

ГЛИКОЛУРИЛ КАК ДОБАВКА ДЛЯ СТИМУЛИРОВАНИЯ БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Е. А. Алексанова^{1,*}, Е. Е. Масталыгина^{1,2,**}, Б. Б. Хайдаров^{1,3},
Р. Р. Романов¹, А. С. Князев⁴

¹ Научная лаборатория «Перспективные композиционные материалы и технологии»,
Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
1117997, г. Москва, ул. Зацепа, д. 43

² Лаборатория физико-химии синтетических и природных полимеров,
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

³ Кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1

⁴ ООО «Новохим»,
634050, г. Томск, ул. Берёзовая, д. 2/2, стр. 7

E-mail: *elizaveta.alexanova@gmail.com; **elena.mastalygina@gmail.com

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

После доработки 15 ноября 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Изучена структура и физико-химические свойства гликолурила с целью оценки возможности его использования в качестве добавки-наполнителя в полимерные композиционные материалы, стимулирующей биологическое разложение полимерных материалов. Определен средний размер частиц (5–10 мкм), установлена термическая стабильность гликолурила при температурах ниже 270°C, показана высокая способность частиц к отражению видимого света. Показано, что частицы гликолурила и их агрегаты характеризуются высокой удельной поверхностью. Высокие показатели биоассимиляции гликолурила культурой плесневых грибов обуславливают потенциал использования данного вещества в области разработки биоразлагаемых полимерных композиций.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал; композит; биоразлагаемый полимер; биологическое разложение; азотсодержащее вещество; гликолурил; биостимулирующая добавка

DOI: 10.31857/S0044461823070022; EDN: SWGJBB

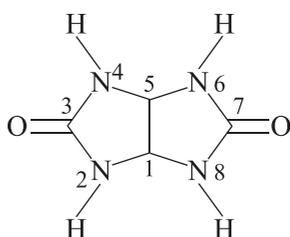
Одним из способов решения проблемы утилизации полимерных отходов является введение в состав полимерных материалов добавок, стимулирующих биоразложение. Главными трудностями при разработке подобных полимерных композитов являются

плохая адгезия наполнителя к полимерной матрице и низкая термостабильность наполнителей. Эти факторы ограничивают создание высоконаполненных материалов (свыше 30 мас%) и использование наполнителей в композитах термопластичных полимеров,

характеризующихся высокими температурами переработки [1]. Таким образом, актуален поиск термостабильных добавок с высокой способностью к биоразложению под действием микроорганизмов. В области разработки новых полимерных материалов активно развивается направление создания многофункциональных материалов с заданными свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования гликолурила [2,4,6,8-тетраазабисцикло[3.3.0]октан-3,7-диона, $C_4H_6N_4O_2$ (I) в качестве наполнителя для полимерных композитов, обеспечивающего улучшение ряда характеристик материалов.

Из литературы известно использование азотсодержащих соединений в качестве добавок в полимеры, ускоряющих процессы биологической ассимиляции материалов микроорганизмами, например желатина [2] и кератина птичьего пера [3]. Благодаря наличию аминокрупп гликолурил также может выступать как источник азотного питания для большинства микроорганизмов, а следовательно, представляет интерес для применения в качестве наполнителя, улучшающего биологическую ассимиляцию полимерного композита. Кроме того, гликолурил способен улучшать ряд важных характеристик полимерных материалов и придавать композитам новые функциональные свойства. В работах [4, 5] показана возможность химической модификации гликолурила, что обуславливает возможность прививки углеводородных радикалов, имеющих химическое сродство к полимерной матрице. Использование производных гликолурила в качестве отбеливающей добавки при производстве бумаги и активатора отбеливания моющих средств [6] говорит о потенциале его применения в качестве оптического отбеливателя, что увеличивает привлекательность этого соединения при создании композитных материалов. В работе [7] доказана способность гликолурила сохранять свои свойства при высоких температурах с возможностью получать на этой основе термостабильные и устойчивые к горению материалы. Доказанная эффективность гликолурила в качестве азотсодержащего удобрения пролонгированного действия [8] показывает перспективы создания функциональных полимерных материалов для сельского хозяйства, стимулирующих рост растений.



Цель работы — оценка возможности применения гликолурила в качестве добавки, стимулирующей биоразложение и улучшающей эксплуатационные характеристики полимерных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был использован гликолурил (ООО «Новохим») — мелкодисперсный порошок бело-кремового цвета без запаха. Анализ химического состава гликолурила проводили с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Lumos, Bruker) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [алмазный кристалл (ATR platinum Diamond)]. Спектры регистрировали при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ в средней области инфракрасного спектра в диапазоне волновых чисел $4600\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Анализ проводили в трехкратной повторности. Показано полное соответствие полученного инфракрасного спектра объекта исследования (рис. 1) гликолурилу [9], что говорит о химической чистоте исследуемого вещества.

