

## Фотодеструкция полилактида с добавками терпеновых производных фенола и анилина

© 2024. В. А. Белый<sup>1</sup>, к. х. н., в. н. с., И. М. Кузиванов<sup>1</sup>, к. х. н., н. с.,  
И. В. Федорова<sup>1</sup>, к. х. н., н. с., О. А. Шумова<sup>1</sup>, к. х. н., н. с.,  
Е. М. Тропников<sup>2</sup>, ст. инженер-технолог, Е. И. Истомина<sup>1</sup>, к. х. н., с. н. с.,  
И. Ю. Чукичева<sup>1</sup>, д. х. н., г. н. с., А. В. Кучин<sup>1</sup>, д. х. н., зав. лабораторией,

<sup>1</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,

<sup>2</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54,  
e-mail: skeyling@yandex.ru

Статья посвящена разработке новых фотостабилизаторов полилактида – полимера, являющегося экологичной альтернативой полимерам на основе ископаемого сырья. Новые фотостабилизаторы призваны продлить срок службы изделий под воздействием ультрафиолетового излучения и сохранить эксплуатационные характеристики полимера при вторичном использовании. В данной работе в качестве фотостабилизаторов были использованы 2-изоборнилфенол и *N*-пара-ментенанилин, которые получены в результате алкилирования фенола или анилина доступным природным монотерпеном – камфеном. Облучение образцов полилактида с фотостабилизатором проводилось излучением с длиной волны 253,7 нм в течение 4 ч, эффективность действия фотостабилизатора оценивалась на основании ИК-спектрометрических данных, а также методами сканирующей электронной микроскопии и синхронного термического анализа. Введение каждого из выбранных стабилизаторов в концентрации 0,05 % по массе приводило к защите сложноэфирных связей между мономерными звеньями полимера. Однако более эффективно показал себя 2-изоборнилфенол. Анализ ИК-спектров облучённых образцов выявил снижение интенсивности поглощения полос, характерных для сложноэфирных групп, на 15% в образце с 2-изоборнилфенолом, на 46% – в образце с *N*-пара-ментенанилином и на 50% – в образце без добавки стабилизатора.

**Ключевые слова:** биопластики, фотодеструкция, полилактид, фотопротекторы.

## Photodegradation of polylactide with phenol and aniline terpene derivatives additives

© 2024. V. A. Belyy<sup>1</sup> ORCID: 0000-0001-5410-9587, I. M. Kuzivanov<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-5189-7175,  
I. V. Fedorova<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-4423-8235, O. A. Shumova<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-9467-5257,  
E. M. Tropnikov<sup>2</sup> ORCID: 0000-0002-2365-8118, E. I. Istomina<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-6729-247X,  
I. Yu. Chukicheva<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-7346-0812, A. V. Kuchin<sup>1</sup> ORCID: 0000-0003-4322-7961,

<sup>1</sup>Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS,  
48, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,

<sup>2</sup>Institute of Geology of FRC Komi SC UB RAS,  
54, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,  
e-mail: skeyling@yandex.ru

The article is devoted to the development of new photostabilizers of polylactide, a polymer that is an environmentally friendly alternative to fossil-based polymers. The new photostabilizers are designed to extend the life of products when exposed to ultraviolet radiation and maintain the performance of the polymer when recycled. Photostabilizers 2-isobornylphenol and *N*-para-mentenaniline were obtained while the available natural monoterpene camphene alkylation of phenol or aniline. Irradiation of polylactide samples with a photostabilizer was carried out by radiation with 253,7 nm wavelength for 4 h. The effectiveness of the photostabilizer was evaluated on the basis of IR spectrometric data, as well as by scanning electron microscopy and simultaneous thermal analysis. The introduction of each of the selected stabilizers at the concentration of 0.05% by weight resulted in the protection of ester bonds between the monomer units of the polymer. However, 2-isobornylphenol was more effective. The IR spectra analysis of the irradiated samples revealed a 15% decrease in the absorption intensity of the characteristic bands of the ester groups in the sample with 2-isobornyl-

phenol, 46% in the sample with *N*-para-mentenaniline, and 50% in the sample without stabilizer addition. Thus, the use of 2-isobornylphenol as a photoprotective additive will extend the service life of polylactide plastic products under exposure to aggressive UV-C radiation. The protection of polylactide from UV radiation opens up prospects for expanding the areas of application of polylactide, a polymer synthesized from renewable raw materials.

