

УДК 544.02;544.03

ДИНАМИКА РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД– НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2024 г. М. В. Подзорова^{1, 2*}, Ю. В. Тertyшная^{1, 2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: mariapdz@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022;

после доработки 02.11.2022;

принято в печать 21.11.2022

В работе изучено влияние ультрафиолетового излучения (УФ) различной длины волны ($\lambda = 254$ и 365 нм) на композиции на основе полилактида с добавлением натурального каучука. Установлено, что влияние УФ с $\lambda = 254$ нм на исследуемые образцы гораздо активнее, чем УФ с $\lambda = 365$ нм, что характеризуется снижением температуры плавления и степени кристалличности полилактида в композициях, а также ухудшением физико-механических свойств. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что процесс фотодеструкции протекает с изменением интенсивностей структурно-чувствительных полос полилактида и натурального каучука.

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, фотодеструкция, температура плавления, ИК-спектры.

DOI: 10.31857/S0207401X24030035 EDN: VGOOFN

ВВЕДЕНИЕ

Основная часть применяемых пластмасс производится из невозобновляемых ресурсов [1]. В связи с тем, что во многих странах взят курс на создание и применение биоразлагаемых материалов, возникает вопрос о перспективных полимерах, которые способны эффективно разлагаться с низкой токсичностью под действием различных факторов окружающей среды [2–5].

Полимолочная кислота или полилактид (ПЛА), полученный из возобновляемых ресурсов, имеет превосходную биологическую совместимость, механические свойства и высокую чувствительность к воздействию УФ-излучения и воде [6–11].

Воздействие влаги, тепла и ультрафиолетового излучения, а также, что более важно, сочетание этих параметров может привести к снижению жесткости и прочности материала. Долговечность композитов при воздействии ультрафиолетового излучения вызывает особую озабоченность, поскольку ультрафиолетовое излучение может вызывать изменения в химическом составе поверхности композитов и привести к фоторазрушению.

В работе [11] была предложена схема деструкции ПЛА под воздействием ультрафиолетового излучения (рис. 1). В работах [11, 12] проводились исследования в условиях воздействия УФ с $\lambda = 254$ нм, было установлено, что ПЛА подвергается воздействию ультрафиолета.

Изменение свойств композитных материалов, предназначенных для длительного использования, должно контролироваться в режиме реального времени и условиях эксплуатации, но данные эксперименты достаточно длительные.

В литературе процесс фотодегradации, происходящий с $\lambda > 300$ нм, описывается как реакция, протекающая в соответствии с механизмом Норриша II [13, 14]. Карбонильная группа в присутствии в химической структуре ПЛА, поглощает ультрафиолетовое излучение при $\lambda \approx 280$ нм.

В последние годы были проведены некоторые исследования по изучению стойкости ПЛА и композитов на его основе к ультрафиолетовому излучению [15–17]. Были предложены другие механизмы для прогнозирования дегradации ПЛА при ультрафиолетовом облучении. Так, авторы работы [18], изучая влияние длины волны на фотодегра-

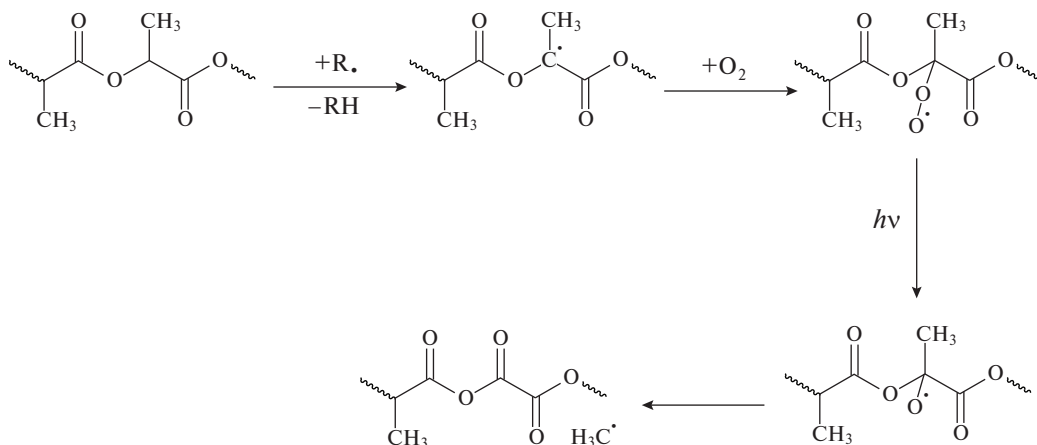


Рис. 1. Схема деструкции полилактида под воздействием ультрафиолетового излучения.

