

Сравнительный анализ рыночных образцов компостируемых термопластичных пленок Comparative analysis of market samples of compostable thermoplastic films

Л.Н. СТУДЕНИКИНА, А.В. ПРОТАСОВ, А.А. МЕЛЬНИКОВ, Ю.М. НЕЧЁСОВА, Н.Ю. САННИКОВА

L.N. STUDENIKINA, A.V. PROTASOV, A.A. MELNIKOV, YU.M. NECHESOVA, N.Y. SANNIKOVA

ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Lubov-churkina@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования трех рыночных образцов термопластичных пленок на основе различных полимеров (по данным предприятий-производителей): полимолочной кислоты (ПМК, ТУ), термопластичного крахмала (ТПК) и поливинилового спирта (ПВС). Исходные образцы представляли собой упаковочные пакеты толщиной 30 ± 5 мкм с маркировкой «компостируемый материал». Проведено ИК-спектрометрическое исследование образцов, подтверждающее заявленный состав. Деструктивные процессы в полимерных матрицах до и после биотических (естественный биоценоз почвы) и абиотических воздействий (влаги, повышенная и пониженная температура воздуха, ультрафиолетовое излучение) оценивали через прочностные показатели. Установлено, что ни один из исследуемых образцов в естественных почвенных условиях за 6 месяцев экспозиции не подвергся полному биораспаду. Также установлено, что материалы с маркировкой «компостируемые» по-разному реагируют на внешние факторы, что необходимо учитывать при их практическом применении. В частности, пленки на основе ПМК стабильны в водной среде, нечувствительны к нагреву и УФ-излучению; пленки на основе ПВС, напротив, имеют слишком низкую влагостойкость, но более устойчивы к УФ-излучению и нагреву. Материалы на основе крахмала могут обладать устойчивостью к биотическим и абиотическим факторам среды. Результаты указывают на необходимость учета условий эксплуатации и утилизации при выборе «компостируемых» материалов.

Ключевые слова: компостируемый пластик, термопластичные пленки, поливиниловый спирт, полилактид, термопластичный крахмал, устойчивость к биотическим и абиотическим факторам среды

The paper presents the results of a study of three market samples of thermoplastic films based on various polymers (according to manufacturing enterprises): polylactic acid (PLA), thermoplastic starch (TPS) and polyvinyl alcohol (PVA). The initial samples were packaging bags with a thickness of 30 ± 5 microns, labeled "compostable material". An IR spectrometric study of the samples was carried out, confirming the claimed composition. Destructive processes in polymer matrices before and after biotic (natural soil biocenosis) and abiotic influences (moisture, high and low air temperature, ultraviolet radiation) were assessed using strength indicators. It was found that none of the studied samples in natural soil conditions underwent complete biodegradation during the 6 months of exposure. It has also been found that materials labeled "compostable" react differently to external factors, which must be taken into account in their practical application. In particular, PLA-based films are stable in aqueous environments and insensitive to heat and UV radiation; PVA-based films, on the contrary, have too low moisture resistance but are more resistant to UV radiation and heat. Starch-based materials, despite their name, may be resistant to biotic and abiotic environmental factors. The results indicate the need to take into account the operating and disposal conditions when choosing "compostable" materials.

Keywords: compostable plastics, thermoplastic films, polyvinyl alcohol, polylactide, thermoplastic starch, resistance to biotic and abiotic environmental factors

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-67-71

Введение

В последние годы рынок компостируемой пластиковой упаковки демонстрирует значительный рост и, как ожидается, будет продолжать расширяться [1]. Основная доля производства компостируемых пленок в настоящее время приходится на такие полимеры как PLA (polylactic acid, полимолочная кислота, ПМК), PHBH (polyhydroxybutyrate, полигидроксibuтират), PBS (polybutylene succinate, полибутилена сукцинат, ПБС), PBAT (polybutylene adipate terephthalate, полибутилена адипата терефталат, ПБАТ). Эти полимеры демонстрируют хорошие потребительские свойства (прозрачность, прочность, влаго- и термостойкость и пр.), поэтому они находят широкое применение на практике. Значительную долю рынка занимают также компостируемые материалы на основе термопластичного крахмала (для производства пленок крахмал обычно подвергают компаундированию с полимерами, обеспечивающими эластичность материала) и материалы на основе поливинилового спирта (ПВС). Сырьем для получения компостируемой упаковки могут служить как возобновляемые природные биоресурсы, так и искусственно синтезированные вещества.

