraki C., Patsalou M., Vlysidis A., Kopsahelis N., Webb C., Koutinas A.A., Koutinas M. // *Biochem. Eng. J.* 2016. V. 112. № 3. P. 285.
4. Georgousopoulou I.-N., Vouyiouka S., Dole P., Paspapyrides C.D. // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 128. P. 182.
5. Zhang J., Wang X., Li F., Yu J. // *Fibers Polymers.* 2012. V. 13. № 10. P. 1233.
6. Shirali H., Rafizadeh M., Taromi F. A. // *Macromol. Res.* 2015. V. 23. № 8. P. 755.
7. Zakharova E., Lavilla C., Alla A., Iarduya A.M. de Muñoz-Guerra S. // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 61. P. 263.
8. Xu J., Guo B.-H. // *Biotechnol. J.* 2010. V. 5. № 11. P. 1149.
9. Sheikholeslami S.N., Rafizadeh M., Taromi F.A., Shirali H., Jabbari E. // *Polymer.* 2016. V. 98. P. 70.
10. Papageorgiou G. Z., Bikiaris D. N. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 26. P. 12081.
11. Bikiaris D.N., Papageorgiou G.Z., Achilias D.S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. № 1. P. 31.
12. Parcheta P., Datta J. // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 155. P. 238.
13. Zhang K., Qiu Z. // *Polym. Testing.* 2020. V. 90. P. 106755.



14. Schrock A.K., Hamilton H.S.C., Johnson N.D., del Rosario C., Thompson B.D., Ulrich K., Coggio W.D. // *Polymer*. 2016. V. 101. P. 233.
15. Debuissy T., Pollet E., Avérous L. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 93. P. 103.
16. Sun Z., Jiang Z., Qiu Z. // *Polymer*. 2021. V. 213. P. 123197.
17. Bharathiraja B., Selvakumari I.A.E., Jayamuthunagai J., Kumar R.P., Varjani S., Pandey A., Gnansounou E. // *Sci. Total Environment*. 2020. V. 709. P. 136206.
18. Harun S., Luthfi A., Abdul P., Bukhari N., Jahim J. // *Value-Chain Biofuels*. 2022. P. 249.
19. He B., Bei J., Wang S. // *Polym. Adv. Technol.* 2003. V. 14. № 9. P. 645.
20. Wang J., Ni C., Zhang Y., Zhang M., Li W., Yao B., Zhang L. // *Colloids Surf. B*. 2014. V. 115. P. 275.
21. Kajiyama T., Taguchi T., Kobayashi H., Kataoka K., Tanaka J. // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 81. № 3. P. 525.
22. Yang R., Li M., Zhang X., Li J. // *Industr. Crops Products*. 2021. V. 169. P. 113648.
23. Yang R., Wang B., Li M., Zhang X., Li J. // *Industr. Crops Products*. 2019. V. 136. P. 121.
24. Yang T., Li W., Duan X., Zhu L., Fan L., Qiao Y., Wu H. // *PLOS ONE*. 2016. V. 11. № 9. P. e0162607.
25. Zhang S., Yang J., Liu X., Chang J., Cao A. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. № 2. P. 437.
26. Li G., Yao D., Zong M. // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. № 4. P. 1123.
27. Wang H., Liu K., Chen X., Wang M. // *Chemosphere*. 2021. V. 272. P. 129543.
28. Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л. // *Изв. вузов. Химия и хим технология*. 2021. Т. 64. № 5. С. 71.
29. Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л. // *Тонкие хим. технологии*. 2020. Т. 2. № 15. С. 47.
30. Bikiaris D.N., Achilias D.S. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 17. P. 3677.
31. Kajiyama T., Taguchi T., Kobayashi H., Kataoka K., Tanaka J. // *Polym. Bull.* 2003. V. 50. № 1. P. 69.
32. Kajiyama T., Kobayashi H., Morisaku K., Taguchi T., Kataoka K., Tanaka J. // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 84. № 1. P. 151.