дацию ПЛА в диапазоне $\lambda = 232\text{--}500$ нм, пришли к выводу, что фотодеградация в основном происходит в интервале $\lambda = 200\text{--}300$ нм и предложили два механизма данного процесса. Один механизм приводит к разрыву основной цепи С–О в результате реакции фотолиза, а другой – к образованию производных гидропероксида и последующему разложению соединений, содержащих концевые группы карбоновой кислоты и diketона, путем фотоокисления.

Как было сказано выше, особое внимание на сегодняшний день уделяется композиционным материалам на основе полилактида, как наиболее перспективным. Цель данного исследования – определение влияния ультрафиолетового излучения с различной длиной волны на пленочные материалы на основе полилактида с добавкой натурального каучука (НК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы пленки на основе полилактида марки 4032D производства компании NatureWorks, (USA) с натуральным каучуком SVR-3L (Вьетнам) растворным методом в хлороформе в требуемом соотношении. Содержание полимеров в растворе составляло 9 мас. %. Содержание НК в композиции: 0, 5, 10 и 15 мас. %.

Процесс плавления образцов исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma производства компании Netzsch (Germany) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и массе образца (5 ± 0.3) мг.

Величину степени кристалличности ($\chi_{\text{кр}}$) рассчитывали по формуле $\chi_{\text{кр}} (\%) = 100\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*$,

где теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93.1$ Дж/г [19]; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Исследование механических характеристик образцов смесей проводили на разрывной машине DVT GP UG 5 производства компании Devotrans (Турция) по ГОСТ 11262. Скорость нагружения составляла 50 мм/мин. Проводился анализ таких показателей, как прочность при растяжении и относительное удлинение для семи образцов каждого состава.

Методом инфракрасной спектроскопии анализировали химический состав до и после воздействия ультрафиолетового излучения с помощью ИК-Фурье спектрометра Lumos производства компании Bruker (Germany). Спектры были получены при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне длин волн $4000 \leq \lambda \leq 650$ см $^{-1}$ в отраженном свете методом неполного внутреннего отражения (МНПВО).

Микроскопические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе компании Olympus (Japan) BX3M-PSLED с системой визуализации при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Исследуемые образцы **подвергали воздействию УФ-излучения** длиной волны $\lambda = 254$ и 365 нм. В качестве источника УФ-излучения использовали установку VL-6.LC производства компании Vilber Lourmat (France). Максимальное время эксперимента для $\lambda = 254$ нм составляет 100 ч, а для $\lambda = 365$ нм – 300 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

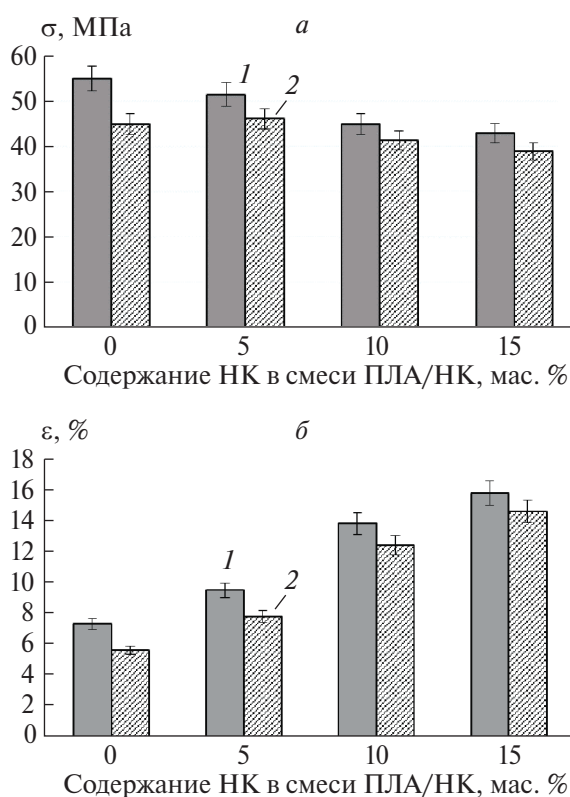
Небольшая полярность ПЛА способствует фотолизу, что приводит к его более быстрой дегра-

