

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЛАКТИД–ПОЛИЭТИЛЕН В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© Ю. В. Тертышная^{1,2}, М. В. Подзорова^{1,2}

¹ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

² Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
117997, г. Москва, Стремянный переулок, д. 36
E-mail: moraxella@bk.ru

Поступила в Редакцию 17 июля 2020 г.
После доработки 26 февраля 2021 г.
Принята к публикации 24 марта 2021 г.

Получены и исследованы пленочные образцы смесей полилактида с полиэтиленом низкой плотности составов 30:70, 50:50, 70:30 (мас%) и чистых компонентов. Тест на водопоглощение показал невысокую сорбирующую способность полилактида и полиэтилена (около 2%), в смесях этот показатель оказался выше: 4–8%. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены теплофизические характеристики образцов до и после воздействия дистиллированной воды и раствора хлорида натрия. При выдерживании полиэтилена в водной среде при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 10 дней теплофизические характеристики полиэтилена в смесях практически не меняются, температура плавления полилактида уменьшается на $1\text{--}3^\circ\text{C}$, а его степень кристалличности увеличивается на 3–4% во всех образцах. После воздействия дистиллированной воды и раствора хлорида натрия на полимерные смеси наблюдается изменение интенсивности структурно-чувствительных полос поглощения образцов в области 3000–2800, 1740, 1300–900 см^{-1} . После гидролитической деградации полилактида в течение 120 сут методом атомно-силовой микроскопии зафиксировано появление пор, размер которых составляет 170–230 нм.

Ключевые слова: полилактид; полиэтилен; смеси полимеров; сорбция воды и раствора хлорида натрия; деградация в водной среде

DOI: 10.31857/S0044461821050121

При эксплуатации полимерные материалы так или иначе подвергаются воздействию воды. В гидрофобных полимерах, к которым относятся, например, полиолефины, полиэфиры, полисилоксаны, возможно образование водных ассоциатов — кластеров, характеризующихся упорядоченной структурой, стабилизированной водородными связями молекул воды [1, 2]. Кластеры, находясь в аморфной фазе полимерной матрицы, благодаря достаточно плотной структуре препятствуют сегментальной подвижности макромолекул полимера. Однако при воздействии воды на полимерную матрицу возможно протекание другого процесса — пластификации. В этом случае подвижность полимерных сегментов увеличивается.

Следствием химического взаимодействия воды и полимера является гидролитическое расщепление ма-

кромолекулы и необратимое изменение свойств полимерной матрицы [3–5]. В аморфных полимерах процесс гидролитической деструкции протекает быстрее, чем в кристаллизующихся. Кристалличность — одна из важнейших характеристик структуры полимера, влияющая на его способность подвергаться гидролитической деструкции, увеличение объемной доли кристаллитов уменьшает скорость диффузии воды в полимере и снижает его способность к сорбции воды.

В данной работе изучается процесс гидролитической деструкции пленочных образцов смесей полилактида с полиэтиленом в дистиллированной воде и растворе электролита. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) — промышленный крупнотоннажный полиолефин, полилактид (ПЛА) — термопластичный

биоразлагаемый полиэфир, получаемый из возобновляемого растительного сырья [6]. Полилактид нетоксичен, биосовместим, имеет высокие прочностные свойства [7–9], однако характеризуется низким относительным удлинением при разрыве, а смешение полилактида с полиэтиленом, обладающим высоким показателем относительного удлинения, позволяет улучшить эластичность материала.

Поскольку смесевые композиции ПЛА–ПЭНП могут применяться в качестве укрывного или упаковочного материала, важной эксплуатационной характеристикой является влияние на них химических и биологических факторов окружающей среды (воды, микроорганизмов, кислорода воздуха и т. д.).

Кинетика гидролитической деструкции полилактида изучена многими авторами [10–14]. Так, например, в работе [10] установлено, что диффузия воды в аморфном полилактиде происходит не по закону Фика, а добавление каучука тормозит процесс диффузии. Авторами [11] показано, что кинетика процесса гидролитического распада значительно зависит от температуры, и полилактид в этих условиях способен практически полностью гидролизироваться, образуя молочную кислоту. Stathokostopoulou и Tarantili [12] изучали гидролитическую деструкцию полилактида и его композитов в деионизированной воде при $T = 37^\circ\text{C}$ и обнаружили, что процесс гидролиза наиболее активен после 3 мес воздействия деионизированной воды.