Гранулометрический состав анализировали в водных суспензиях при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ с применением метода лазерной дифракции с помощью анализатора размера частиц (Bettersizer ST, Bettersizer Instruments). Подготовку суспензии проводили непосредственно перед анализом путем перемешивания с помощью верхнеприводной мешалки (ZNCL-TS, PrimeLab) со скоростью $600\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ с/без одновременного воздействия ультразвукового диспергатора мощностью 5 Вт в течение 1 мин. Определение размеров частиц проводили в оптическом режиме Фраунгофера (без учета показателя преломления вещества). Испытания проводили в пятикратной

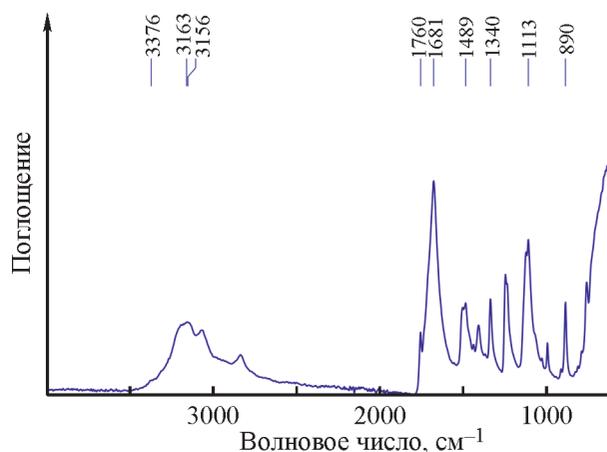


Рис. 1. Инфракрасный спектр гликолурила (метод нарушенного полного внутреннего отражения).

повторности. Коэффициент затемнения составлял (пропорционально концентрации частиц) до 2% в суспензиях частиц в водной среде.

Микроструктуру частиц гликолурила изучали с применением оптической микроскопии (BX3M-PSLED, Olympus) в отраженном свете при увеличениях 50×, 100×, 200× (объективы MPlanFLN) с помощью камеры Olympus Sort Imaging Solutions LC30. Обработку микрофотографий осуществляли с применением программного обеспечения Olympus Steam Basic. Сканирующую электронную микроскопию проводили с помощью микроскопа (Vega 3, Tescan), оснащенного термоэмиссионным вольфрамовым катодом, ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, с регистрацией сигнала от вторичных электронов при увеличениях 1000×, 5000×, 10 000×. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения TESCAN Essence™.

Измерение цветовых характеристик и индекса желтизны проводили с помощью спектроколориметра (Color i5, X-Rite Incorporated) в диапазоне длин волн 360–750 нм с интервалом 10 нм, с геометрией измерения $d/8^*$ при источнике освещения D65 и положении колориметрического наблюдателя 10° с учетом (зеркальный метод) и без учета (беззеркальный метод) рассеивания излучения образцом.** Измерения осуществляли в пятикратной повторности. В качестве образца сравнения использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ-101, ФГУП «Прогресс»). Коэффициенты спектров отражения преобразовали в цветовые координаты пространства:*** L^* — светлота; a^* — краснота; b^* — желтизна; C^* — насыщенность; hab — цветовой тон; W_{ISO} — индекс белизны с учетом яркости и цветности; $YI-E313^{****}$ — индекс желтизны.

Термостабильность и характер термоокислительной деструкции в воздушной среде изучали с применением метода термогравиметрии и путем визуального контроля. Для фиксации изменения внешнего вида при температурном воздействии проводили эксперимент в сушильном шкафу (LF-120/300-VS2, LOIP) с периодической визуальной оценкой изменений в температурном интервале 30–400°C. Термогравиметрический анализ проводили с приме-

нением прибора синхронного термического анализа (TGA/DSC3+, Mettler Toledo) в температурном диапазоне 25–400°C со скоростью нагрева 10 град·мин⁻¹ в атмосфере воздуха (100 мл·мин⁻¹) в трехкратной повторности. В эксперименте использовали тигель из оксида алюминия на 150 мкл, навеска образца составляла 3 мг. Обработку результатов осуществляли с помощью программного обеспечения Star SW Lab Mettler.

Исследование элементного состава образцов осуществляли с помощью энергодисперсионного детектора рентгеновского излучения (X-Act, Oxford Instruments) в трех точках. Обработку проводили с применением программного обеспечения INCA Energy.

