

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЛАКТИДА И ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

© 2020 г. Ю. В. Тертышная<sup>1, 2\*</sup>, М. В. Подзорова<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Россия

<sup>3</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

\*E-mail: terj@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.12.2018;

после доработки 23.01.2019;

принята в печать 20.02.2019

В работе получены бинарные смесевые композиции полилактид – полиэтилен низкой плотности в различных соотношениях. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры фазовых переходов в исходных смесях и после воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения. Показано, что действие УФ-излучения в течение 50 ч снижает температуру плавления полилактида с 165 до 153 °С, в то время как теплофизические характеристики полиэтилена изменяются незначительно. Контроль структуры при фотодеструкции осуществляли методом ИК-спектроскопии, благодаря чему был предложен наиболее вероятный механизм распада полилактида с образованием С=C-связи, которой соответствует пик при 1654 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре.

*Ключевые слова:* полилактид, фотодеструкция, смеси полимеров, полиэтилен, ИК-спектроскопия, УФ-излучение, теплофизические характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X20010173

### ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десяти-пятнадцати лет особое внимание уделяется природным и биодegradуемым полимерам, поскольку они являются перспективными материалами для медицинской, сельскохозяйственной и упаковочной отраслей [1–3]. В экспериментальных работах наиболее часто упоминаются такие полиэферы, как полилактид (ПЛА), полигидроксibuтират (ПГБ) и поликапролактон (ПКЛ) [4–6]. Считается, что ПЛА, получаемый из природного сырья: кукурузы, зерна и других агрокультур, сможет частично заменить полимеры, синтезируемые из нефтепродуктов. Полилактид обладает хорошими механическими характеристиками, такими как прозрачность и биосовместимость (что особенно важно для медицины), но имеет невысокое относительное удлинение и термостабильность [7]. Создание композиционных материалов на основе ПЛА позволит расширить область его применения и оптимизировать свойства полученного материала [8–10]. Регулируя состав композиции, можно получить как очень стабильный материал, так и композит, склонный к оксо-, фото- и биодеструкции [11–13].

Изучение процессов, протекающих в полимерах и полимерных смесях при воздействии кислорода, влаги и/или ультрафиолета (УФ), очень важно с точки зрения практического использования, поскольку в условиях окружающей среды изделия из полимеров подвергаются действию агрессивных факторов. Известно, что различные виды излучения – мощные инициаторы протекания физических и химических процессов в полимерных материалах [14]. Авторы работы [15] изучали действие коронного разряда на структуру полилактида. Ими определено, что воздействие коронного разряда увеличивает степень кристалличности ПЛА на 3%, изменяет физико-механические характеристики, несколько улучшает барьерные свойства, а температура плавления при этом не изменяется. В работе [16] исследовано влияние лазерного излучения на ПЛА. Авторами показано падение степени кристалличности на 14–15%, а также изменение морфологии пленочных образцов ПЛА – появление пузырчатой структуры. Существуют исследования влияния УФ-излучения и непосредственно солнечного света на структуру, свойства и деградацию ПЛА [17, 18], в которых механизм распада происходит с образованием двойной углерод-углерод связи

C=C. Другие авторы при изучении фотодеструкции ПЛА и композиций на его основе сообщают об образовании карбоновой кислоты, diketонных конечных и ангидридных групп [19, 20].

При изучении фотодеструкции применяют облучатели с различными длинами волн. Самая активная часть УФ-спектра не достигает поверхности земли, но излучение в диапазоне длин волн  $\lambda = 270\text{--}400$  нм оказывает действие на все живое и неживое, поэтому часто исследователи используют источники ультрафиолета с длинами волн из вышеуказанного интервала. В данной работе действие ультрафиолетового излучения с  $\lambda = 254$  нм изучено на смесевых композициях из полилактида с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП). Добавка ПЭНП позволит улучшить эластичность материала и снизить его себестоимость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Получение образцов

В работе был использован ПЛА марки 4032D фирмы "Nature Works" (США) и ПЭНП марки 15803-020 производства ОАО "НефтеХимСЭфилен" (Россия). Количество ПЛА в смеси составляло 100, 80, 70, 50, 30, 20 мас.%. Композиции были получены в смесителе типа Vrabender при  $T = (180 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Измельченный материал подвергали прессованию при  $180^\circ\text{C}$  с помощью гидравлического пресса ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит. Следует отметить, что для получения образцов ПЛА и ПЭНП также использовались смеситель и пресс, чтобы термическая история всех образцов была одинаковой. Полученные пленочные образцы толщиной 70–80 мкм охлаждали на воздухе в естественных условиях лаборатории.

### Облучение источником УФ-излучения

Источником ультрафиолетового излучения служила установка VL-6.LC Vilber Lourmat (Франция): длина волны – 254 нм, количество ламп – 2, мощность каждой лампы – 6 Вт, расстояние от ламп источника до образцов – 15 см. Пленочные образцы размером  $30 \times 30$  мм помещали под источник УФ-излучения на определенное время.

### Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплофизические характеристики исследуемых композиций определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Netzsch (Германия). Скорость сканирования составляла 8 град/мин, навеску варьировали в пределах 6–8 мг, калибровку осуществляли по индию с  $T_{\text{пл}} = 156.6^\circ\text{C}$ .