Компостируемая пластиковая упаковка, часто называемая био-разлагаемой, предназначена для разложения в условиях промыш-

ленного или домашнего компоста до безопасных для окружающей среды продуктов. Однако условия биодеструкции для различных видов компостирования могут существенно отличаться. ГОСТ Р 57432–2017 классифицирует условия компостирования на пресноводные аэробные, морские аэробные, анаэробные, почвенные, домашний компост, промышленный компост. Маркировка «компостируемый пластик» не дает информации о том, в каких именно условиях разлагается материал, и полимеры, разлагаемые в условиях «жесткого» промышленного компостирования, могут не разлагаться в условиях более мягкого бытового компостирования, тем более в естественных условиях окружающей среды (ОС).

Для оценки компостируемости упаковочных материалов применяют методики, описанные в стандартах ГОСТ Р ИСО 16929–2024, ASTM D533, ASTM D 6400–04, ISO 17088, EN 13432 (2000), включающие испытание исследуемых образцов в условиях аэробного термофильного промышленного компостирования сроком до 6 месяцев (следует отметить, что на стадии созревания компоста температура среды составляет не менее 60°C , а также искусственно поддерживаются оптимальные условия кислотности и влажности). Согласно указанным стандартам, основными требованиями к компостируемым пластикам являются: разложение за

6 месяцев не менее чем на 90%, безопасность для ОС продуктов деградации, а также безопасность остатков материала для процесса компостирования и полученного компоста. Критерием оценки разлагаемости материала чаще всего является его фрагментация на частицы не более 2 мм, определяемая методом ситового анализа.

Понятно, что условия промышленного компостирования существенно отличаются от условий естественного почвенного разложения (а также условий других природных экосистем). Чтобы гарантировать полную деградацию компостируемых пластиков, необходимо обеспечить их сбор и соответствующую утилизацию, что в современных условиях представляется весьма затруднительным. Между тем, в научно-технических источниках очень противоречивы данные о способности к естественной биodeградации полилактида, ПВС и других искусственно синтезированных полимеров.

ПМК – один из первых промышленно освоенных компостируемых пластиков, его разложение в условиях компостирования путем химического гидролиза изучено достаточно хорошо, однако роль микроорганизмов в разложении полилактида все еще не ясна [2]. Ряд исследований подтверждает, что микроорганизмы не усиливают разложение ПМК, и расщепление полимера происходит исключительно за счет абиотического гидролиза сложноэфирных связей в присутствии или отсутствии микроорганизмов, однако другие исследования предоставляют доказательства, свидетельствующие о существовании микробных ферментов, способных непосредственно разлагать высокомолекулярную ПМК [3]. В работе [4] было обнаружено, что в естественных почвенных условиях полилактид плохо поддается биологическому разложению.

В ряде исследований отмечаются сложности применения и почвенного разложения ПБС и ПБСА (полибутиленсукцинат-адипат), в частности, авторы [5] утверждают, что хрупкость, термическая нестабильность и недостаточная молекулярная масса ограничивают коммерческое использование ПБС, поэтому для улучшения его физико-механических свойств используют различные стратегии (сополимеризация, получение композитов и смесей), однако это может приводить к снижению эффективности биodeградации материала. В исследовании [6] отмечено, что высокая концентрация ПБСА может негативно влиять на почвенный микробиом, разные царства микроорганизмов по-разному реагируют на присутствие ПБСА.

ПВС получает все большее распространение на рынке водорастворимой упаковки и перспективен для создания на его основе биоразлагаемых материалов для различных отраслей [7]. Дискуссии о безопасности этого полимера для ОС ведутся длительное время. Считается, что ПВС – биоразлагаемый полимер, и ГОСТ Р 57432–2017 относит его к категории компостируемых пластиков, однако ряд исследователей ставит под сомнение его экобезопасность. Например, в работе [8] отмечено, что ПВС накапливается в почве и меняет ее состав, поэтому его следует считать загрязняющим веществом, нарушающим баланс экосистем. Авторы [9] утверждают, что, учитывая низкие скорости биоразложения ПВС в морских условиях, полимеры на его основе все еще требуют дальнейшего изучения. В работе [10] отмечено, что конечная биodeградация ПВС в значительной степени зависит от микробиоценоза окружающей среды, в которую он попадает, и в незагрязненных ПВС природных средах адаптированные бактерии могут отсутствовать.