**Keywords:** bioplastics, photodegradation, polylactide, photoprotectors.

Проблема полимерных отходов приобрела глобальный характер в течение двух последних десятилетий. Исследования в этой области направлены на пути вторичной переработки полимеров, отказ от ископаемого сырья и переход на возобновляемые альтернативы, а также потенциальный вред микропластика для жизни и здоровья людей и морской фауны [1].

Полимеры достаточно часто подвергаются фото- и термоокислительной деструкции как в процессе эксплуатации, так и при формовании и вторичной переработке. Чтобы замедлить процесс окислительной деструкции, в полимерную композицию добавляют небольшие количества антиоксидантов (АОА), обычно 0,05–0,50 масс. %. В качестве АОА могут использоваться пространственно затруднённые фенолы, амины или органофосфорные соединения. Однако, учитывая многообразие сфер применения полимеров и повышение требований к безопасности и качеству материалов, возникает потребность к разработке и исследованию новых АОА, изучению их поведения в новых полимерных матрицах, а также в специфических условиях эксплуатации. К проблемам используемых АОА, требующим решения, относятся: повышение температурной стабильности АОА, повышение совместимости полимера и стабилизатора, а также снижение токсичности, что особенно значимо при использовании для упаковки продуктов питания и медицинских применений. Поэтому не снижается научный интерес к разработке новых термо- и фотостабилизаторов полимеров, способных продлить срок службы изделий и сохранить эксплуатационные характеристики полимеров при вторичном использовании [2, 3].

Среди синтетических полимеров наибольшим потенциалом к расширению масштабов и областей применения обладает полилактид (ПЛА) – алифатический полиэфир молочной кислоты, благодаря своей биосовместимости и обширной растительной сырьевой базе [4, 5]. Однако определённые свойства ПЛА требуют улучшения, в частности низкая термоокислительная стабильность и устойчивость к фотодegradации. Улучшить свойства ПЛА можно с помощью модифицирующих добавок.

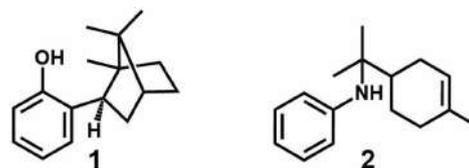
Новые тестируемые классы модифицирующих добавок для полимеров несут в своей основе объединение в одной химической структуре терпенового фрагмента и фенольного или анилинового фрагмента, в роли акцептора свободных радикалов [6–9]. Имеет теоретический и прикладной интерес сравнение реакционной способности *орто*-алкилированных фенолов с изоборнилным заместителем и *N*-пара-ментеновых производных анилина.

Цель данной работы – выяснить роль реакционного центра потенциальных фотопротекторов полилактида – *N*-пара-ментенанилина и 2-изоборнилфенола в реакциях, происходящих в полимерной матрице под действием УФ-С излучения с длиной волны 253,7 нм.

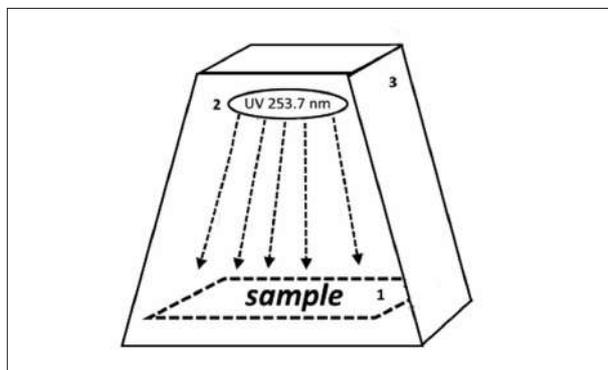
### Объекты и методы исследования

Проведено исследование влияния особенностей структуры *N*-пара-ментенанилина и 2-изоборнилфенола на активность и сравнение действия новых стабилизаторов (рис. 1) методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и синхронного термического анализа.