Величину степени кристалличности ( $\chi_{\text{кр}}$ ) рассчитывали по формуле

$$\chi_{\text{кр}}(\%) = 100\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*,$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}^*$  – теплота плавления 100% кристалла, равная для ПЛА 93 Дж/г [21], для ПЭНП – 293 Дж/г [22].

### ИК-спектроскопия

Изменение структуры образцов оценивали методом ИК-спектроскопии на приборе Perkin Elmer Spectrum 100 при  $T = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$  в проходящем свете по изменению интенсивности полос в ИК-спектрах, соответствующих колебаниям функциональных групп в области  $3300\text{--}3500$   $\text{cm}^{-1}$  (ОН-группы) и  $1750$  ( $\text{>C=O}$ -группы), и структурно-чувствительных полос при 2980, 1270, 1130, 1046, 865, 755 [23] и  $720$   $\text{cm}^{-1}$ . Разъяснения по поводу природы полос даны в тексте ниже.

### Определение физико-механических характеристик

Механические характеристики определяли на разрывной машине РМ-10 с программным обеспечением "Stretch Test" при скорости нагрузки 50 мм/мин. Количество пленочных образцов в виде полосок – не менее 5 для каждого образца.

Относительное удлинение при разрыве  $\epsilon(\%)$  рассчитывается по формуле  $\epsilon = (\Delta l / l_0) \cdot 100$ , где  $l_0$  – расстояние между держателями, мм;  $\Delta l$  – приращение расчетной длины в момент разрыва, мм.

Прочность при растяжении определяется следующим образом:  $\sigma_p = P / bh$ , где  $P$  – нагрузка, при которой происходит разрушение образца, Н;  $b$  – ширина образца в узкой части, м;  $h$  – толщина образца в узкой части, м.

### Электронный парамагнитный резонанс

Молекулярную подвижность изучали методом спиновой зонда на автоматизированном ЭПР-спектрометре ЭПР-В (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва). В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид. Радикал вводили из паров в пленки при температуре  $40^\circ\text{C}$  до концентрации, не превышающей  $10^{-3}$  моль/л. Регистрацию спектров ЭПР проводили в отсутствие насыщения, что проверяли по зависимости интенсивности сигнала от мощности микроволнового поля. Значения времени корреляции вращения зонда ( $\tau_c$ ) рассчитывались из спектров ЭПР по формуле [24]

$$\tau_c = \Delta H_+ \left[ \left( I_+ / I_- \right)^{0.5} - 1 \right] \cdot 6.65 \cdot 10^{-10},$$

где  $\Delta H_+$  – ширина низкочастотной компоненты спектра,  $I_+ / I_-$  – отношение интенсивностей низ-

копальной и высококопальной компонент соответственно. Ошибка измерения  $\tau$  составляла  $\pm 5\%$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ДСК были получены термограммы плавления, согласно которым исследуемые смеси композиции двухфазны. На рис. 1 отчетливо видны два пика: около 105 и 165 °С, которые соответствуют температурам плавления ПЭНП и ПЛА соответственно.

Также были определены теплофизические характеристики полученных смесевых композиций ПЛА–ПЭНП. Данные представлены в табл. 1. Заметно, что  $T_{пл}$  ПЛА и ПЭНП в смесях изменяется незначительно – на 1–2 °С по сравнению с чистыми полимерами, при этом степень кристалличности ПЭНП в смесях снижается на 3–6%, а  $\chi_{кр}$  ПЛА изменяется неоднозначно: при добавлении ПЭНП в количестве 20 и 30 мас.% она снижается, а при составах 50 и 70 мас.% ПЭНП – увеличивается до 52–58% по сравнению с 45% для чистого ПЛА. Возможно, при вышеуказанных соотношениях компонентов происходит инверсия фаз и процесс кристаллизации ПЛА облегчается. Температура стеклования ПЛА ( $T_g$ ) в смесях повышается на 2–5 °С (рис. 1).

После воздействия УФ-излучения в течение 25 и 50 ч теплофизические характеристики ПЛА снижаются,  $T_{пл}$  ПЛА падает на 12 °С, а после взаимодействия в течение 100 ч – на 30 °С (рис. 2). Также для пленочного образца ПЛА наблюдается хрупкое разрушение. В смесевых композициях теплофизические характеристики ПЛА снижаются (табл. 1), а  $T_{пл}$  и  $\chi_{кр}$  ПЭНП изменяются незна-