Цель работы — исследование процесса гидролитической деструкции смесей полилактид–полиэтилен низкой плотности в дистиллированной воде и растворе электролита (физиологическом растворе).

Экспериментальная часть

В работе использовали полиэтилен низкой плотности 15803-020 (молекулярная масса $2.0 \cdot 10^5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, показатель текучести расплава — 1.5–2.0 г/10 мин, ОАО «НефтеХимСэвилен»), полилактид 4032D (молекулярная масса $1.7 \cdot 10^5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, показатель текучести расплава — 3.5–4.0 г/10 мин, Nature works). Полимерные композиции получали путем предварительного смешения в течение 5 мин в роторном смесителе (Brabender) при $T = 180 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости вращения роторов $20 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Измельченный материал подвергали прессованию при 180°C с помощью гидравлического пресса ПРГ-10 (ОАО «Лабтехкомплект») с электронным блоком для нагрева плит. Содержание полилактида в смеси составило 30, 50 и 70 мас%. Толщина полученных образцов составляла $100 \pm 10 \text{ мкм}$.

Кинетику поглощения образцами дистиллированной воды исследовали в течение 240 ч до достижения материалами равновесного водопоглощения. Для испытания применяли пленочные образцы квадратной формы со стороной 30 мм. Испытание было проведено не менее чем на трех образцах каждого состава. Перед проведением испытания образцы были высушены при $40 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, а затем охлаждены в эксикаторе над осушителем — хлоридом кальция при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и взвешены не более чем через 5 мин после извлечения из эксикатора. Далее образцы помещались в сосуд с дистиллированной водой, взятой в количестве не менее 8 см^3 на 1 см^2 поверхности образца. Испытуемые образцы не соприкасались друг с другом, а также со стенками сосуда и были полностью покрыты водой. Жидкость перемешивали вращением сосуда не менее 1 раза в сутки.

После достижения равновесного количества воды в образце его вынимали из воды, просушивали фильтровальной бумагой и не более чем через 1 мин взвешивали на весах (Acculab Atl-220d4-I).

Степень водопоглощения рассчитывали по формуле

$$\alpha_{\text{в}} = [(m_2 - m_1)/m_1] \cdot 100\%,$$

где m_1 — исходная масса образца, m_2 — масса образца после воздействия воды.

По такой же методике был проведен эксперимент с использованием физиологического раствора (содержание NaCl 0.9%) (ООО «Гротекс»).

Теплофизические характеристики исследуемых композиций определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch). Скорость сканирования составляла $8 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, навеску варьировали в пределах 4–5 мг, калибровку осуществляли по индию с $T_{\text{пл}} = 156.6^\circ\text{C}$. Точность измерения $T 0.1^\circ\text{C}$.

Степень кристалличности $\chi_{\text{кр}}$ рассчитывали по формуле

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

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления, полученная экспериментально; $\Delta H_{\text{пл}}^*$ — теплота плавления 100%-ного кристалла; $\Delta H_{\text{пл}}^*$ полилактида — $93.1 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ [15], $\Delta H_{\text{пл}}^*$ полиэтилена низкой плотности — $293 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.*

Исследование поверхности пленочных образцов и размеров пор проводили на атомно-силовом микро-

* Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. С. 214.

скопе Солвер Некст (ООО «НТ-МДТ»). В качестве зонда использовался кантилевер марки NSG01: длина консоли — 125 мкм, ширина консоли — 30 мкм, толщина консоли — 2 мкм, средняя резонансная частота — 150 кГц.

Изменение структуры образцов оценивали с помощью ИК-спектроскопии методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на приборе Perkin Elmer Spectrum 100 при $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$ по изменению интенсивности полос, соответствующих колебаниям функциональных групп в области 1740 см^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$ -группы), и структурно чувствительных полос при 2960, 2850, 1270, 1130, 1046, 865, 755 и 720 см^{-1} .

Обсуждение результатов

Для определения способности полимерных образцов к сорбции воды был проведен тест на водопоглощение. Из ранее проведенных экспериментов известно, что полиэтилен низкой плотности и полилактид сорбируют не более 2–2.5% воды [11]. Наши данные подтверждают этот факт, степень водопоглощения (W) полилактида составила 2.2%, а у полиэтилена низкой плотности — $<1\%$ (рис. 1).