Для определения наличия в гликолуриле доли растворимой в воде фракции образец выдерживали в бидистиллированной воде (бидистиллятор С-30, ООО ПФ «Ливам») (30 г/100 мл) при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ и перемешивании со скоростью 70–80 об·мин⁻¹ с применением магнитной мешалки. Анализ проводили в трехкратной повторности. Контроль растворимости проводили через 1, 2 и 3 ч выдерживания путем определения остаточной массы. Долю растворимой фракции рассчитывали путем определения остаточной массы нерастворившегося образца после экспонирования в сушильном шкафу в течение 12 ч при температуре $50 \pm 5^\circ\text{C}$.

Для испытания на биообрастание***** навеску образца (субстрата) погружали в бидистиллированную воду (5 г/10 мл), заражали водной суспензией спор *Trichoderma viride* (порошок спор «Триходерма вериде 471», ООО «Ваше хозяйство») (с концентрацией спор не менее 1 млрд на 10 г) и выдерживали в течение 28 сут при температуре $30 \pm 5^\circ\text{C}$ с визуальной оценкой интенсивности развития культуры через 10 и 28 сут. Определенная концентрация спор достигалась разведением исходной тест-культуры в воде с последующим определением концентрации спор с помощью камеры Горяева. В качестве образцов сравнения использовали наиболее часто применяемый в целях стимулирования биоразложения амилодекстрин [10] (крахмал растворимый, ч.д.а., АО «ЛенРеактив») и смесь гликолурил/амилодекстрин в соотношении 50/50 мас%. Эксперимент проводили в трехкратной повторности. По окончании испытания (через 28 сут) определяли прирост биомассы путем фильтрации

* CIE 15.3–2004. Colorimetry.

** ISO/CIE 11664-1:2019(E). Colorimetry – Part 1: CIE standard colorimetric observers.

*** ISO/CIE 11664-1:2019(E). Colorimetry — Part 4: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ Colour space.

**** ASTM E313-20. Standard practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates.

***** ГОСТ 9.048–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. Метод 2.

водных сред с биомассой через целлюлозный обеззоленный фильтр (синяя лента) с размером пор 1–2 мкм с последующей сушкой.

Обсуждение результатов

Установлено, что порошок гликолурила состоит из частиц размером от 20 до 100 мкм (рис. 2). Таким образом, гликолурил обладает более высокой дисперсностью, чем наиболее широко используемые наполнители для полимерных материалов, например нативный крахмал [11] или целлюлоза [12]. Малый размер частиц наполнителя более предпочтителен для компаундирования с полимером, так как позволяет получать изделия с большей гибкостью и меньшей толщиной (пленки) на основе наполненных полимерных материалов.

Результаты, полученные при исследовании образца с применением лазерной дифракции, демонстрируют склонность рассматриваемого образца к агломерированию. В качестве подтверждения данного факта выступают гистограммы распределения частиц по размерам, полученные с/без применения предварительной ультразвуковой обработки водной суспензии гликолурила. Применение ультразвуковой обработки снижает верхний порог размеров частиц с 138 до 111 мкм, при этом также отмечается изменение D_{50} с 58 до 40 мкм. Кроме того, ультразвуковая обработка водной суспензии гликолурила приводит к уменьшению доли частиц с размером более 75 мкм с 22 до 3%, что сопровождается увеличением доли частиц с меньшим размером.

Результаты оптической и сканирующей электронной микроскопии коррелируют с данными лазерной дифракции. Образец гликолурила состоит из частиц неправильной формы, которые имеют размеры от 20 до 100 мкм. При анализе микрофотографий с высоким увеличением установлено, что частицы имеют развитую поверхность, сформированную отдельными

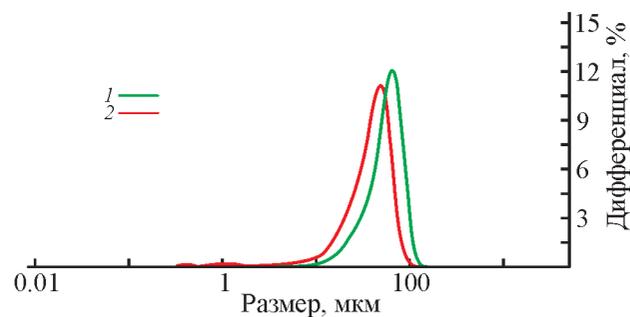


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц гликолурила по размерам в водной суспензии.

1 — без применения ультразвуковой обработки, 2 — с применением ультразвуковой обработки.

структурными элементами, соединенными между собой перешейками (рис. 3). Данные структурные элементы размером 5–10 мкм имеют форму, близкую к сферической с соотношением длина/диаметр 1–1.5. Развитая поверхность частиц гликолурила обуславливает высокую склонность к агрегированию.