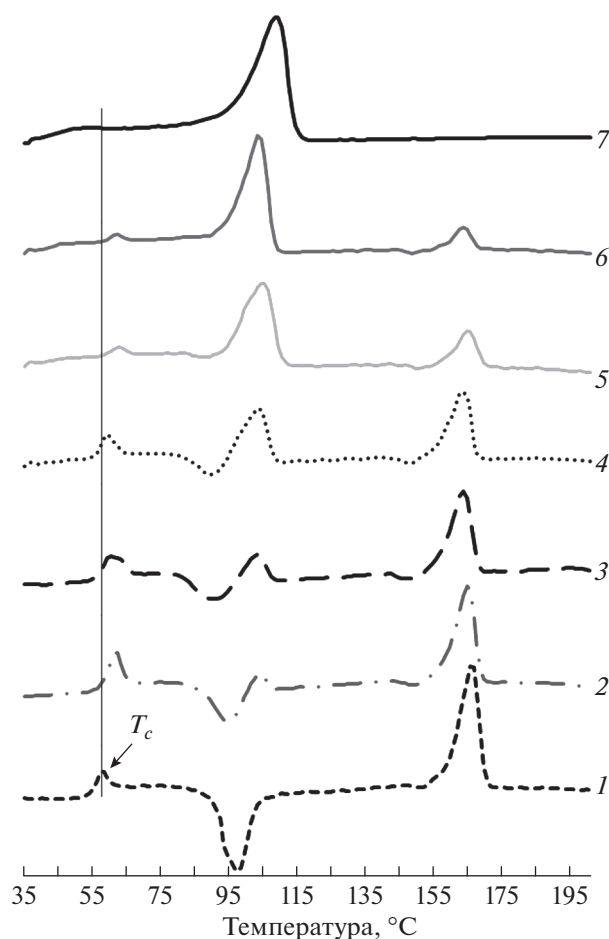


Рис. 1. Термограммы плавления ПЛА (1), ПЭНП (7) и бинарных смесей ПЛА–ПЭНП с содержанием ПЛА 80 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5), 20 мас.% (6).

Таблица 1. Результаты исследования теплофизических параметров композиций ПЛА–ПЭНП после воздействия УФ-излучением ( $\lambda = 254$  нм) в течение 100 ч

Соотношение ПЛА : ПЭНП, мас.%	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$		$\chi_{кр}, \%$	
	исходная	после УФ	исходная	после УФ
100 : 0	165/0	135/0	45/0	20/0
80 : 20	164/104	135/103	40/17	24/15
70 : 30	163/103	137/102	39/15	24/14
50 : 50	164/103	149/102	53/19	23/17
30 : 70	164/104	151/103	52/16	24/17
20 : 80	163/103	155/103	40/18	22/18
0 : 100	0/104	0/103	0/21	0/18

Примечание: значения  $T_{пл}$  и  $\chi_{кр}$  приведены для ПЛА (до черты) и ПЭНП (после черты).

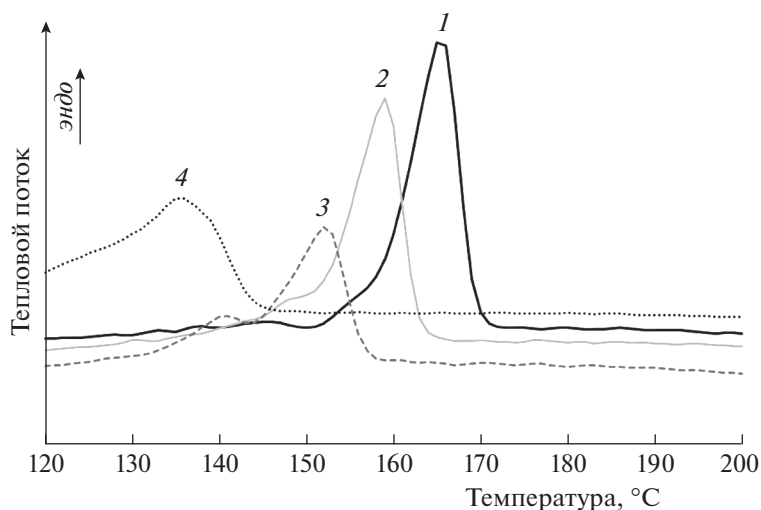


Рис. 2. Пики плавления ПЛА: 1 – исходный, 2 – после воздействия УФ-излучения в течение 25 ч, 3 – 50 ч, 4 – 100 ч.

чительно, что неудивительно, поскольку известно, что ПЭНП стоек к действию УФ-излучения.

Значительно влияя на структурные параметры полимеров, УФ-излучение изменяет и свойства материалов. Далее в работе исследовались физи-

ко-механические характеристики ПЛА (рис. 3). Было выявлено, что после УФ-облучения в течение 10 ч прочность при растяжении и относительное удлинение ПЛА снижаются. После воздействия в течение 25 ч механические характеристики становятся ничтожно малыми, а после 50 ч облучения провести опыт на разрывной машине не получилось вследствие хрупкого разрушения ПЛА.

Контроль структуры ПЛА и его смесей с ПЭНП осуществляли методом ИК-спектроскопии [25]. На рис. 4 представлены ИК-спектры исходного образца ПЛА и образца после его облучения в течение 50 ч. Колебания различных связей ПЛА уже изучены и описаны в литературе [26, 27]. В частности, в области  $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы при  $1450$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям групп  $\text{—SN—}$  соответственно. Интенсивность полос в области  $1000\text{--}1370\text{ см}^{-1}$  относится к пространственным колебаниям групп  $\text{—C—O—}$ . В интервале  $1600\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  выделяется пик при  $1750\text{ см}^{-1}$ , который относится к  $\text{—C=O—}$  группам.

Заметно, что после воздействия УФ-излучения интенсивность характеристических полос поглощения ПЛА изменяется (рис. 4), что говорит о протекании процесса разрушения полимера. Так, например, для связи  $\text{—C—C—}$  интенсивность полос при  $755$  и  $860\text{ см}^{-1}$ , принадлежащих соответственно кристаллической и аморфной фазе ПЛА, значительно отличается от исходных значений.