Сорбционная способность смесевых композиций оказалась несколько выше, чем 100%-ного полилактида и полиэтилена. Водопоглощение образца 50:50, определенное в растворе NaCl, несколько ниже, чем определенное в дистиллированной воде, однако различия между значениями W не превышают 2% (рис. 1). Максимальное значение водопоглощения в дистиллированной воде наблюдается у образца 50:50 — около 8%. По-видимому, в смесях образуется межфазный слой, который характеризуется меньшей плотностью, чем фазы полилактида и полиэтилена, и более высокой сорбционной емкостью [16].

Смесевые композиции ПЛА–ПЭНП гетерофазны, на термограммах (рис. 2) определяются два пика плавления, принадлежащие полиэтилену низкой плотности и полилактиду. При совместимости полимеров температура стеклования значительно изменяется согласно уравнению Фокса [17]. Поскольку T_c полиэтилена низкой плотности составляет $-100 \pm 10^\circ\text{C}$, а в смесях ПЛА:ПЭНП T_c полилактида изменяется только на $1\text{--}3^\circ\text{C}$, можно сделать вывод, что полилактид и полиэтилен низкой плотности не образуют единую фазу.

Анализ данных ДСК позволяет сделать вывод о том, что даже за короткое время (240 ч) действия дистиллированной воды морфология полилактида изменяется (табл. 1). Температура плавления поли-

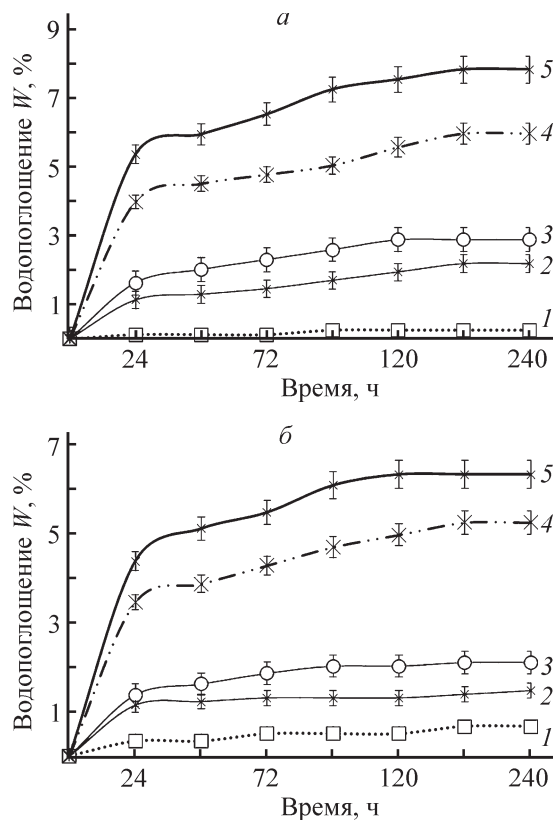


Рис. 1. Кинетические кривые водопоглощения дистиллированной воды (а) и 0.9%-ного раствора NaCl (б) в зависимости от соотношения ПЛА:ПЭНП в составе смесей полимеров.

1 — полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), 2 — полилактид (ПЛА); ПЛА:ПЭНП (мас%): 3 — 70:30, 4 — 30:70, 5 — 50:50.

лактида имеет тенденцию к снижению, а степень кристалличности ($\chi_{кр}$) — к повышению, значения $\chi_{кр}$ полилактида увеличиваются на 3–4% у всех образцов.

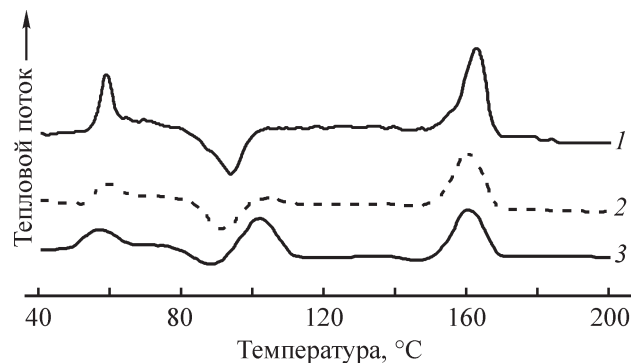


Рис. 2. Термограммы нагрева образцов 100%-ного полилактида (ПЛА) (1) и образцов смесей полимеров полилактид:полиэтилен низкой плотности (ПЛА:ПЭНП) (2, 3) после выдержки в воде в течение 240 ч. ПЛА:ПЭНП (мас%): 2 — 70:30, 3 — 50:50.