Оптические свойства являются одним из важных параметров эстетических характеристик полимерных материалов. По результатам спектроколориметрии показано, что гликолурил обладает высокой способностью к отражению видимого света (светлота — 94–97) и высокой белизной (индекс белизны — 73) (табл. 1). Индекс желтизны анализируемого вещества составляет 8–9. Следует отметить, что индекс белизны микрокристаллической целлюлозы, часто используемой в качестве эталона белизны природных наполнителей, составляет 93, а показатель желтизны — 11. За счет оптических свойств (светлота более 90, белизна более 70) гликолурил может использоваться в качестве отбеливающей добавки для полимерных материалов.

Наиболее типовым методом получения полимерных композитов является компаундирование в расплаве полимера при повышенных температурах, поэтому

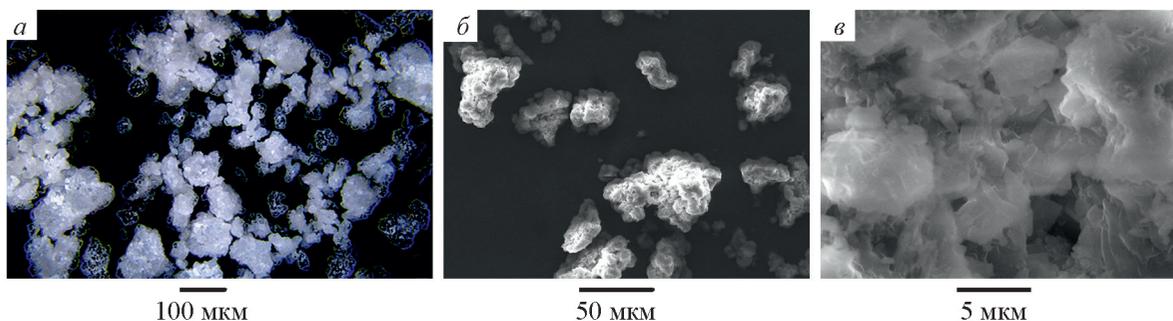
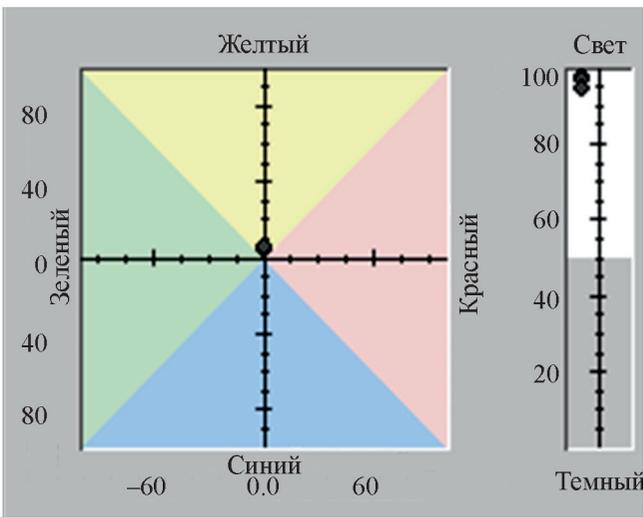


Рис. 3. Микрофотографии образцов гликолурила.

Таблица 1
Цветовые характеристики гликолурила по координатному методу CIE

Показатель	Метод	
	зеркальный	беззеркальный
Светлота	96.6	94.4
Краснота	0.2	0.2
Желтизна	4.4	4.7
Насыщенность	4.4	4.7
Цветной тон	87.4	88.2
Индекс белизны	72.8	65.0
Индекс желтизны	8.3	9.0



устойчивость к термоокислительной деструкции является важным технологическим требованием для наполнителей в полимеры. При нагреве гликолурила в температурном интервале 30–180°C его внешний вид

не изменяется (рис. 4). При нагревании выше 200°C начинается изменение цвета образца гликолурила (увеличение желтизны), при температуре выше 260°C порошок приобретает темно-коричневый цвет.