В исследовании был использован ПЛА Ingeo™ Biopolymer 4043D производства Naturalworks (США). В качестве фотостабилизаторов были исследованы вещества 1 и 2 (см. рис. 1), синтезированные по методам, описанным в [10–12]. Приготовление плёнок ПЛА с определённой концентрацией фотостабилизатора проводилось следующим образом: навеска полимера массой 1,3 г совместно с рассчитанной навеской фотостабилизатора растворялась в 15 мл дихлорметана, по 1 мл полученного раствора наносилось на стеклянную пластинку размерами 25,4 × 76,2 мм. Далее



**Рис. 1.** Фотостабилизаторы полилактида: 1 – 2-изоборнилфенол; 2 – *N*-пара-ментенанилин  
**Fig. 1.** Polylactide photostabilizers: 1 – 2-isobornylphenol; 2 – *N*-para-mentenaniline



**Рис. 2.** Схема установки для УФ-облучения пластика, где: 1 – пластинка с образцом; 2 – источник УФ-излучения (ртутная лампа с длиной волны 253,7 нм), 3 – корпус установки  
**Fig. 2.** Device for UV irradiation of plastic: 1 – a plate with a sample; 2 – a source of UV radiation (a mercury lamp with 253.7 nm wavelength), 3 – a case of the device

образец подвергался сушке при 60 °С в течение 2 ч. Методика апробирована при массовой концентрации 0,05% фотостабилизаторов (1 и 2) в ПЛА.

Экспериментальная установка для облучения (рис. 2) представляла собой металлическую камеру с источником излучения внутри – кварцевой лампой 253,7 нм мощностью 25 Вт, температура в камере 29 °С. Расстояние между облучаемым образцом и источником излучения составляло 40 мм. Пластины с образцами ПЛА помещали в экспериментальную установку облучения на соответствующее время – 4 ч.

Инфракрасную Фурье-спектроскопию исходных и облучённых образцов ПЛА проводили на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu), оснащённом детектором DLATGS, чтобы анализировать изменения функциональных групп и связей, вызванными УФ-С облучением. Спектры пропускания получены в режиме диффузного отражения. Спектры регистрировали в диапазоне 4000–700 см<sup>-1</sup> при разрешении 4 см<sup>-1</sup>, количество сканирований устанавливали равным 20. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Shimadzu. Спектры были интегрированы количественно в Origin 6.1.

ЯМР <sup>1</sup>H спектры образцов до и после облучения регистрировали на ЯМР спектрометре Spinsolve 60 HF Ultra (Magritek) при 25 °С в 5-мм пробирках. Растворитель – дейтерированный хлороформ. Обработка спектров проводилась в программе Spinsolve 1.19.2.

Для изучения морфологии облучённых образцов полимера использовали метод сканирующей электронной микроскопии

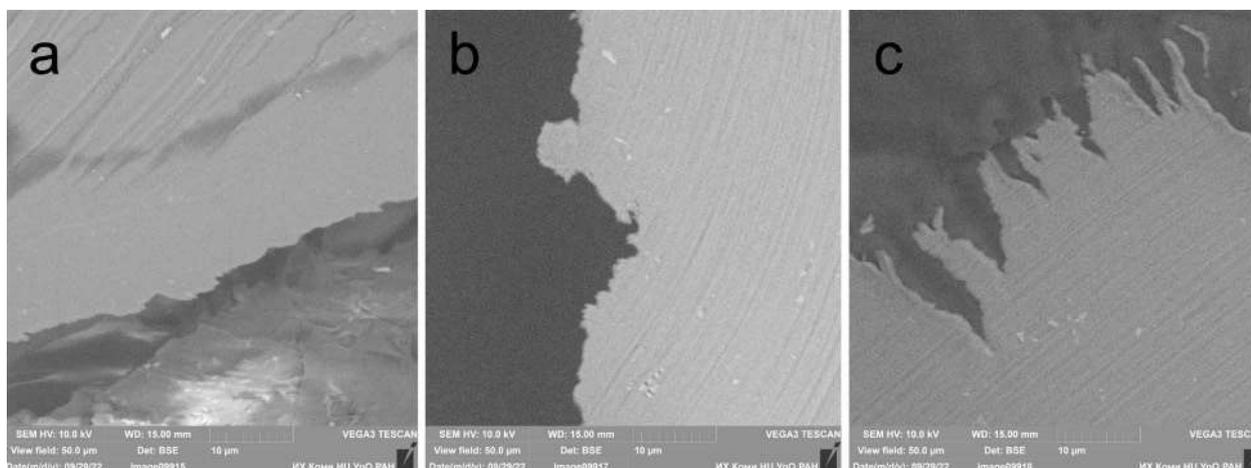
на микроскопе Vega3 SBU (TESCAN). Использовались следующие условия: режим упругого рассеяния электронов, ускоряющее напряжение 10 кВ.