Термопластичный крахмал (ТПК) является альтернативой синтетическим полимерам, однако в работе [11] отмечено, что простая пластификация не превращает крахмал в термопластичный материал, пока его не смешают с «упрочняющим» полимером, обеспечивающим эластичность материала (пленки из крахмала по причине его высокой ретроградации слишком хрупки). В качестве «упрочняющего» полимера при получении пленок ТПК могут применяться ПМК, ПВС, желатин, полигидроксibuтират и пр. [12]. Если в качестве ТПК применяются компаунды, то эффективность биodeградации материала зависит от способности каждого компонента к естественному разложению.

Исследование свойств материалов, позиционируемых как биоразлагаемые (компостируемые), а особенно – их способности к биodeградации в различных условиях ОС, с корреляцией натурных и лабораторных методов оценки биodeградации, является актуальной научно-практической задачей.

Целью работы является сравнительный анализ рыночных образцов компостируемых термопластичных пленок различного состава и оценка их поведения в естественных условиях окружающей среды.

Объекты и методы исследования

Для исследования были приобретены три вида термопластичных пленок с маркировкой «компостируемый материал», которые представляли собой упаковочные пакеты толщиной 30 ± 5 мкм. По данным предприятий-производителей, пакеты были изготовлены из следующих полимеров: образец №1 – полимолочная кислота (ПМК, производитель NatureWorks LLC, США), образец №2 – поливиниловый спирт (ПВС, производитель Invisible, Гонконг), образец №3 – термопластичный крахмал (ТУ ВУ 690663770.008-2019).

Для определения функциональных групп в составе образцов применяли ИК-Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08» (Компания «Люмэкс» г. Санкт-Петербург) с программным комплексом «СпектраЛЮМ».

Водопоглощение (набухаемость по массе) определяли весовым методом. Из исходных пленок вырезали квадраты размером 2×2 см, высушивали в термошкафу в течение 24 ч при температуре $50 \pm 3^\circ\text{C}$, после сушки образцы охлаждали в эксикаторе с осушителем и взвешивали с точностью 0,0001 г. Далее помещали образцы в стеклянный стакан с дистиллированной водой комнатной температуры (20°C) так, чтобы они были полностью покрыты водой и не соприкасались между собой и стенками стакана, и выдерживали в течение заданного времени. Затем образцы вынимали из воды, промокали фильтровальной бумагой и взвешивали (время от момента извлечения до момента взвешивания не превышало 1 мин.). Водопоглощение вычисляли в процентах к массе высушенного образца.

Деструктивные процессы в полимерных матрицах до и после биотических и абиотических воздействий оценивали через прочностные показатели, которые определяли по ГОСТ 14236-81 с использованием разрывной машины РМ-50 (изготовитель ООО «МАШПЛАСТ») при скорости растяжения 100 мм/мин. Образцы пленки 100×10 мм вырезали в продольном и поперечном направлениях пленочного полотна. Обработку данных осуществляли с применением программного обеспечения StretchTest.

Влияние абиотических факторов на прочностные показатели материалов оценивали после 50 ч непрерывного воздействия:

- 1) ультрафиолетового излучения (мощность 15 Вт, $\lambda = 254$ нм),
- 2) повышенной температуры воздуха ($t = 60^\circ\text{C}$),
- 3) отрицательной температуры воздуха ($t = \text{минус } 20^\circ\text{C}$),
- 4) водной среды ($t = 20^\circ\text{C}$).

Поведение материалов в естественных условиях окружающей среды оценивали стандартным почвенным тестом: из пакетов вырезали квадраты 10×10 см, которые подвергали экспозиции в полевых условиях в почве (чернозем типичный) на глубине от 15 до 20 см в теплый период года с периодическим увлажнением грунта. Через 6 месяцев проводили изъятие образцов, их визуальную оценку и определение прочности, если образец материала сохранял целостность.