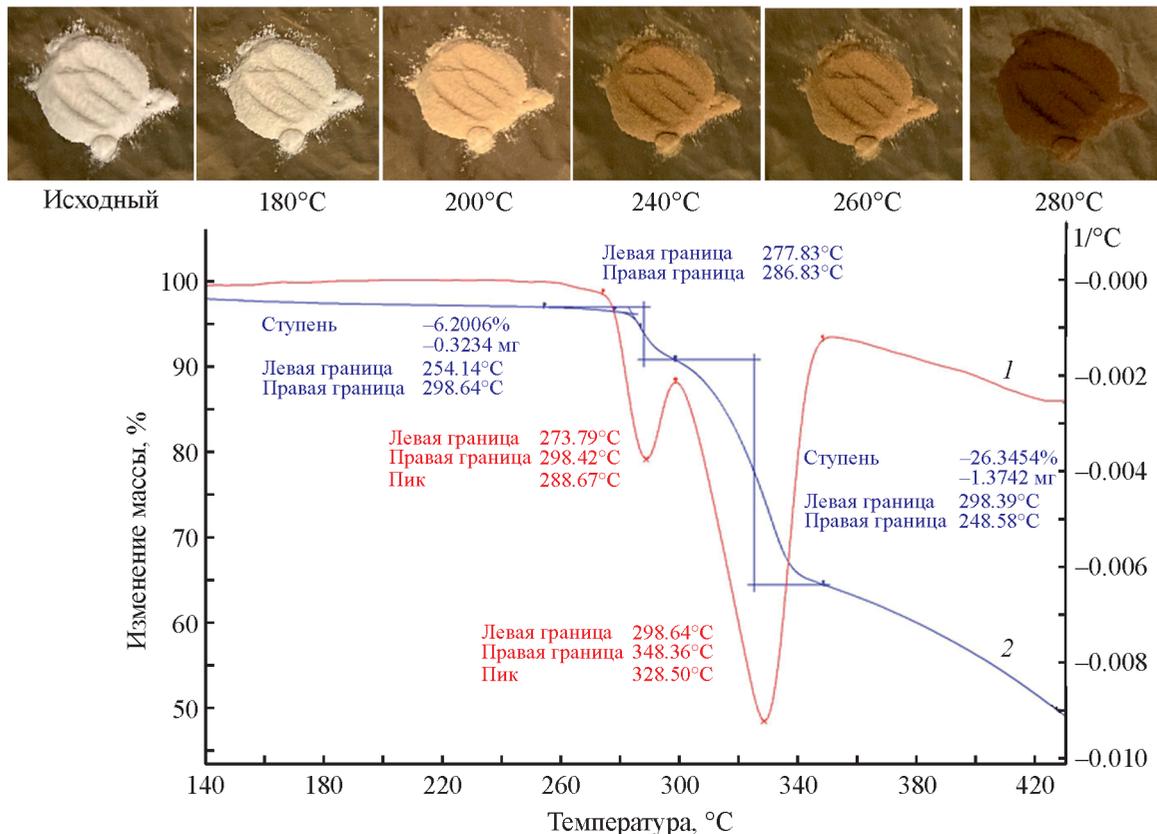


Рис. 4. Разложение гликолурила при нагреве в воздушной среде: термогравиметрическая (1) и дифференциальная термогравиметрическая (2) кривые.

По результатам термогравиметрического анализа определено, что гликолурил не подвергается термическому разложению до 270°C, что говорит о стабильности вещества при температурах компаундирования с большинством полимерных материалов (150–200°C). Термостабильность гликолурила при температурах ниже 270°C объясняется наличием в молекуле ароматических гетероциклов пиридинового типа [13]. Установленная температура начала термической деструкции выше, чем у большинства биоразлагаемых органических наполнителей, в том числе крахмала, целлюлозосодержащих и азотсодержащих веществ. Для сравнения температура начала термического разложения мочевины, близкого по химическому строению вещества, составляет 160–170°C [14]. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение гликолурила до мочевины и глиоксаля, первая ступень разложения соответствует температуре 270–300°C и сопровождается небольшой потерей массы 6.2%, связанной с отщеплением молекул воды. Высокая термостабильность гликолурила в воздушной среде делает его пригодным для компаундирования в расплаве большинства полимеров.

При разложении мочевины выделяются аммиак и цианистая кислота, которые взаимодействуют с неизменными молекулами мочевины с образованием биурета и последующим его расщеплением. Конечным продуктом процесса является циануровая кислота и аммелид. Эти процессы регистрируются на термогравиметрической кривой разложения гликолурила — вторая ступень разложения в интервале 300–350°C с потерей массы 26.3%, связанной с формированием газообразных продуктов. При этом общий элементный состав образца практически не изменяется. Выше температуры 350°C происходит постепенная деструкция молекул гликолурила с образованием аммиака, углекислого газа и других продуктов разложения (в том числе аммелида и аммелина).

Полное разложение аммелида и аммелина возможно только при температуре выше 700°C.

Соотношение элементов N/C/O в исходном веществе составляло 1/0.8/0.6, что соответствует химической брутто-формуле гликолурила. После проведения термической обработки при температуре 400°C наблюдалось незначительное увеличение содержания углерода и уменьшение кислорода, что можно объяснить небольшим разложением органического вещества с отщеплением воды (N/C/O = 1/0.9/0.5).