Изучение термических свойств образцов полимера проведено методом синхронного термического анализа (ТГ-ДСК) на приборе METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+. Измерения осуществлены в динамическом режиме в интервале температур 25–600 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин в платиновых тиглях на воздухе. Ошибка измерений составила ±1%.

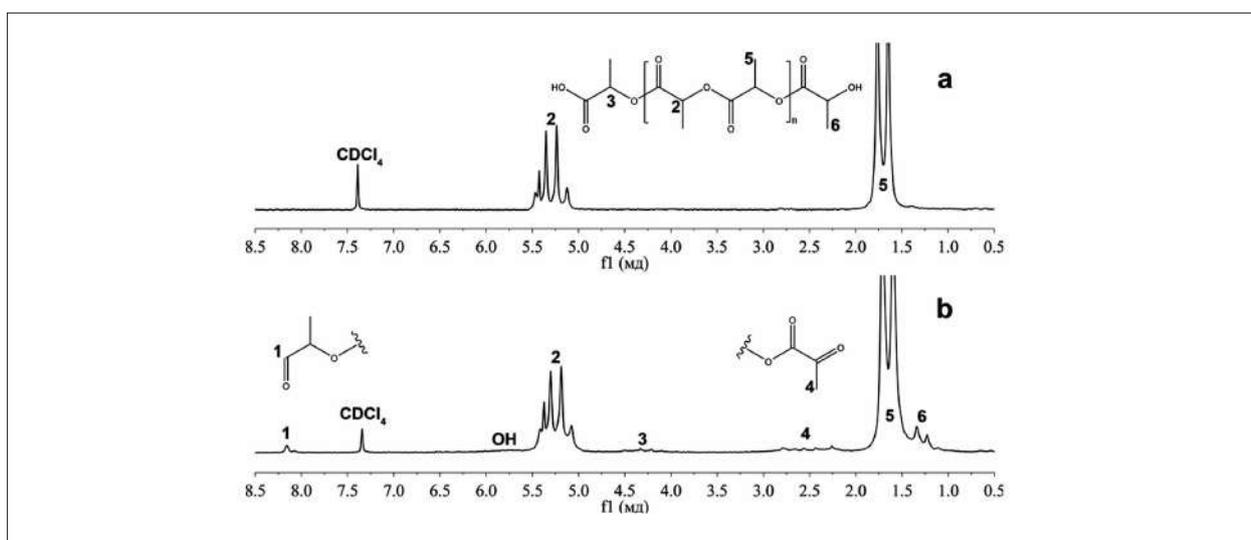
## Результаты и обсуждение

Полилактид является полимером, чрезвычайно чувствительным к действию УФ-излучения, которое значительно снижает механические свойства упаковочных и медицинских материалов из ПЛА [13]. Воздействие излучения в УФ-С диапазоне спектра на исследуемые плёнки ПЛА без добавок и с добавками стабилизаторов в течение четырёх часов приводило к существенному повышению хрупкости материала. На рисунке 3 изображены микрофотографии плёнок. Плёнка до облучения обладает эластичностью, прочностью и гладкой поверхностью. Однако после облучения рассыпается на фрагменты даже при лёгком механическом воздействии (рис. 3а). По своему характеру трещины линейные, с ровными краями, что свидетельствует о потере эластичности полимером. Плёнка с добавкой 2-изоборнилфенола сохраняла эластичность, края исследуемого фрагмента плёнки были неровные, что проявляет совершенно иной характер разрушений при механическом воздействии. Аналогичный характер разрушения наблюдается на плёнке ПЛА с добавкой 0,05 % масс. *N*-пара-ментенанилина (рис. 3с) после 4-х часового облучения.