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены ИК-спектрограммы исследуемых образцов в области $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. Для образца №1 (рис. 1а) отмечены характерные пики в областях $2800\text{--}3000$, $1700\text{--}1800$, $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, а также близкорасположенные пики в областях $1000\text{--}1300$ и $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (характерные для связей C–C, C–H, C–H₂, C–O, C=O), что соотносится с известными данными о строении полилактида и результатами его ИК-спектрометрических исследований [13]. На спектре образца №2 (рис. 1б) отмечены пики в областях $2800\text{--}3000$, $3200\text{--}3600$, $1400\text{--}1450$, $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, а также расположенные близко пики в области $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, что соответствует наличию связей C–C, C–H, –OH, C–O, C=O, C–H₂, C–H₃ и соответствует строению поливинилового спирта с остаточными ацетатными группами [14]. Образец №3 (рис. 1в) показал пики связей в областях $2800\text{--}3000$, $3200\text{--}3600$, $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, а также расположенные близко пики в области $700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, что говорит о наличии –OH, C–O, C=O связей в углеродной цепочке, а пик в области 1750 см^{-1} , вероятнее всего, свидетельствует о наличии в

составе материала алифатических сложных эфиров (это может быть связано с химической модификацией крахмала либо его компандированием с полиэфиром, например, ПМК).

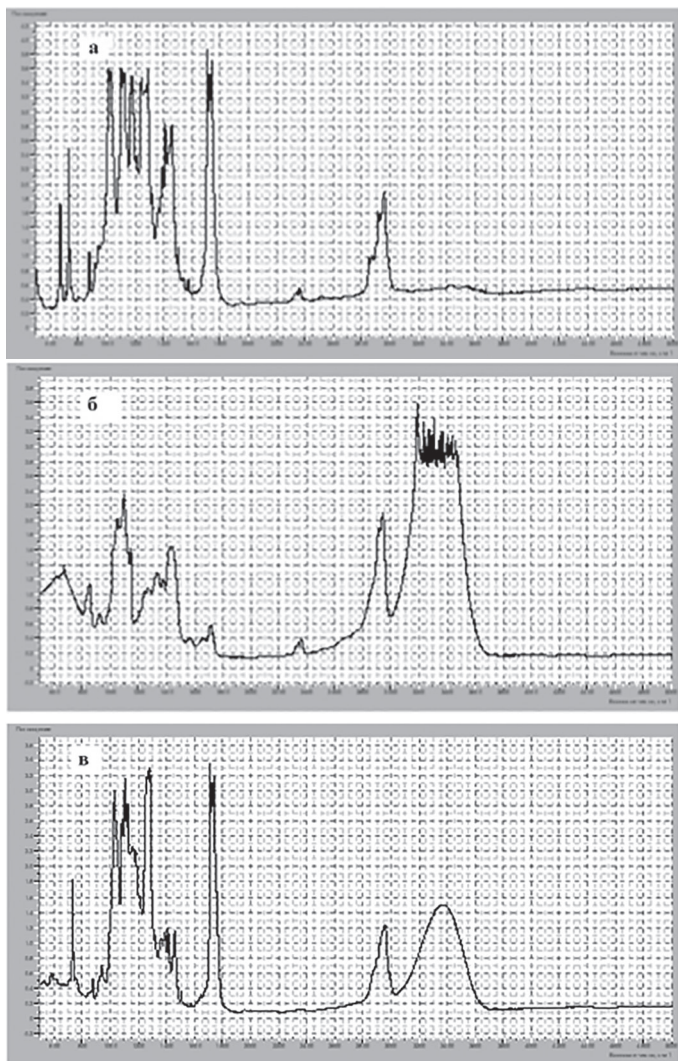


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов: а – образец №1, б – образец №2, в – образец №3.

Скорость биодеструкции компостируемых пленок зачастую определяется их способностью к сорбции воды и интенсивностью водопоглощения, т.к. необходимым условием жизнедеятельности микроорганизмов является водная среда. Проникновение водных растворов в массу или как минимум в поверхностные слои изделия, подвергающегося биодegradации, является необходимой стадией, хотя даже высокие значения способности материала к сорбции воды и диффузии водяного пара не гарантируют эффективности его биоразложения, поскольку многие набухающие полимеры являются биостойкими [15].