Известно, что соотношение углерода и азота (C/N) в субстрате, равное (5–10)/1, является оптимальным для эффективной биоассимиляции субстрата микроорганизмами [15]. Превышение доли азота над углеродом в составе гликолурила может как стимулировать, так и угнетать развитие микроорганизмов. Поэтому было проведено исследование способности водной суспензии гликолурила поддерживать рост плесневых грибов *Trichoderma viride*. Показана высокая способность гликолурила к биообрастанию с развитием споронии (рис. 5).

На 10-е сутки после инокуляции водной суспензии гликолурила спорами гриба можно отчетливо видеть интенсивное развитие мицелия с признаками споронии. При этом амилодекстрин был подвержен значительно менее интенсивному биообрастанию в тех же условиях. Прирост биомассы мицелия культуры *Trichoderma viride* на гликолуриле спустя 28 сут культивирования составил 0.4 мас% в расчете на исходную массу образца (табл. 2). Инокулированная водная суспензия амилодекстрина и смеси амилодекстрина/гликолурил = 50/50 мас% имели прирост биомассы 0.2–0.3 мас%, что в 1.5–2 раза ниже, чем данный показатель для водной суспензии гликолурила. Результаты свидетельствуют о большей способности гликолурила поддерживать рост плесневых грибов по сравнению с амилодекстрином (крахмалом).

Таблица 2

Растворимость и способность к биообрастанию образцов стимуляторов биодegradации

Образец	Доля растворимой в воде фракции,* мас%	Прирост биомассы <i>Trichoderma viride</i> ,** мас% от исходной массы образца
	среднее	
Гликолурил	2.6 ± 0.01	0.433 ± 0.0002
Амилодекстрин	2.5 ± 0.01	0.267 ± 0.0017
Амилодекстрин/гликолурил = 50/50 мас%	2.6 ± 0.02	0.239 ± 0.0001

* После выдержки в воде в течение 3 ч.

** Прирост биомассы на водных средах с образцами через 28 сут после инокуляции культурой *Trichoderma viride*.

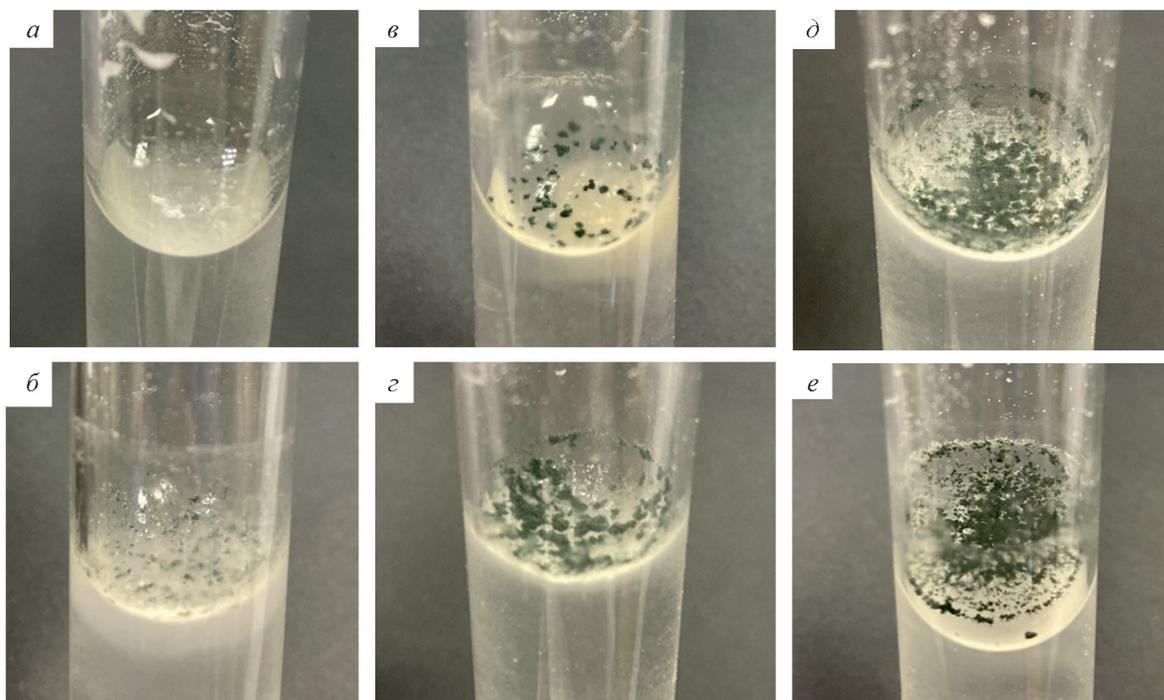


Рис. 5. Развитие культуры *Trichoderma viride* на образцах: амилодекстрин (а, б), смесь амилодекстрин/гликолурил (50/50 мас%) (в, з), гликолурил (д, е) — через 10 (а, в, д) и 28 сут (б, з, е) экспозиции.