Таблица 1

Теплофизические характеристики смесей полилактид–полиэтилен низкой плотности исходные и после действия дистиллированной воды в течение 240 ч

Полилактид:полиэтилен низкой плотности, мас%	Температура стеклования T_c , °С		Температура плавления $T_{пл}$, °С		Степень кристалличности $\chi_{кр}$, %	
	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента
100:0	60	59	165	163	45	49
70:30	61	60	163:104	162:103	39:16	43:18
50:50	59	57	164:103	161:103	53:19	55:20
30:70	63	62	164:104	161:103	52:17	55:19
0:100	—	—	105	104	25	25

Можно предположить, что наблюдаемый эффект — результат пластификации, при которой сегментальная подвижность макромолекул увеличивается, степень кристалличности повышается. Некоторыми авторами отмечается, что образцы полилактида, полученные из расплава, характеризуются метастабильной кристаллической структурой, и при воздействии внешних факторов протекает процесс докристаллизации [18, 19]. Однако в условиях эксперимента полилактид находится в стеклообразном состоянии, и процесс рекристаллизации маловероятен. По-видимому, некоторое увеличение степени кристалличности полилактида связано с гидролизом, т. е. с началом разрушения аморфной фазы в матрице полилактида. Теплофизические характеристики полиэтилена после эксперимента практически не изменяются.

Результаты исследования теплофизических характеристик смесей ПЛА–ПЭНП подтверждают, что кристалличность — важная, но не единственная характеристика, определяющая скорость диффузионных процессов. Степень кристалличности полилактида выше аналогичной величины полиэтилена низкой плотности в 1.8 раза, но после гидролитического воздействия изменение теплофизических характе-

ристик полилактида значительнее по сравнению с полиэтиленом. Подобный эффект можно наблюдать и при действии раствора электролита — NaCl (0.9%) на пленочные образцы ПЛА–ПЭНП (табл. 2).

После воздействия физиологического раствора в течение 240 ч при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ значения степени кристалличности полилактида увеличиваются на 2–3% у всех образцов, а температура плавления уменьшается на 1–2°C. В настоящей работе эксперимент проводили при температуре, близкой к нормальным условиям, тем не менее полученные данные согласуются с результатами других исследователей, которые обнаружили более значительное падение температуры плавления за 13 сут гидролитической деградации полилактида при $T = 37^\circ\text{C}$ в фосфатно-буферном растворе [20] и увеличение степени кристалличности полилактида в 2 раза за 14 сут действия фосфатно-буферного раствора при 60°C [14].

Влияние воды на структуру образцов ПЛА–ПЭНП сопровождается визуальным эффектом. Все образцы потеряли прозрачность, что говорит о протекании процесса гидролиза в матрице полилактида (рис. 3). В полиэфирах под действием водной среды происходит элиминация эфирных групп основной цепи

Таблица 2

Теплофизические характеристики смесей полилактид–полиэтилен низкой плотности исходные и после гидролитической деградации в течение 240 ч в растворе хлорида натрия (0.9%)

Полилактид:полиэтилен низкой плотности, мас%	Температура стеклования T_c , °С		Температура плавления $T_{пл}$, °С		Степень кристалличности $\chi_{кр}$, %	
	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента
100:0	60	58	165	163	45	48
70:30	61	60	163:104	162:103	39:16	42:17
50:50	59	58	164:103	161:102	53:19	55:20
30:70	62	61	164:104	161:103	52:17	53:17
0:100	—	—	105	104	25	25

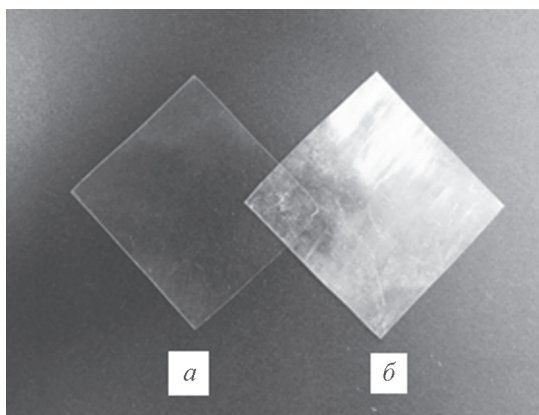


Рис. 3. Внешний вид образца смеси полилактида и полиэтилена низкой плотности с содержанием полилактида в количестве 50 мас%: исходного (а), после гидролитического разрушения в воде в течение 120 сут (б).