Таблица 1. Теплофизические характеристики смесей ПЛА/НК до и после действия УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм) в течение 50 и 100 ч

Содержание НК, мас. %	$T_{пл}$ ПЛА, °C			$\chi_{кр}$ ПЛА, %		
	исходный	50 ч	100 ч	исходный	50 ч	100 ч
0	165	160	145	33	30	24
5	166	162	152	35	32	25
10	163	161	153	31	27	22
15	161	157	148	30	26	22

Таблица 2. Теплофизические характеристики смесей ПЛА/НК до и после действия УФ-излучения ($\lambda = 365$ нм) в течение 100 и 300 ч

Содержание НК, мас. %	$T_{пл}$ ПЛА, °C			$\chi_{кр}$ ПЛА, %		
	исходный	100 ч	300 ч	исходный	100 ч	300 ч
0	165	164	162	33	31	30
5	166	164	162	35	33	32
10	163	161	158	31	30	28
15	161	160	157	30	30	28

Рис. 2. Изменение тактических характеристик (прочность при разрыве (а) и относительное удлинение (б)) образцов ПЛА/НК до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм в течение 300 ч.

воздействия УФ-излучения; при этом наблюдается резкое снижение прочности и относительного удлинения при разрыве, а также изменения кристалличности ПЛА. Изучение фотодеструкции ПЛА и его биокomпозитов важно, поскольку в процессе эксплуатации материалы должны быть устойчивы к деградации, а после применения могли бы разрушаться в окружающей среде. В работе [12] было показано, что механические свойства ПЛА снижаются после воздействия УФ-излучения с $\lambda = 254$ нм.

В результате исследования композиций на основе полилактида с добавлением натурального каучука при УФ-воздействии с $\lambda = 365$ нм в течение 300 ч отмечается снижение механических характеристик (рис. 2). Исследование проводилось после УФ-воздействия с $\lambda = 365$ нм, так как последняя наиболее приближена к реальным условиям окружающей среды. Во многих работах более короткие УФ-волны используются в качестве ускоренного эксперимента [21, 22]. Стоит отметить, что механические характеристики значительно снижаются и после УФ-воздействия с $\lambda = 254$ нм. Так, уже спустя 25 ч начинается хрупкое разрушение материала с содержанием натурального каучука менее 10 мас. %, которое характерно для ПЛА и композиций на его основе [12, 23].

Изменение в структуре и свойствах композиций ПЛА/НК наблюдается и при изучении теплофизических характеристик после УФ-воздействия с $\lambda = 254$ нм в течение 50 и 100 ч (табл. 1) и 365 нм в течение 100 и 300 ч (табл. 2).

дации под действием ультрафиолетового излучения по сравнению с другими карбоцепными полимерами [20]. Фоторазрушение в конечном счете вызывает изменения в эксплуатационных характеристиках. По этой причине механические характеристики измеряются после или во время