Из вышесказанного следует, что, зная механизм действия УФ-излучения на ПЛА, можно спрогнозировать изменение теплофизических характеристик, а следовательно, и прочностных свойств смесевых композиций. Существуют разные точки зрения на механизм воздействия ультрафиолета на ПЛА. Возможны следующие схемы [28]:

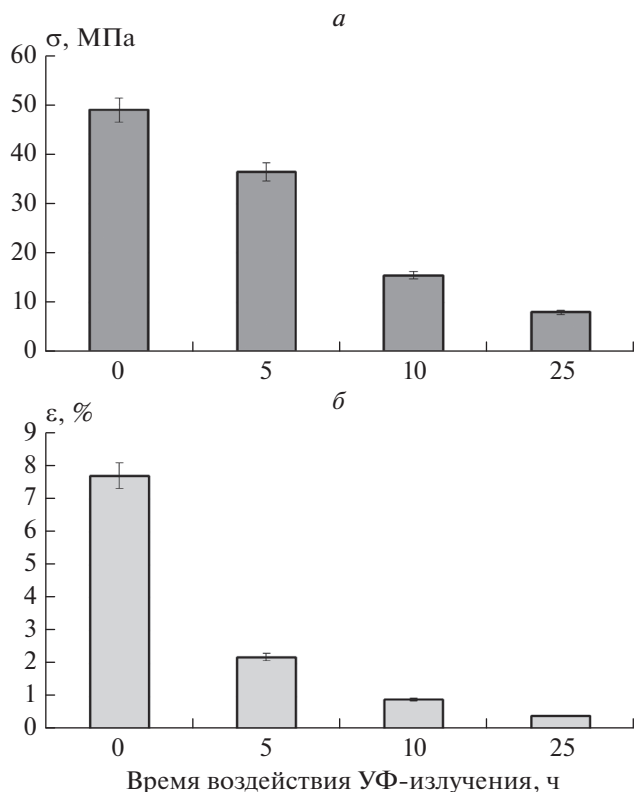


Рис. 3. Механические характеристики ПЛА после воздействия УФ-излучения в течение 25 ч ( $\lambda = 254\text{ нм}$ ): а – прочность при растяжении, б – относительное удлинение при разрыве.

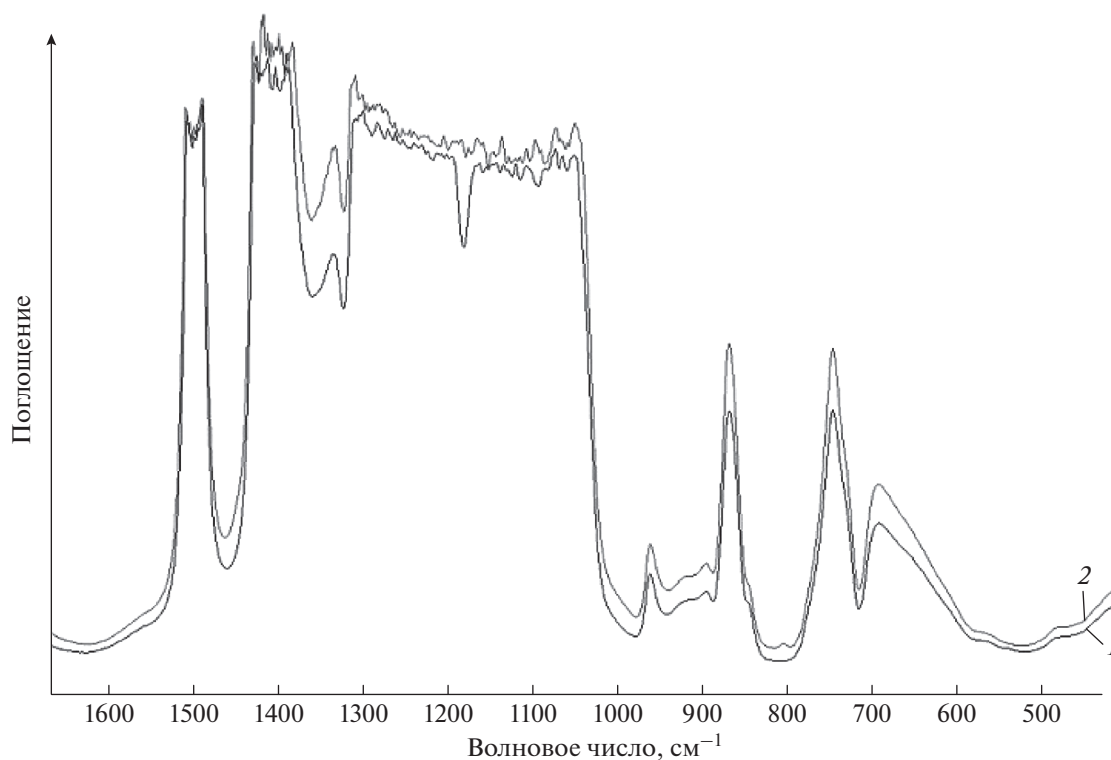
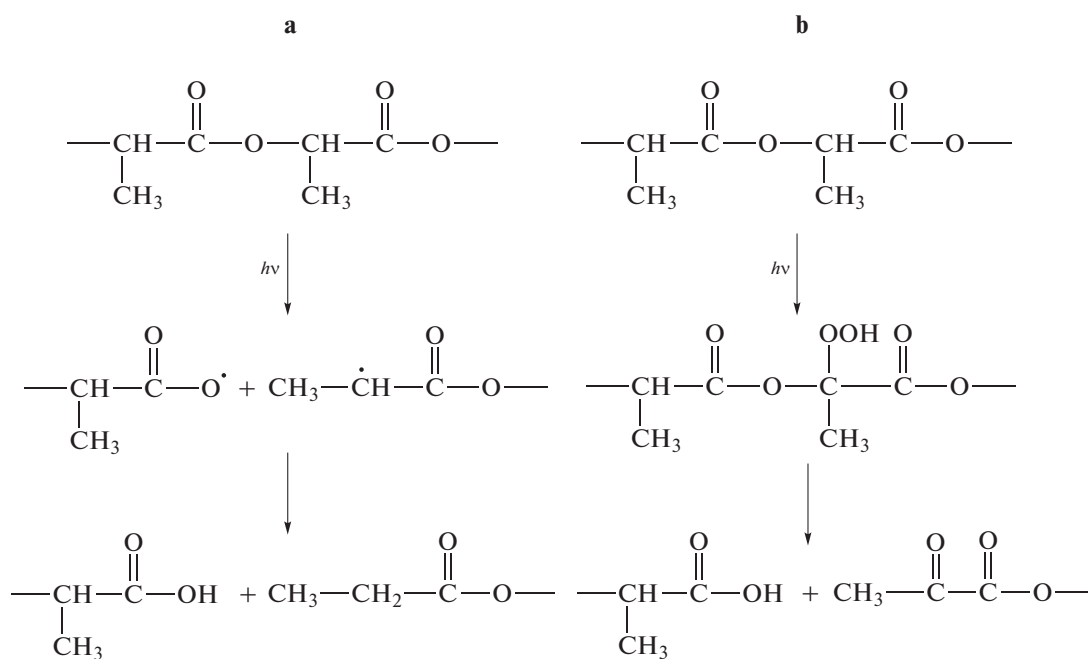