полимера, что приводит к снижению молекулярной массы и образованию растворимых олигомеров и мономеров [21]. Таким образом, гидролиз полилактида начинается с диффузии молекул воды в аморфные области полимера, в которых происходит расщепле-

ние сложноэфирных связей. После этого разрушение продолжается в пограничных слоях кристаллических доменов полилактида [22], далее дефекты в структуре полилактида оказывают влияние на фазу полиэтилена, и происходит нарушение структуры смесевых образцов ПЛА–ПЭНП.

Как отмечается многими авторами, процесс гидролиза полилактида в водной среде протекает достаточно активно [23, 24]. На поверхности пленочных образцов полилактида фиксируется большое количество пор, размеры которых составляют 170–230 нм (рис. 4).

Изменения в структуре исследуемых образцов ПЛА–ПЭНП были также подтверждены ИК-спектроскопией, методом МНПВО (рис. 5). В ИК-спектрах в области 1500–800 см^{-1} наблюдаются полосы 1460, 1380 см^{-1} , относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям групп —СН.

Полосы поглощения 1380–1000 см^{-1} относятся к пространственным колебаниям групп —С—О—. В интервале 1900–1600 см^{-1} выделяется пик 1750 см^{-1} (со сдвигом — 1740 см^{-1}), который относится к —С=О-группам [25].