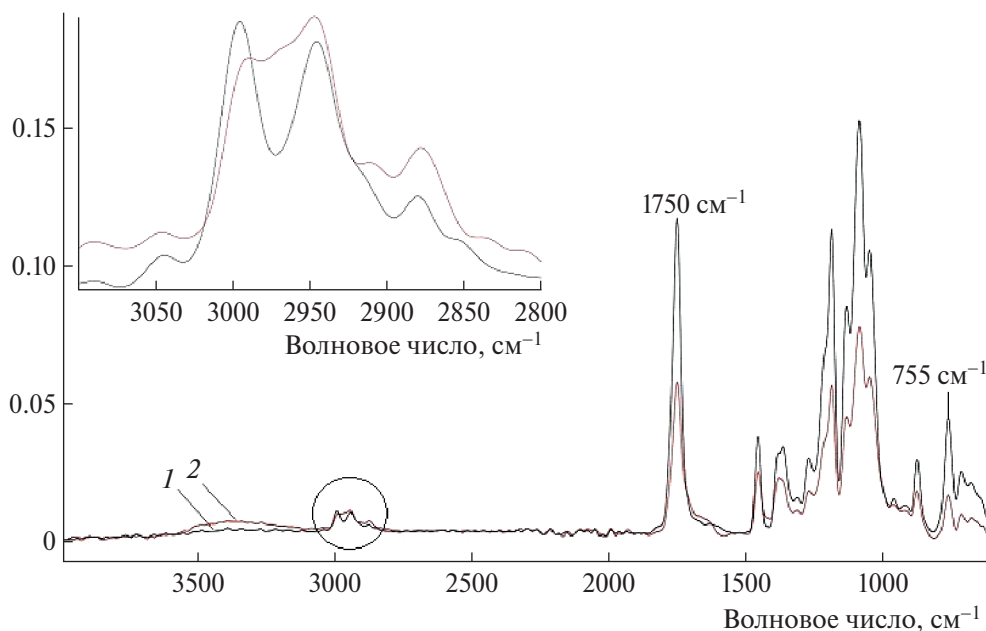


Рис. 3. ИК-спектры (МНПВО) образца 85ПЛА/15НК до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 254$ нм в течение 100 ч.

Данные табл. 1 и 2 указывают на то, что ПЛА подвержен фоторазрушению при воздействии ультрафиолета с различной длиной волны. Поскольку молекулярная структура ПЛА способствует фотолизу его сложноэфирной группы. Снижение $T_{пл}$ и степени кристалличности наиболее активно происходит при $\lambda = 254$ нм; так, после облучения в течение 100 ч $T_{пл}$ полилактида снижается на 10–20°C, а степень кристалличности — на 8–10%. Наличие в композиции натурального каучука в количестве выше 10 мас. % способствует небольшому торможению фотолитических процессов. При УФ-воздействии с $\lambda = 365$ нм в течение 50 ч теплофизические характеристики практически не изменяются; через 300 ч облучения заметно уменьшение $T_{пл}$ полилактида на 3–5°C, а степени кристалличности на 2–3%.

В свою очередь авторы в работе [24] при изучении нетканых материалов ПЛА/НК при воздействии УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм в течение 50 ч отмечают, что в образцах нетканого волокна ПЛА/НК температура стеклования ПЛА в композициях изменяется незначительно, а температура стеклования чистого волокна ПЛА увеличивается через 50 ч эксперимента. Возможно, что воздействие ультрафиолетового излучения ($\lambda = 365$ нм) в течение 50 ч вызывает эффект отжига, при котором теплофизические характеристики увеличиваются. Авторы предполагают, что более длительное воздействие УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм приведет

к снижению температуры стеклования и плавления, а также степени кристалличности. В данном эксперименте подтверждается результат эксперимента из работы [24], и теплофизические характеристики при УФ-воздействии с $\lambda = 365$ нм в течение 300 и даже 100 ч снижаются.

В присутствии кислорода свет инициирует цепную окислительную реакцию, образуются радикалы, а затем процесс протекает по радикальному механизму, подобному процессу термоокислительной деградации [24]. Как было сказано ранее, основным механизмом фоторазрушения ПЛА является механизм Норриша II [25, 26]. Согласно этому механизму полимерная цепь поглощает фотон, что приводит к расщеплению связи С–О. Образование гидропероксидов приводит к деградации с образованием концевых групп карбоновой кислоты и diketона. Кроме того, фотолиз diketонов способствует гомолитическому расщеплению связи С–С между двумя карбонильными группами [18, 27].

Изменения интенсивности сигнала по отношению к конкретным химическим группам являются основой для анализа механизма реакции, а также состава производных продуктов реакции [11]. Изучение пленочных материалов ПЛА/НК после 50-часового УФ-воздействия $\lambda = 254$ нм методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показало, что полоса при 860 см^{-1} перекрывается с полосой 863 см^{-1} , которая относится к С–Н-внеплоскостному деформационному колебанию группы