Рис. 4. ИК-спектр ПЛА до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения в течение 50 ч, диапазон 1600–450  $\text{cm}^{-1}$ .



В схеме **a** показан механизм процесса деструкции ПЛА, где происходит разрыв С–О-связи, что приводит к образованию карбоксильных групп. При протекании процесса по схеме **b** возможно образование гидропероксидного производного с последующим образованием карбоксильных групп, а также дикетона.

Однако в нашем исследовании после воздействия УФ-излучения в течение 50 ч наблюдается пик небольшой интенсивности при  $1654 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5), который относится к колебаниям винильной группы [29]. Следовательно, процесс деструкции ПЛА протекает по механизму Норриша II [30], при котором происходит разрыв цепи и образование С=С-связи:

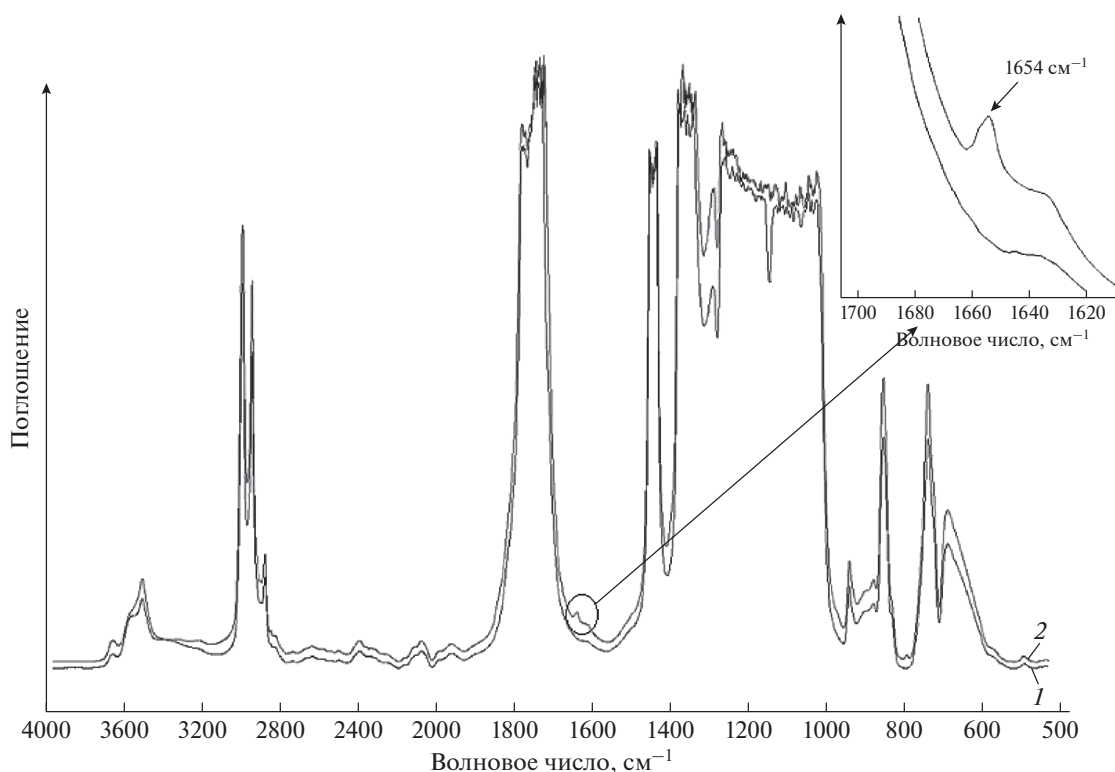
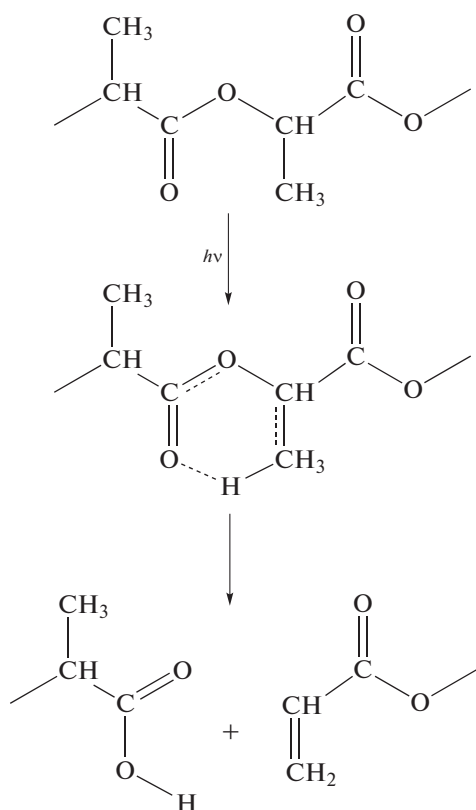