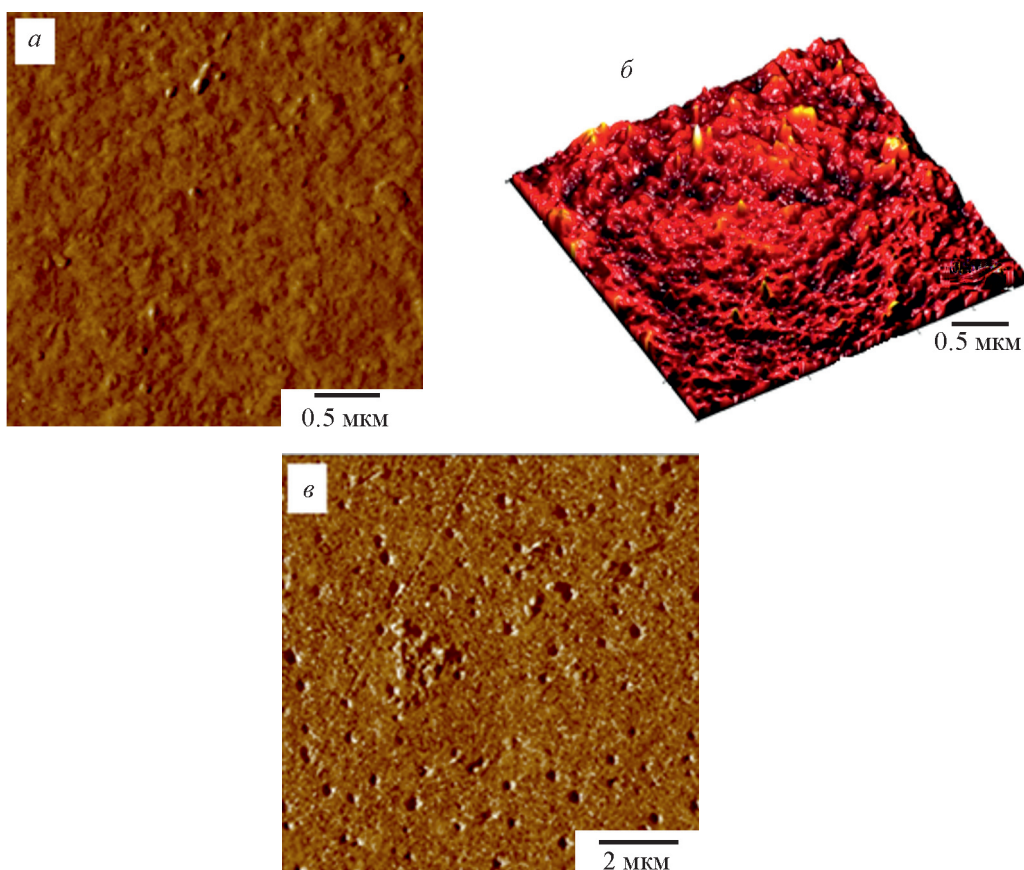


Рис. 4. Микрофотографии, полученные методом атомно-силовой микроскопии, полилактида: исходного (а, б) и после гидролитического разрушения в дистиллированной воде в течение 120 сут (в).

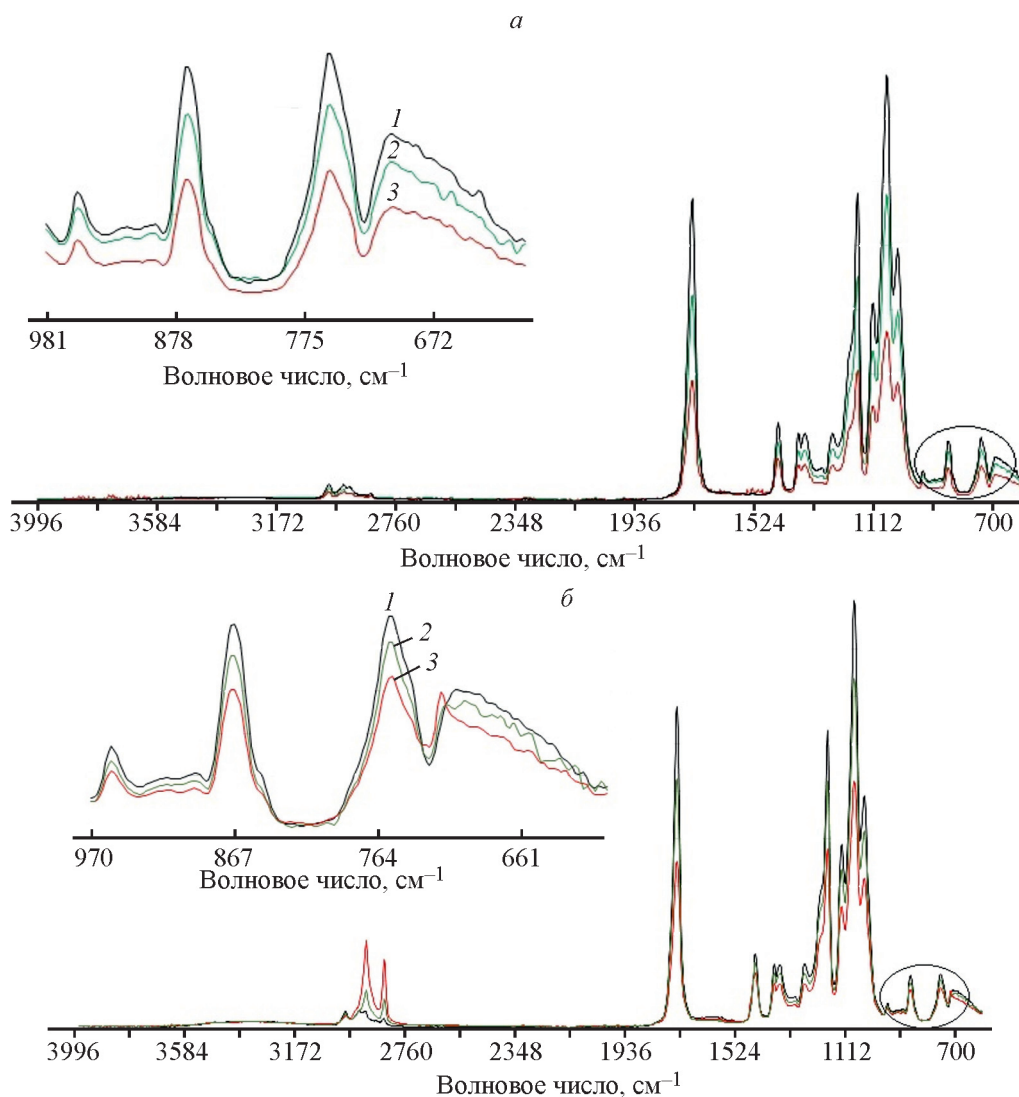


Рис. 5. ИК-спектры (МНПВО) образцов полилактида (а) и смеси полимеров полилактид:полиэтилен низкой плотности = 50:50 (мас%) (б): исходного (1), после действия раствора NaCl (0.9%) (2) и дистиллированной воды (3).