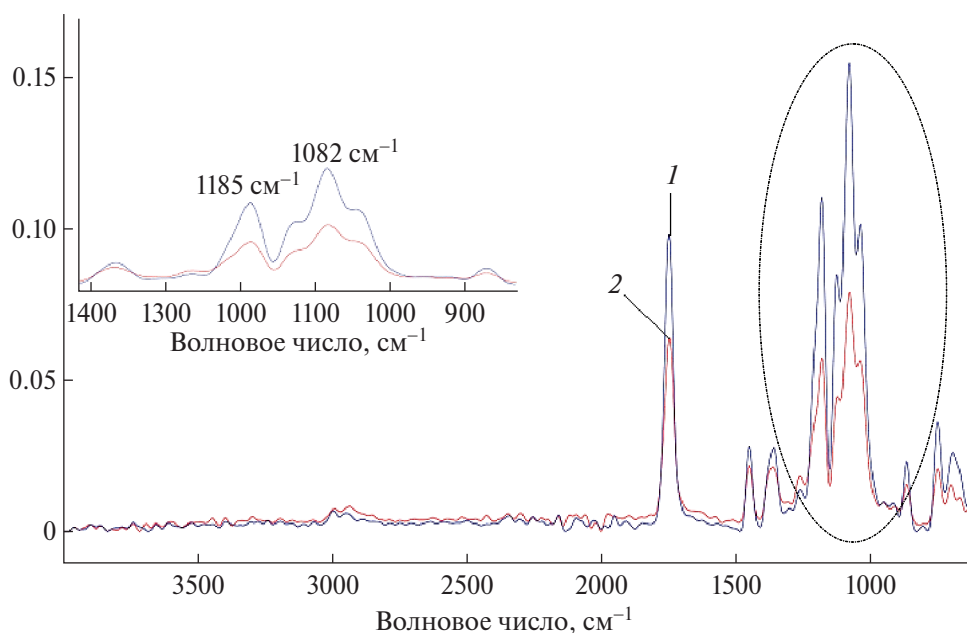


Рис. 4. ИК-спектры (МНПВО) образца 85ПЛА/15НК до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм в течение 300 ч.

$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ в макромолекуле каучука. Происходит уменьшение интенсивности этой полосы в спектрах ПЛА/НК, что подтверждает деградацию ПЛА и натурального каучука. Также на ИК-спектрах в композициях с каучуком заметно увеличение интенсивности полос в области $3560\text{--}3050\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о накоплении гидроксильных групп, образовавшихся в процессе окисления полиизопрена.

При УФ-воздействии как с $\lambda = 254$ нм, так и с $\lambda = 365$ нм на композиции ПЛА/НК отмечается уменьшение интенсивности структурно чувствительных полос (рис. 4). Полосы поглощения при $1380\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ относятся к пространственным флуктуациям --C--O-- групп. В интервале длин волн $1900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ выделяется пик при 1750 см^{-1} , который относится к группам --C=O . Уменьшение интенсивности этих полос, по-видимому, наблюдается благодаря разрушению связей при фотодеструкции.

Полосы при 755 и 870 см^{-1} , соответствующие кристаллической и аморфной фазам ПЛА, также менее интенсивны после фотодегradации. Подобный результат наблюдали и другие авторы [11, 12, 24].

Методом оптической микроскопии были получены микрофотографии исходных образцов и после воздействия на них УФ-излучения. Характер разрушения всех образцов ПЛА/НК подобен. В качестве примера на рис. 5 представлены ми-

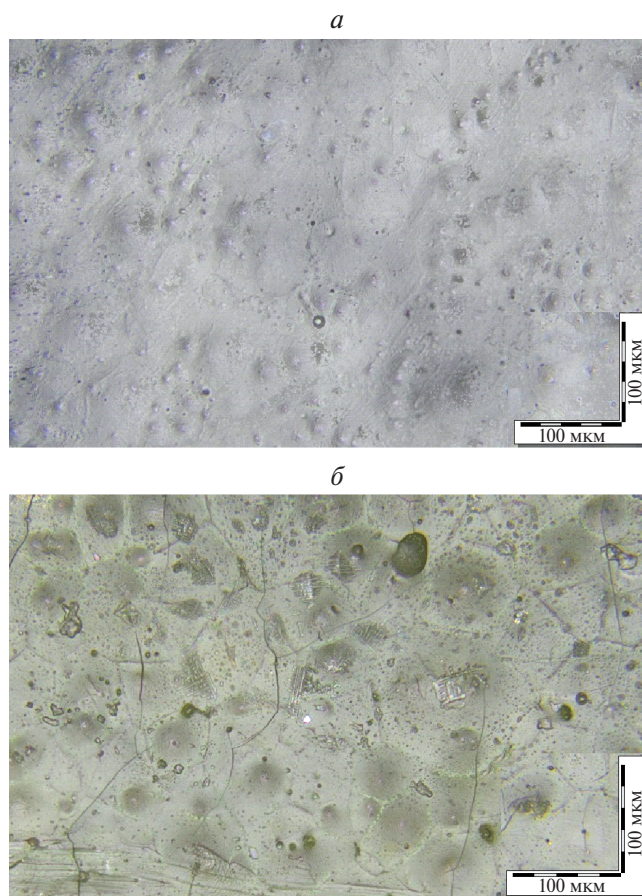


Рис. 5. Микрофотографии образца 85ПЛА/15НК до (а) и после (б) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 254$ нм в течение 100 ч.