Химическая структура полимера также претерпела существенные изменения. На рисунке 4 представлены ЯМР <sup>1</sup>H спектры исходного (рис. 4а) и облучённого (рис. 4б) ПЛА. Можно отметить, что помимо основных сигналов полимерной структуры, на спектре облучённого ПЛА (рис. 4б) отчетливо проявились сигналы концевых метильных групп ПЛА в областях химических сдвигов 1,3 м. д. и 2,5 м. д. Сигналы, указывающие на появление новых концевых карбоксильных и альдегидных групп, находятся при 4,2–4,3 м. д. и 8,2 м. д., соответственно. Появление этих сигналов на ЯМР <sup>1</sup>H спектре вызвано разрывом сложноэфирных связей в полимерной цепи и



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности плёнок из ПЛА после 4 ч облучения ультрафиолетом: а – без добавки АОА; б – с добавкой 0,05% масс. 2-изоборнилфенола; с – с добавкой 0,05% масс. *N*-пара-ментенанилина / **Fig. 3.** Microphotographs of polylactide films surface after 4 h of UV irradiation: a – without additives; b – with 0.05% wt. 2-isobornylphenol addition; c – with 0.05% wt. *N*-para-mentenaniline addition



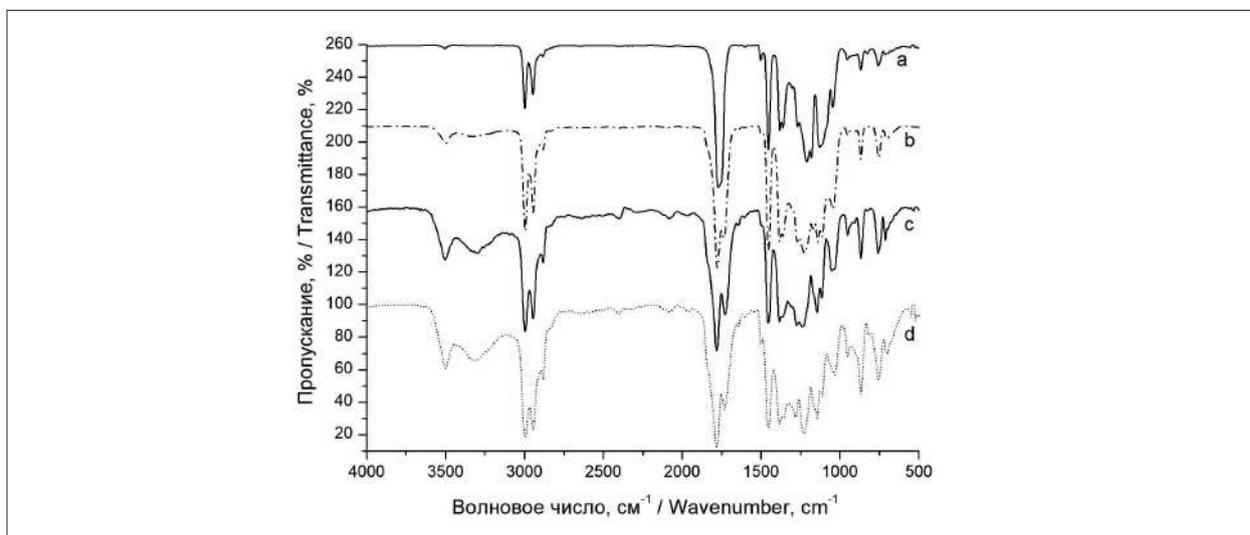
**Рис. 4.** ЯМР <sup>1</sup>H спектры исходного (а) и облучённого (б) ПЛА / **Fig. 4.** <sup>1</sup>H NMR spectra of original (a) and irradiated (b) polylactide

косвенно свидетельствует о снижении молекулярной массы полимера после облучения.