После действия воды и раствора NaCl (0.9%) на образцы смесей на ИК-спектрах (рис. 5) отчетливы видны значительные изменения в области различных колебаний сложноэфирных групп ($1300\text{--}980\text{ см}^{-1}$), интенсивность полос поглощения которых значительно ниже после действия дистиллированной воды по сравнению с исходным образцом и после деградации в физиологическом растворе, что свидетельствует о большей глубине протекания процесса гидролиза в дистиллированной воде. Подобные изменения наблюдаются в области колебаний —C=O— групп (1740 см^{-1}), что подтверждает протекание процесса гидролиза в матрице полилактида, а также наблюдаются видимые изменения структурно-чувствительных полос поглощения 865 и 755 см^{-1} , которые относятся к —C—C— колебаниям кристаллической и аморфной фазы полилактида соответственно [26,

27]. Структурно-чувствительная полоса поглощения 720 см^{-1} , относящаяся к колебаниям —C—C— связей полиэтилена (рис. 5, б, спектр 3), становится отчетливее после действия дистиллированной воды на образец 50ПЛА–50ПЭНП, т. е. после частичного разрушения матрицы полилактида. Возможно, увеличение интенсивности полос поглощения в области $2968\text{--}2820\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре образца с 50%-ным содержанием полилактида (рис. 5, б), относящихся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям —C—H— в алифатической части, можно объяснить разрушениями матрицы полилактида и вкладом колебаний —C—H— связей полиэтилена. Данный эффект более заметен при действии дистиллированной воды, чем физиологического раствора. Таким образом, данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами дифференциальной сканирующей ка-

лориметрии и подтверждают, что разрушение смесей ПЛА–ПЭНП происходит за счет гидролитической деградации полилактида.

Выводы

Гидролитическая деградация образцов смесей полилактида и полиэтилена низкой плотности различного состава изучена в дистиллированной воде и растворе NaCl (0.9%) при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$. По результатам проведенных исследований можно заключить, что по сравнению с полилактидом и полиэтиленом низкой плотности сорбционная способность у смесевых образцов выше на 2–6%; в процессе гидролитической деградации степень кристалличности полилактида увеличивается вследствие разрушения его аморфной фазы; согласно экспериментальным данным, полученным методом ИК-спектроскопии, процесс разрушения образцов смесей полилактида и полиэтилена низкой плотности интенсивнее протекает в дистиллированной воде, чем в растворе NaCl (0.9%).

Благодарности

Авторы выражают благодарность ООО «НТ-МДТ» (Москва, Россия) и лично С. И. Нестерову за помощь в проведении эксперимента, а также Центру коллективного пользования Института биохимической физики РАН «Новые материалы и технологии» и Центру коллективного пользования РЭУ им. Г. В. Плеханова за предоставленную возможность проведения исследований методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Тертышная Юлия Викторовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8886-4513>,
ResearcherID: T-2840-2019

Подзорова Мария Викторовна, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9023-3876>,
ResearcherID: E-4305-2016

Список литературы

- [1] Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. С. 54.