крофотোগрафии композиции с содержанием 15 мас. % натурального каучука. Действие УФ-излучения приводит к изменению в макроструктуре образца (рис. 5б), а именно к появлению темных пятен и трещинообразованию. Такие изменения влияют на микроструктуру полимерной матрицы: снижаются физико-механические свойства, изменяются температура плавления и степень кристалличности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе была проведена комплексная оценка влияния времени воздействия как жесткого (254 нм), так и приближенного к естественному свету ультрафиолета (365 нм). В результате изучения пленочных материалов ПЛА/НК было установлено, что добавление натурального каучука не влияет на сам механизм фотодеструкции полилактида, но может сдерживать фотолиз. Установлено также, что динамика разрушения композиций может быть представлена следующим образом: УФ-излучение с длиной волны 254 и 365 нм влияет на структуру и свойства композиций — происходит разрушение кристаллической фазы матрицы ПЛА, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемых образцов. Таким образом, в зависимости от области применения и требуемых эксплуатационных характеристик, можно использовать более или менее стойкие к УФ-старению композиционные материалы ПЛА/НК.

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента РФ на государственную поддержку молодых российских ученых — кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 “Функциональные материалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и “зеленых” технологий выращивания сельскохозяйственных культур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurs-es C., Thakur V.K. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 17. P. 9304; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00553>
2. Hamad K., Kaseem M., Ayuoob M., Joo J., Deri F. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 85 P. 83; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>
3. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 6. С. 737; <https://doi.org/10.1134/S0044461819060069>
4. Тертышная Ю.В., Шибряева Л.С., Левина Н.С. // Хим. волокна. 2020. №1. С. 40; <https://doi.org/10.1007/s10692-020-10148-z>
5. Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика В. 2020. Т. 39. № 6. P. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060096>
6. Li Y., Qiu Sh., Sun J. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 428. P. 131979. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131979>
7. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Koh J.J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 30. P. 2001565; <https://doi.org/10.1002/adfm.v30.3010.1002/adfm.202001>
8. Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А. // Хим. физика В. 2017. Т. 36. № 6. P. 84; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060140>
9. Huang Y., Zhang C., Pan Y., et al. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 9. P. 943; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.018>
10. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физика В. 2022. Т. 41. № 2. P. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
11. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopin-ska-Wisniewskab J., Richert J. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2015. № 311. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.029>
12. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010173>
13. Ikada E. // J. Photopolym. Sci. Technol. 1997. V. 10. P. 265.
14. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. Is. 5. P. 1128; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.007>
15. Marek A.A., Verney V. // Eur. Polym. J. 2016. V. 81. P. 239.
16. Bao Q., Wong W., Liu S., Tao X. // Polymers. 2022. V. 14. P. 1216; <https://doi.org/10.3390/polym14061216>
17. Kaynak C., Sari B. // Appl. Clay Sci. 2016. V. 121–122. P. 86; <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.025>
18. 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>
19. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
20. Li S., McCarthy S. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4454; <https://doi.org/10.1021/ma990117b>
21. Jeon H.J., Kim M.N. // Intern. Biodeterior. Biodegrad. 2013. V. 85. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.08.013>
22. Pan F., Chen L., Jiang Y. et al. // Intern. J. Biol. Macromol. 2018. V. 119. P. 582; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.189>
23. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Geobaldo F.F. // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 2919; <https://doi.org/10.1021/bm1006773>