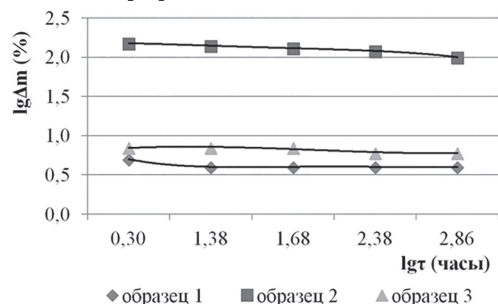


Рис. 2. Набухание (по массе) образцов №1, №2 и №3 в воде при $t = 20^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены зависимости набухаемости исследуемых пленок в воде ($t = 20^\circ\text{C}$) по изменению массы образца в течение одного месяца экспозиции. Установлено, что для образцов №1 и №3 набухание в воде составляет 4% и 7% соответственно, при этом показатель стабилен в течение всего времени экспозиции. Гидролитической деструкции, сопровождающейся снижением массы образца при длительном вымачивании, не наблюдали. Для

образца на основе ПВС набухаемость по массе достигает максимума (150%) за несколько минут экспозиции, и далее наблюдается сорбционное равновесие с постепенным снижением массы образца, очевидно связанным с гидролитической деструкцией ПВС и вымыванием низкомолекулярных продуктов.

Известно [16], что полилактид является гидрофобным ненабухающим полимером, для которого при протекании гидролиза молекулярная масса обычно уменьшается быстрее, чем масса образца (это связано с тем, что продукты разложения с $M > 1000$ не растворяются в воде и остаются в объеме полимера). ПВС, напротив, гидрофильный набухающий полимер, но его растворимость в воде лимитируется содержанием ВА-групп либо наличием межмолекулярной «сшивки» [7]. Марки ПВС, содержащие менее 10 масс.% ВА-групп, либо «сшитый» ПВС, не способны растворяться в воде при температуре 20°C и, следовательно, в реальных объектах окружающей среды.

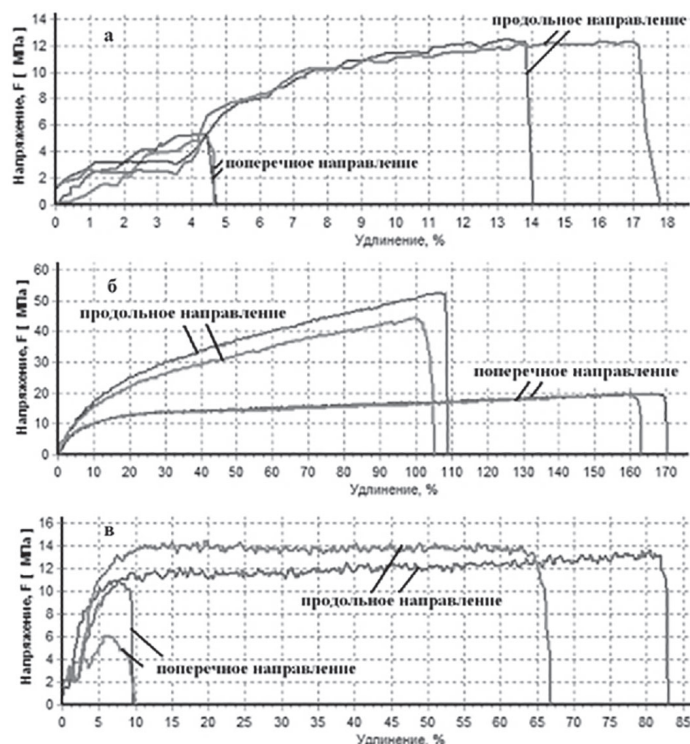


Рис. 3. Анизотропия прочностных показателей исследуемых образцов: а) образец №1, б) образец №2, в) образец №3.

На сегодняшний день одним из наиболее часто применяемых способов оценки деструкции материалов является оценка их прочностных показателей до и после внешних воздействий. Следует учитывать, что различная кратность вытяжки пленки при формировании полотна (например, раздуве рукава) по продольному и поперечному направлению формования (технологическая анизотропия) приводит к анизотропии прочностных свойств пленок [17]. Она проявляется в различном поведении пленок при испытаниях на растяжение в продольном и поперечном направлениях полотна, что отчетливо видно на рис. 3 (для демонстрации сходимости результатов на каждой диаграмме представлены зависимости для двух параллельных испытаний одного и того же материала).