Доля растворимой фракции является важным показателем наполнителя для полимерных материалов. После выхода изделий из эксплуатации, в случае значительной доли растворимой в воде фракции в наполнителе может происходить вымывание этой фракции из полимерного композита. В результате выхода части наполнителя из композита уменьшается его способность к биообращанию и последующей биоассимиляции микроорганизмами, которые используют наполнитель в качестве источника питания. Согласно результатам анализа, гликолурил содержит малую долю растворимой в воде фракции (2.6 мас%) (табл. 2), что обуславливает низкую степень диффузии водорастворимой фракции наполнителя из полимерного композита. В предыдущих работах показано, что высокая доля растворимой фракции в наполнителе является основным фактором, сдерживающим развитие микроорганизмов на полимерных наполненных композитах в условиях микробиологически обсемененной среды [16, 17].

Выводы

Доказана высокая способность гликолурила к биообращанию культурой плесневых грибов *Trichoderma viride*, что обуславливает перспективность его приме-

нения в качестве добавки в композиционные полимерные материалы, стимулирующей биообращание и дальнейшую биодegradацию. Поскольку гликолурил представляет собой мелкодисперсный порошок, состоящий из частиц размером 5–10 мкм, он может быть использован в качестве наполнителя-модификатора широкого ряда полимерных материалов, применяемых для изготовления как толстостенных литых изделий, так и пленочных материалов. Высокая термостабильность гликолурила (до 270°C) обеспечивает возможность использования гликолурила в расплаве большинства высокоплавких термопластичных полимеров. Высокий коэффициент отражения видимого света и относительно высокий индекс белизны гликолурила обуславливает возможность его применения в качестве оптической отбеливающей добавки полимерных материалов. Таким образом, установлено, что гликолурил имеет высокий потенциал применения в качестве многофункциональной добавки для полимерных материалов.

Благодарности

Исследования проводились с применением оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г. В. Плеханова».

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. А. Алексанова провела исследования на биообращение; Е. Е. Масталыгина выполнила исследования методами инфракрасной Фурье-спектроскопии и термогравиметрии; Б. Б. Хайдаров провел исследования методами лазерной дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа; Р. Р. Романов выполнил исследования методами оптической микроскопии; А. С. Князев занимался определением растворимой фракции, проводил анализ методом спектроколориметрии.

Информация об авторах

Алексанова Елизавета Александровна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-8096-1728>

Масталыгина Елена Евгеньевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3684-6521>

WOS Research ID: B-1879-2014

Scopus Author ID: 57144608400

ID РИНЦ: 711157

Хайдаров Бекзод Бахтиёрович, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2769-7437>

WOS Research ID: N-1571-2015

Scopus Author ID: 57140767800

ID РИНЦ: 882165

Романов Роман Равилевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-1425-7628>

Scopus Author ID: 57195296809

Князев Андрей Сергеевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-3712-7346>