24. *Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 461;
<https://doi.org/10.3390/polym13030461>
25. *Moura I., Botelho G., Machado A.V.* // J. Polym. Environ. 2014. V. 22. P. 148;
<https://doi.org/10.1007/s10924-013-0614-y>
26. *Zhang C., Man C., Wang W., Jiang L., Dan Y.* // Polym. Plast. Technol. 2011. V. 50. P. 810;
<https://doi.org/10.1080/03602559.2011.551970>
27. *Yang W., Dominici F., Fortunati E., Kenny J.M., Puglia D.* // Ind. Crop. Prod. 2015. V. 77. P. 833;
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.057>

DYNAMICS OF DEGRADATION OF POLYLACTIDE-NATURAL RUBBER COMPOSITIONS UNDER THE INFLUENCE OF UV-IRRADIATION

M. V. Podzorova^{1, 2*}, Yu. V. Tertyshnaya^{1, 2}

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, 119334, 4 Kosygina str., Moscow*

²*Plekhanov Russian University of Economics, 117997, 36 Stremyanny per., Moscow*

*E-mail: mariapdz@mail.ru

The effect of ultraviolet radiation of various wavelengths (254 nm and 365 nm) on compositions based on polylactide with the addition of natural rubber was studied. It was found that the effect of the wavelength of 254 nm on the studied samples is much more active than 365 nm, which is characterized by a decrease in the melting temperature and the degree of crystallinity of polylactide in the compositions, as well as a deterioration in physical and mechanical properties. The IR spectroscopy method confirms the photodegradation process by changing the intensities of structurally sensitive polylactide and natural rubber bands.

Keywords: polylactide, natural rubber, photodegradation, melting point, IR spectra.

REFERENCES

1. Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurs-es C., Thakur V.K. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 17. P. 9304; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00553>
2. Hamad K., Kaseem M., Ayyoob M., Joo J., Deri F. // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 85 P. 83; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>
3. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92(6). P. 767; <https://doi.org/10.1134/S1070427219060065>
4. Tertyshnaya Yu.V., Shibryaeva L.S., Levina N.S. // *Fibre Chem.* 2019. V. 52(1). P. 43; <https://doi.org/10.1007/s10692-020-10148-z>
5. Popov A.A., Zykova A.K., Mastalygina E.E. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14(3). P. 533; <https://doi.org/10.1134/S1990793120030239>
6. Li Y., Qiu Sh., Sun J. et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 428. P. 131979; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131979>
7. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Koh J.J. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 30. P. 2001565; <https://doi.org/10.1002/adfm.v30.3010.1002/adfm.202001>
8. Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Popov A.A. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 11. P. 531; <https://doi.org/10.1134/S1990793117030241>
9. Huang Y., Zhang C., Pan Y., et al. // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 9. P. 943; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.018>
10. Tertyshnaya Y.V., Khvatov A.V., Popov A.A. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16(1). P. 162; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010304>
11. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopin-ska-Wisniewskab J., Richert J. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2015. № 311. P. 144; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.029>
12. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. P. 167; <https://doi.org/10.1134/S1990793120010170>
13. Ikada E. // *J. Photopolym. Sci. Technol.* 1997. V. 10. P. 265.
14. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. Is. 5. P. 1128; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.007>
15. Marek A.A., Verney V. // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 81. P. 239.
16. Bao Q., Wong W., Liu S., Tao X. // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 1216; <https://doi.org/10.3390/polym14061216>
17. Kaynak C., Sari B. // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 121–122. P. 86; <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.025>
18. 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>
19. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
20. Li S., McCarthy S. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 4454; <https://doi.org/10.1021/ma990117b>
21. Jeon H.J., Kim M.N. // *Intern. Biodeterior. Biodegrad.* 2013. V. 85. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.08.013>
22. Pan F., Chen L., Jiang Y. et al. // *Intern. J. Biol. acromol.* 2018. V. 119. P. 582; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.189>
23. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Geobaldo F.F. // *Biomacromolecules.* 2010. V. 11. P. 2919; <https://doi.org/10.1021/bm1006773>
24. Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M. // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 461; <https://doi.org/10.3390/polym13030461>
25. Moura I., Botelho G., Machado A.V. // *J. Polym. Environ.* 2014. V. 22. P. 148; <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0614-y>
26. Zhang C., Man C., Wang W., Jiang L., Dan Y. // *Polym. Plast. Technol.* 2011. V. 50. P. 810; <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.551970>
27. Yang W., Dominici F., Fortunati E., Kenny J.M., Puglia D. // *Ind. Crop. Prod.* 2015. V. 77. P. 833; <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.057>