Определение параметров прочности (σ_r – напряжение при разрыве, МПа, и ε_r – относительное удлинение при разрыве, %) проводили по двум направлениям формования полотна: продольному (σ_{r1} и ε_{r1}) и поперечному (σ_{r2} и ε_{r2}). Т.к. технологические параметры получения пленок (кратность раздува, кратность вытяжки) неизвестны, делать выводы об их влиянии на исследуемые параметры не представляется возможным. Отношение (σ_{r1}/σ_{r2}) для образцов №1, №2 и №3 составило соответственно 2,4, 2,5, 1,6, а отношение $\varepsilon_{r1}/\varepsilon_{r2}$ для образцов №1, №2 и №3 составило соответственно 3,6, 0,6 и 7,5.

Интересно отметить, что у образцов №1 и №3 весьма схожи диаграммы растяжения. В совокупности с данными ИК-спектроскопии и комплексной оценкой свойств материалов резонно предположить, что образец №3 может являться компандом ПМК и крахмала. Повышение прочности образца №3 в сравнении с образцом №1

Таблица 1. Прочностные показатели исследуемых образцов до и после внешних воздействий.

Параметр	Фактор внешнего воздействия*	Значение для образца **		
		№1	№2	№3
Прочность при разрыве, МПа	Исходный образец ¹	12	20	14
	Воздействие воды ²	11	–	12
	Воздействие повышенной температуры ³	7	26	11
	Воздействие отрицательной температуры ⁴	12	18	13
	Воздействие ультрафиолетового излучения ⁵	8	24	12
	Воздействие почвенного биоценоза ⁶	–	5	4
Относительное удлинение при разрыве, %	Исходный образец ¹	25	150	50
	Воздействие воды ²	23	–	55
	Воздействие повышенной температуры ³	20	90	40
	Воздействие отрицательной температуры ⁴	25	140	50
	Воздействие ультрафиолетового излучения ⁵	22	120	30
	Воздействие почвенного биоценоза ⁶	–	5	10

* Примечание:

1 – рыночный образец упаковочной пленки, кондиционированной на воздухе в течение 24 часов при н.у.;

2 – образец, подвергнутый экспозиции в воде при температуре 20°C в течение 50 ч;

3 – образец, подвергнутый термостатированию в среде воздуха в сухом состоянии при $t = 60^\circ\text{C}$ в течение 50 ч;

4 – образец, подвергнутый заморозке при температуре минус 20°C в течение 50 ч;

5 – образец, подвергнутый УФ-облучению при н.у. в течение 50 ч;

6 – образец, подвергнутый экспозиции в почве в естественных условиях в течение 6 мес.;

** прочерк в таблице означает, что состояние образца не позволяет провести испытание (образец рвется в руках /слишком хрупко/ слишком малы фрагменты для исследования).

в этом случае может объясняться влиянием тонкодисперсного наполнителя, совместимого с матрицей, либо наличием дополнительных технологических добавок, либо многослойностью пленки.

В таблице 1 представлены показатели прочности при разрыве исследуемых пленок: исходных и подвергнутых абиотическим воздействиям влаги, повышенной и отрицательной температуры воздуха, УФ-облучению, а также биотическому воздействию почвенного биоценоза.

Из таблицы 1 видно, что водная среда и отрицательная температура не оказывают существенного воздействия на образец №1, при этом УФ-излучение и повышенная температура значительно снижают его прочностные показатели (на 33% и 42% соответственно), вероятно, за счет фото- и термоокислительной деструкции сложноэфирных связей ПМК. Известно, что УФ-излучение значительно снижает степень кристалличности ПМК, в исследованиях [18, 19] установлено, что уже после 10 часов УФ-облучения, прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве заметно снижаются; а после 25 часов воздействия происходит охрупчивание. ПВС более устойчив к УФ-излучению благодаря способности гидроксильных групп к рекомбинации. Известно, что воздействие ультрафиолетового излучения приводит к дегидратации с последующей деструкцией макромолекул ПВС, которая вызывает образование первичных радикалов с последующим протеканием цепных радикальных процессов, но в то же время возникновение радикалов может приводить к образованию поперечных связей между макромолекулами [19]. Из данных табл. 1 видно, что прочность образца №2 после воздействия УФ-облучения возросла на 20%, при этом удлинение снизилось также на 20%, что может свидетельствовать о межмолекулярной сшивке. Также отмечено, что прочность образца №2 увеличилась на 30%, а удлинение снизилось на 40% после воздействия повышенной температуры. Это, вероятно, связано с удалением остаточной влаги из материала, которая является для ПВС пластификатором. При погружении в воду с $t = 20^\circ\text{C}$ образец №2 теряет свою форму и прочностные показатели, однако полной деструкции не наблюдается, материал переходит в устойчивое гелеобразное состояние. Отрицательная температура не оказывает существенного влияния на образец №2. Образец №3 демонстрирует наибольшую стойкость ко всем исследуемым абиотическим факторам, и некоторую схожесть с поведением образца №1. Если допустить, что образец ТПК является компаундом ПМК и крахмала, то можно предположить, что крахмал повышает стойкость материала на основе ПМК к УФ-излучению и повышенной температуре. Следует учитывать, что устойчивость рыночных образцов пленки к воздей-