Рис. 5. ИК-спектр ПЛА до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения в течение 50 ч, диапазон 3850–1600  $\text{см}^{-1}$ .



Подобным образом УФ-излучение влияет на смесевые образцы ПЛА–ПЭНП. Значительные

изменения в структуре наблюдаются в области 1000–1800  $\text{см}^{-1}$ . Это так называемая “пятипальность”, которая наблюдается в сложноэфирных соединениях (рис. 6). В смесях сначала происходит фотодеструкция матрицы ПЛА, а затем фрагментация материала ПЛА–ПЭНП.

Для более полного представления о влиянии УФ-излучения на структуру смесевых композиций ПЛА–ПЭНП был использован метод ЭПР. На рис. 7 представлены ЭПР-спектры исходных образцов и образцов ПЛА после их облучения в течение 100 ч. Можно видеть, что вид спектра исходного ПЛА (рис. 7, кривые 4) отличается от спектра облученного ПЛА, чем подтверждаются изменения в структуре макромолекул. Также спектр ПЛА значительно изменяется по сравнению со спектром чистого ПЭНП и спектров образцов с преобладанием ПЭНП. Из этого следует, что структурные характеристики ПЛА претерпевают значительные изменения, изменяется также сегментарная подвижность, в то время как ПЭНП остается индифферентным к действию ультрафиолета.

По экспериментальным ЭПР-спектрам проведен расчет времени корреляции  $\tau_c$  для композиций различных составов. Значения времени корреляции вращения радикала-зонда в ПЛА гораздо выше, чем в ПЭНП. Прежде всего это связано с надмолекулярной структурой компонентов сме-