Список литературы

- [1] Попов А. А., Зыкова А. К., Масталыгина Е. Е. Биоразлагаемые композиционные материалы (обзор) // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 71–80. <https://www.elibrary.ru/vrlvja> [Popov A. A., Zyкова A. K., Mastalygina E. E. Biodegradable composites (review) // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 533–540. <https://doi.org/10.1134/S1990793120030239>].
- [2] Coronado Jorge M. F., Alexandre E. M. C., Caicedo Flaker C. H., Bittante A. M. Q. B., Sobral P. J. D. A. Biodegradable films based on gelatin and montmorillonite produced by spreading // Int. J. Polym. Sci. 2015. V. 2015. ID 806791. <https://doi.org/10.1155/2015/806791>
- [3] Колотилин Д. В., Потанов Е. Э., Резниченко С. В., Ермилов В. В., Прут Э. В., Волик В. Г., Ковалева А. Н., Попов А. А., Масталыгина Е. Е., Поляков В. С., Федорова Т. Ю. Гидролизаты серосодержащих полипептидов (кератинов) как новые ингредиенты полимерных композиционных материалов // Каучук и резина. 2016. № 3. С. 18–23. <https://www.elibrary.ru/wdecot> [Kolotilin D. V., Potapov E. E., Reznichenko S. V., Ermilov V. V., Prut E. V., Volik V. G., Kovaleva A. N., Popov A. A., Mastalygina E. E., Polyakov V. S., Fedorova T. Yu. Hydrolyzates of sulfur-containing polypeptides (keratines) as a new ingredients of polymeric composite materials // Int. Pol. Sci. Techn. 2017. V. 44. N 3. P. 7–12. <https://doi.org/10.1177/0307174X1704400302>].
- [4] Салькеева Л. К., Рошенталлер Г. Ф., Бакибаев А. А., Войтичек П., Шибеева А. К., Тайшибекова Е. К., Жортарова А. А., Сугралина Л. М. Синтез и исследование новых азотсодержащих гетероциклов на основе производных гликолурила // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 1. С. 95–98. <https://www.elibrary.ru/tdyijv> [Sal'keeva L. K., Röschenhaler G.-V., Bakibaev A. A., Voitiček P., Shibaeva A. K., Zhortarova A. A., Sugralina L. M., Taishibekova E. K. Synthesis and study of new nitrogen-containing heterocycles based on glycoluril derivatives // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. N 1. P. 88–91. <https://doi.org/10.1134/S1070363215010156>].
- [5] Lucas D., Minami T., Iannuzzi G., Cao L., Wittenberg J. B., Anzenbacher P., Isaacs L. Templated synthesis of glycoluril hexamer and monofunctionalized cucurbit[6]uril derivatives // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. N 44. P. 17966–17976. <https://doi.org/10.1021/ja208229d>
- [6] Бакибаев А. А., Хоанг Н. Ф., Мальков В. С., Горбин С. И., Паньшина С. Ю. Тетраацетилгликолурил и некоторые его производные: синтез, свойства и применение // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 9. С. 4–19. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196209.5924>
- [7] Салькеева Л. К., Бакибаев А. А., Хасенова Г. Т., Тайшибекова Е. К., Сугралина Л. М., Минаева Е. В., Салькеева А. К. Исследование влияния гликолурила и его производных на огнестойкость и физико-механические свойства резины // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 1. С. 103–111. <https://www.elibrary.ru/pzklc> [Sal'keeva L. K., Bakibaev A. A., Khasenova G. T., Taishibekova Y. K., Sugralina L. M., Minaeva Y. V., Sal'keeva A. K. Effect of glycoluril and its derivatives on

- the flame resistance and physico-mechanical properties of rubber // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. P. 132–139. <https://doi.org/10.1134/S1070427216010213>].
- [8] *Сотников Б. А., Кравченко В. А., Кравченко А. Л., Цыкалов А. Н.* Влияние препаратов из группы гликолурила на рост и развитие подсолнечника // *Агропром. технологии Центральной России.* 2022. Т. 23. № 1. С. 54–58. <https://www.elibrary.ru/gknkky>
- [9] *Saghanezhad S. J., Nazarib Y., Davod F.* Cucurbit[6]-uril-OSO₃H: A novel acidic nanocatalyst for the one-pot preparation of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes and 1,8-dioxo-octahydro-xanthenes // *RSC Advances.* 2016. V. 6. N 30. P. 25525–25530. <https://doi.org/10.1039/C6RA02255C>
- [10] *Mastalygina E., Anpilova A., Popov A.* Microstructure of filled biocomposites based on polyolefin blends // *Mater. Sci. Forum.* 2020. V. 992. P. 369–374. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.369>
- [11] *Fuentes C., Kang I., Lee J., Song D., Sjö M., Choi J., Lee S., Nilsson L.* Fractionation and characterization of starch granules using field-flow fractionation (FFF) and differential scanning calorimetry (DSC) // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. V. 411. P. 3665–3674. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01852-9>
- [12] *Anpilova A. Y., Mastalygina E. E., Khrameeva N. P., Popov A. A.* Surface modification of microcrystalline cellulose by fatty acids // *AIP Publ. LLC.* 2018. V. 2051. ID 20018. <https://doi.org/10.1063/1.5083261>
- [13] *Chiu C. P., Chen B. H.* Stability of heterocyclic amines during heating // *Food Chem.* 2000. V. 68. N 3. P. 267–272. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00185-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00185-5)
- [14] *Rahmanian N., Naderi S., Supuk E., Abbas R., Hassanpour A.* Urea finishing process: Prilling versus granulation // *Proc. Eng.* 2015. V. 102. N 102. P. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.122>
- [15] *Xavier J. A., Santos S. G. S., Monteiro J. P., Silva T. F. C. V., da Costa R. H. R., Vilar V. J. P.* Towards a better understanding concerning carbon to nitrogen ratio and the carbon source in aerobic granular sludge // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. N 5. ID 110457. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110457>
- [16] *Mastalygina E. E., Popov A. A., Pantyukhov P. V.* Effect of biobased fillers nature on biodeterioration of hybrid polyethylene composites by mold fungi // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 213. ID 012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012011>
- [17] *Pantyukhov P., Kolesnikova N., Popov A.* Preparation, structure, and properties of biocomposites based on low density polyethylene and lignocellulosic fillers // *Polym. Composite.* 2016. V. 37. P. 1461–1472. <https://doi.org/10.1002/pc.23315>
-