ствию УФ-излучения зависит от наличия в составе добавок-светостабилизаторов, поэтому оценка УФ-воздействия на деструкцию исследуемых образцов затруднительна.

На рис. 4 показаны образцы на момент начала (а) и окончания (б) почвенного теста, длительность 6 мес. в теплый период года (с апреля по октябрь 2024 г.). Визуальная оценка выявила для образца №1 значительную фрагментацию и потерю около половины площади образца материала; для образца №2 – сохранение целостности формы, но при этом изменение его структуры (наличие сквозных пор размером от 10 до 100 мкм по всей площади образца на расстоянии 5–10 мм друг от друга, что, видимо, связано с неравномерной гидро-биодеструкцией аморфных и кристаллических областей полимера и согласуется с данными исследования [20]; для образца №3 – сохранение формы и структуры материала, наличие некоторых дефектов, связанных с изъятием образца из почвы. Однако значительное снижение прочностных показателей образцов №2 и №3 (табл. 1) говорит о медленно протекающих деструктивных процессах.

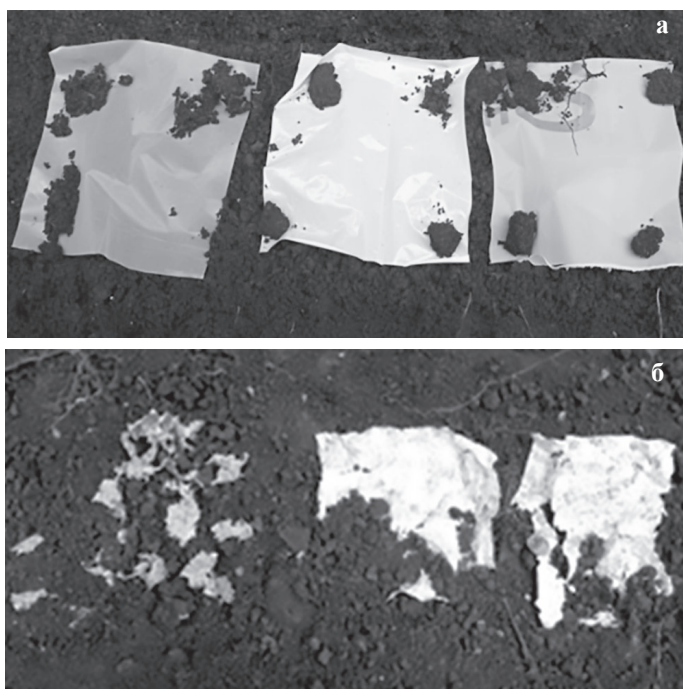


Рис. 4. Образцы на момент начала (а) и окончания (б) почвенного теста, слева направо: образец №1, образец №2, образец №3.

Заключение

Таким образом, ни один из исследуемых образцов в естественных почвенных условиях за 6 месяцев экспозиции не подвергся полному биораспаду, что согласуется с литературными данными о несоответствии поведения ПМК, ПВС, ТПК в условиях промышленного компостирования и в реальных условиях ОС. Также установлено, что материалы с маркировкой «компостируемые» по-разному реагируют на внешние факторы, это необходимо учитывать при их практическом применении. В частности, пленки на основе ПМК стабильны в водной среде, но чувствительны к нагреву и УФ-излучению; пленки на основе ПВС, напротив, имеют слишком низкую влагостойкость, но более устойчивы к УФ-излучению и нагреву. Материалы на основе крахмала, несмотря на отнесение по ГОСТ Р 57432-2017 к биоразлагаемым, могут обладать устойчивостью к биотическим и абиотическим факторам среды. Результаты указывают на необходимость учета условий эксплуатации и утилизации при выборе «компостируемых» материалов.