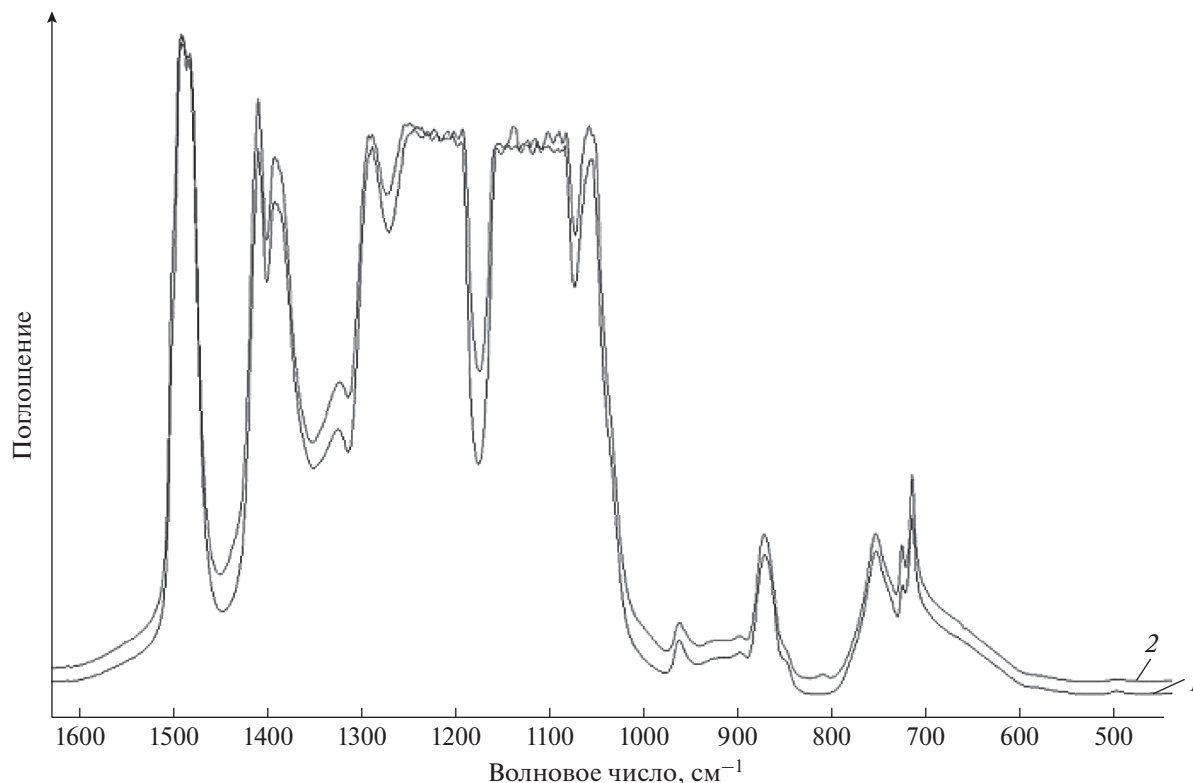


Рис. 6. ИК-спектр образца ПЛА : ПЭНП состава 50 : 50 мас.% до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения в течение 50 ч, диапазон 1600–450 см<sup>-1</sup>.

си. У ПЛА степень кристалличности почти в 2 раза выше, чем у ПЭНП, а следовательно, ПЛА менее проницаем для радикалов.

Из табл. 2 видно, что в композициях ПЛА–ПЭНП с содержанием ПЛА более 50 мас.% время корреляции после УФ-воздействия в течение 100 ч заметно снижается. Такой эффект связан с разрушением более плотной по сравнению с ПЭНП фазы ПЛА; в этом случае вращение ради-

кал-зонда облегчается и значения  $\tau_c$  снижаются. Для образцов с преобладанием ПЭНП, как и для чистого ПЭНП, время корреляции практически не меняется. Следует отметить, что результаты эксперимента с использованием метода ЭПР коррелируют с данными ДСК и ИК-спектроскопии, где значимые изменения в структуре также зафиксированы в смесях с преобладанием ПЛА-составляющей.

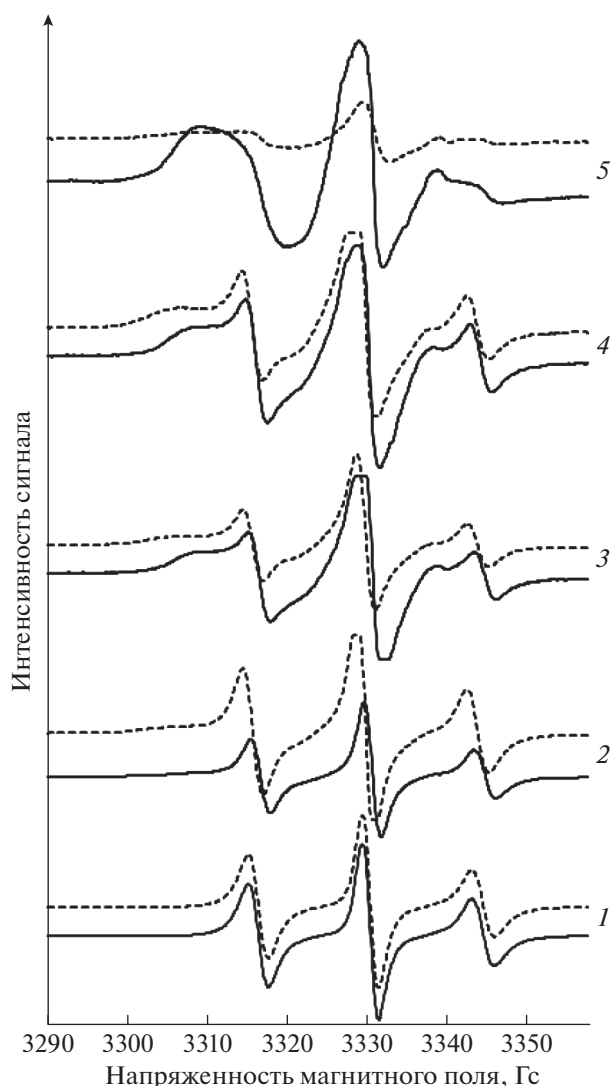
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены бинарные полимерные смеси ПЛА–ПЭНП в широком диапазоне составов. Установлено, что температура плавления ПЛА и ПЭНП в смесевых композициях изменяется на 1–2°C, а температура стеклования ПЛА увеличивается на 4–5°C в образцах, содержащих 70–80 мас.% ПЭНП. После фотодеструкции методом ДСК показано снижение  $T_{пл}$  и  $\chi_{кр}$  ПЛА и малые изменения в теплофизических величинах ПЭНП.