- [2] Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 214–238.
- [3] Olewnik E., Czerwinski W., Nowaczyk J. Hydrolytic degradation of copolymer based on L-lactic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. P. 24–31.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.10.003>
- [4] Le Duigou A., Davies P., Baley C. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites // *Polym. Degrad. Stab.* 2009. V. 94. P. 1151–1162.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.025>
- [5] Deroine M., Le Duigou A., Corre Y.-M., Le Gac P.-Y., Davies P., Cesar G., Bruzard S. Accelerated aging of polylactide in aqueous environment: Comparative study between distilled water and seawater // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 108. P. 319–329.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020>
- [6] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid) // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 9. P. 63–84.
<https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
- [7] Ortiz R., Moreno-Flores S., Quintana I., Vivanco MDM., Sarasua J. R., Toca-Herrera J. L. Ultra-fast laser microprocessing of medical polymers for cell engineering applications // *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. V. 37. P. 241–250.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.039>
- [8] Wan L., Zhang Y. Jointly modified mechanical properties and accelerated hydrolytic degradation of PLA by interface reinforcement of PLA-WF // *J Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2018. V. 88. P. 223–230.
<https://doi.org/10.1016/j.imbbm.2018.08.016>
- [9] Scaffaro R., Lopresti F., Botta L. Preparation, characterization and hydrolytic degradation of PLA/PCL co-mingled nanofibrous mats prepared via dual-jet electrospinning // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 96. P. 266–277.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.016>
- [10] Davis E. M., Theryo G., Hillmyer M. A., Cairncross R. A., Elabd Y. A. Liquid water transport in polylactide homo and graft copolymer // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. P. 3997–4006.
<https://doi.org/10.1021/am2008618>
- [11] Piemonte V., Gironi F. Kinetics of hydrolytic degradation of PLA // *J. Polym. Environ.* 2013. V. 21. P. 313–318.
<https://doi.org/10.1007/s10924-012-0547-x>
- [12] Stathokostopoulou C., Tarantili P. A. Preparation, characterization and drug release studies from poly(D,L-lactic acid)/ organoclay nanocomposites films // *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 2014. V. 51. P. 117–124.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2014.864920>
- [13] Zhou Q., Xanthos M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactide // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. P. 1450–1459.
- [14] Olewnik-Kruszkowska E. Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties

- of polylactide-based composites // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 129. P. 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009>
- [15] *Lim L.-T., Auras R., Rubino M.* Processing technologies for poly(lactic acid) // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
- [16] *Лунатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. С. 36–38, 229–231.
- [17] *Wang X., Gillham J. K.* Analysis of crosslinking in amine–cured epoxy systems: The one–to–one relationship between Tg and conversion // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 46. P. 2127–2143. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070451209>
- [18] *Ohtani Y., Okumura K., Kawaguchi A.* Crystallization behavior of amorphous poly(L-Lactide) // *J. Macromol. Sci. Part B.* 2007. V. 42. P. 875–888. <https://doi.org/10.1081/MB-120021612>
- [19] *Тертышная Ю. В., Карпова С. Г., Шаталова О. В., Кривандин А. В., Шибряева Л. С.* Влияние температуры на молекулярную подвижность в полилактиде // *Высокомолекуляр. соединения.* 2016. Т. 58А. № 1. С. 54–60. <https://doi.org/10.7868/S2308112016010119>
[*Tertyshnaya Yu. V., Karpova S. G., Shatalova O. V., Krivandin A. V., Shibryaeva L. S.* Effect of temperature on the molecular mobility in polylactide // *Polym. Sci. Ser. A.* 2016. V. 58. N 1. P. 50–56. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16010119>].
- [20] *Beltran F. R., Lorenzo V., De la Orden M. U., Martinez-Urreaga J.* Effect of different mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid) // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 133. P. 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.018>
- [21] *Tsuji H.* Poly(Lactic Acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications: Hydrolytic degradation / R. Auras, L.T. Lim, S. Selke, H. Tsuji. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 355–357. <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch21>
- [22] *Fischer E., Sterzel H. J., Wegner G.* Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions // *Colloid Polym. Sci.* 1973. N 251. P. 980–990.
- [23] *Li S., McCarthy S.* Further investigations on the hydrolytic degradation of poly(DL-lactide) // *Biomater.* 1999. V. 20. P. 35–44.
- [24] *Ndazi B. S., Karlsson S.* Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures // *Express Polym. Lett.* 2011. V. 5. P. 119–131. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.13>
- [25] *Molinaro S., Romero M. C., Boaro M., Sensidoni A., Lagazio C., Morris M., Kerry J.* Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films // *J. Food Eng.* 2013. V. 117. P. 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.021>
- [26] *Jorda-Vilaplana A., Fombuena V., Garcia-Garcia D., Samper M. D., Sánchez-Nácheret L.* Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 58. P. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.002>
- [27] *Paula E., Mano V., Pereira F. V.* Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(d,l-lactide) // *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96. P. 1631–1638. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.006>