Литература

1. Taneepanichskul N., Hailes H. C., Miodownik M. Automatic identification and classification of compostable and biodegradable plastics using hyperspectral imaging // *Front. in Sustainability*. 4:11259542023. DOI: 10.3389/frsus.2023.1125954.
2. Karamanlioglu M., Robson G.D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98. P. 2063–2071. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2013.07.004.
3. Sangwan P., Wu D.Y. New Insights into Polylactide Biodegradation from Molecular Ecological Techniques // *Macromolecular Bioscience*. 2008. Vol. 8. P. 289–366. DOI: 10.1002/mabi.200700317.
4. Ertiletskaya N., Sukhanova A., Prokopchuk Yu. [et al.] Investigation of Biodegradation of Polylactide Product Samples under Various Temperature and Soil Conditions // *BIO Web of Conferences*. 2023. Vol. 67. Art. 03016. DOI: 10.1051/bioconf/20236703016.
5. Tang Y., Bian X., Zhang X. [et al.] Bio-based poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blends with enhanced toughness: a reactive compatibilization strategy // *Polymer Chemistry*. 2022. Vol. 13, Iss. 17. P. 2489–2501. DOI: 10.1039/D2PY00204C.
6. Tanunchai B., Juncheed K., Wahdan S.F.M. [et al.] Analysis of microbial communities in soil-poly(butylene succinate) systems using high-resolution molecular methods // *Science of The Total Environment*. 2023. Vol. 856, Part 2. Art. 159213. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159213.
7. Студеникина Л.Н. Сорбция водяного пара композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, №4. С. 512–519. DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12407.
8. Julinová M., Vaňharová L., Jurča M. Water-soluble Polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues: A brief review // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 228. P. 213–222. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010.
9. Alonso-López O., López-Ibáñez S., Beiras R. Assessment of Toxicity and Biodegradability of Poly(vinyl alcohol)-Based Materials in Marine Water // *Polymers (Basel)*. 2021. Vol. 13, N21. Art. 3742. DOI: 10.3390/polym13213742.
10. Chiellini E., Corti A., D'Antone S. [et al.] Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) Based Materials // *Progress in Polymer Science*. 2003. Vol. 28, N6. P. 963–1014. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1.
11. Surendren A. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives // *Green Chem*. 2022. Vol. 24. P. 8606–8636. DOI: 10.1039/D2GC02169B.
12. Студеникина Л.Н., Коленко И.В., Углова В.Е. [и др.] Технологические аспекты получения материалов на основе термопластичного крахмала // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2024. Т. 86, №2 (100). С. 284–289. DOI: 10.20914/2310-1202-2024-2-284-289.
13. D'Avila Carvalho Erbetta C., José Alves R., Magalhães Resende J. [et al.] Synthesis and Characterization of Poly(D,L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2012. Vol. 3. P. 208–225. DOI: 10.4236/jbnt.2012.32027.
14. Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М. [и др.] Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. 304 с. ISBN: 5-7245-0050-7.
15. Штильман М.И. Биодegradация полимеров // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. 2015. Т. 8, №2. С. 113–130. DOI: 10.17516/1997-1389-2015-8-2-113-130.
16. Трофимчук Е.С., Поцелеев В.В., Хавпачев М.А. [и др.] Пористые материалы на основе полилактида: получение, особенности гидролитической деструкции и области применения // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2021. Т. 63, №2. С. 190–211. DOI: 10.31857/S2308114721020102.
17. Ольхов А.А., Власов С. В., Иорданский А.Л. [и др.] Влияние анизотропии на деградацию экструзионных саморазрушающихся полимерных пленок // Пластические массы. 2015. №1–2. С. 51–55. EDN: TKLWBL.
18. Белый В.А., Кузиванов И.М., Федорова И.В. [и др.] Оценка фотопротекторного действия терпенофенолов при защите полилактида от УФ-С излучения // Теоретическая и прикладная экология. 2022. №3. С. 26–33. DOI: 10.25750/1995-4301-2022-3-026-033.
19. Некрасова Н.В., Хлебникова О.А., Ломовской В.А. [и др.] Исследование поведения водных растворов поливинилового спирта под воздействием ультрафиолетового излучения // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85, №1. С. 71–76. DOI: 10.31857/S0023291222600584.
20. Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. [и др.] Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, №1. С. 25–35. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.