При исследовании влияния ультрафиолетового излучения при  $\lambda = 254$  нм на вышеуказанные образцы с помощью метода ИК-спектроскопии было обнаружено, что в нашем случае распад ПЛА вероятнее всего, протекает по механизму Норриша II с образованием С=C-связи. Проч-

Таблица 2. Время корреляции нитроксил-радикала в исходных образцах и после действия УФ-излучения в течение 100 ч

Соотношение ПЛА : ПЭНП, мас. %	$\tau_c \cdot 10^{-10}, \text{с}^{-1}$	
	исходное	после действия УФ-излучения
100 : 0	56.2	36.0
80 : 20	11.6	8.0
70 : 30	8.0	5.4
50 : 50	7.5	4.7
30 : 70	4.2	3.9
20 : 80	4.2	3.6
0 : 100	4.5	4.4



**Рис. 7.** ЭПР-спектры бинарных смесей ПЛА–ПЭНП (в мас.%) исходные (сплошные кривые) и после воздействия УФ-излучения в течение 100 ч (штриховые): 1 – чистый ПЭНП, 2 – 30 : 70, 3– 50 : 50, 4 – 70 : 30, 5 – чистый ПЛА.

ностные характеристики ПЛА значительно снижаются после воздействия УФ-излучения в течение 25 ч, а при дальнейшем облучении (более 50 ч), наблюдается хрупкое разрушение полимера. Видом спектров и значениями  $\tau_c$ , определенными методом ЭПР, подтверждаются изменения в структуре матрицы ПЛА: время корреляции снижается в чистом ПЛА и смесях с преобладанием ПЛА-составляющей. Чистый ПЭНП и образцы, содержащие более 50 мас.% ПЭНП, демонстрируют стойкость к УФ-излучению при заданных условиях.

Авторы полагают, что полученные результаты могут быть полезны при прогнозировании срока эксплуатации изделий из ПЛА и его смесей с ПЭНП в условиях окружающей среды.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) “Новые материалы и технологии”.

Работа выполнена согласно госзаданию № 1201253305 по теме 44.3 “Полимерное материаловедение: кинетика и механизмы химических и физических процессов в полимерах, композитах и биологических системах.”

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тertyшная Ю.В., Хватов А.В., Лобанов А.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 53; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1709014X>
2. Шибряева Л.С., Тertyшная Ю.В., Ольхов А.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 785.
3. Тertyшная Ю.В., Карпова С.Г., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Шибряева Л.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. № 1. С. 54; <https://doi.org/10.7868/S2308112016010119>
4. Подзорова М.В., Тertyшная Ю.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 9. С. 57; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14090076>
5. Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 338; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
6. Cock F., Cuardi A.A., Garcia-Morales M., Partal P. // Polym. Test. 2013. V. 32. Issue 4. P. 716; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.03.015>
7. Bobel A., Lohfeld S., Shirazi R.N., McHugh P.E. // Ibid. 2016. V. 54. P. 150; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.07.011>
8. Gorrasi G., Sorrentino A., Pantani R. // J. Polym. Environ. 2015. V. 23. P. 313; <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0720-0>
9. Тertyшная Ю.В., Подзорова М.В. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 377.
10. Moura I., Botelho G., Machado A.V. // J. Polym. Environ. 2014. 22. P. 148; <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0614-y>
11. Singh G., Bhunia H., Rajor A., Choudhary V. // Polym. Bull. 2011. V. 66. Issue 7. P. 939; <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0367-x>
12. Cairncross R.A., Becker J.G., Ramaswamy S. et al. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2006. V. 131. P. 774; <https://doi.org/10.1385/ABAB:131:1:774>
13. Tokiwa Y., Jarerat A. // Biotechnol. Lett. 2004. V. 26. P. 771; <https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000025927.31028.e3>
14. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
15. Rocca-Smith J.R., Karbowski T., Marcuzzo E. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 132. P. 109.; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.020>
16. Hsu S.-T., Tan H., Yao Y.L. // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. P. 88; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.006>



17. Ikada E. // J. Photopolym. Sci. Technol. 1998. V. 2. № 1. P. 23;  
<https://doi.org/10.2494/photopolymer.11.23>
18. Ikada E. // Ibid. 1997. V. 10. P. 265;  
<https://doi.org/10.2494/photopolymer.10.265>
19. Janorkar A.V., Metters A.T., Hirt D.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. P. 1042;  
<https://doi.org/10.1002/app.24692>
20. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Geobaldo F.F. // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 2919;  
<https://doi.org/10.1021/bm1006773>
21. Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G. // Kolloid Z.Z. Polym. 1973. V. 251. P. 980;  
<https://doi.org/10.1007/BF01498927>
22. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Монахова Т.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 64;  
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16090090>
23. Copinet A., Bertrand C., Govindin S. et al. // Chemospheres. 2004. V. 55. P. 763;  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.038>
24. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
25. Musto P. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 3210;  
<https://doi.org/10.1021/ma0214815>
26. Molinaro S., Romero M.C., Boaro M. et al. // J. Food Eng. 2013. V. 117. P. 113;  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.021>
27. Jorda-Vilaplana A., Fombuena V., Garcia-Garcia D. et al. // Eur. Polym. J. 2014. V. 58. P. 23;  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.002>
28. Zaidi L., Kaci M., Bruzaud S., Bourmaud A., Grohens Y. // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. P. 1751;  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.014>
29. Nakayama N., Hayashi T. // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. P. 1255;  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.026>
30. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. // J. Polym. Environ. 2006. V. 14. P. 239;  
<https://doi.org/10.1007/s10924-006-0023-6>