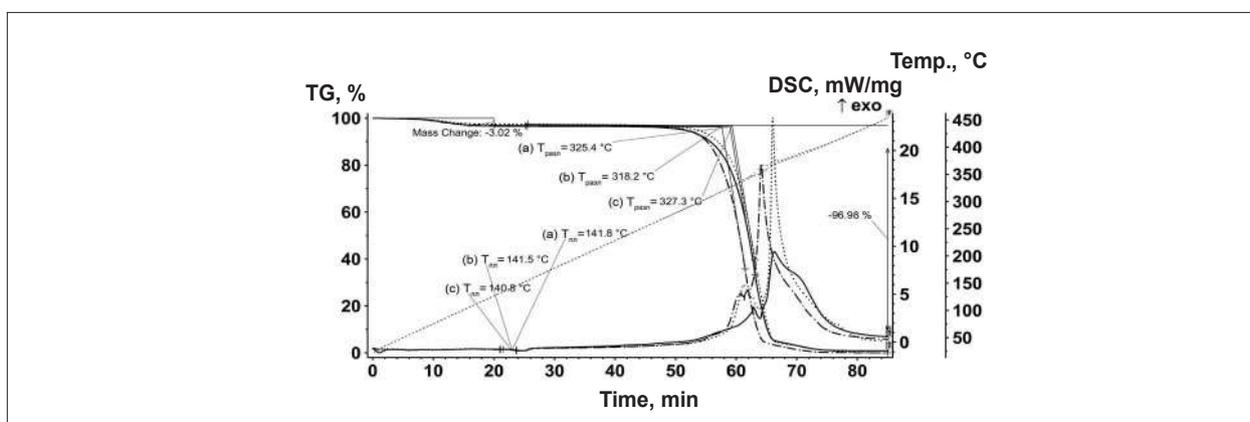
Введение в структуру полимера 0,05% масс. добавок, защищающих от фотодеструкции, прежде всего защищало сложноэфирные связи между мономерными звеньями. Диапазон поглощения эфирных связей на ИК-спектрах ПЛА (рис. 5), 1200–1000 см<sup>-1</sup>, после четырёх часов облучения демонстрировал снижение относительной интенсивности поглощения с 0,27 до 0,12, то есть более чем на 50%. Но в образце с добавкой 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола относительная интенсивность поглощения в этой области снизилась лишь на 15% (до 0,23). При использовании *N*-пара-ментенанилина в такой же концентрации относительная интенсивность поглощения в этой области снизилась на 46% (до 0,12).

Концевые гидроксильные группы исходного полимера до начала облучения демонстрировали сравнительно небольшой пик поглощения при 3500 см<sup>-1</sup>. На всех спектрах облучённых образцов отмечен прирост этого пика поглощения. При этом прирост поглощения в области ИК-спектра 3600–3100 см<sup>-1</sup> при применении в качестве фотопротектора 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола заметно меньше.

С прикладной точки зрения, 2-изоборнилфенол относится к УФ-стабилизаторам полимеров класса стерически затруднённых фенолов, а *N*-пара-ментенанилин – это светостабилизатор на основе сложнозамещённых аминов. Известно, что на первой стадии стабилизации атом водорода фенольной группы стерически затруднённых фенолов переходит к радикальным частицам, возникающим



**Рис. 5.** ИК-спектры образцов ПЛА: а – исходный ПЛА без АОО; б – ПЛА с 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола после 4 ч облучения; с – ПЛА с 0,05 масс. % *N*-пара-ментенанилина после 4 ч облучения; д – ПЛА без АОО после 4 ч облучения  
**Fig. 5.** FTIR spectra of poly lactide samples: a – original poly lactide; b – poly lactide with 0.05% wt. 2-isobornylphenol after 4 h of irradiation; c – poly lactide with 0.05% wt. *N*-para-mentenaniline after 4 h of irradiation; d – poly lactide without additives after 4 h of irradiation



**Рис. 6.** Термограммы образцов ПЛА: а – исходный ПЛА без АОО; б – ПЛА с 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола; с – ПЛА с 0,05 масс. % *N*-пара-ментенанилина  
**Fig. 6.** Thermograms of poly lactide samples: a – original poly lactide; b – poly lactide with 0.05% wt. 2-isobornylphenol; c – poly lactide with 0.05% wt. *N*-para-mentenaniline

в полимере. На втором этапе происходит отдача атома водорода в  $\alpha$ -положении, что приводит к образованию хиноидной структуры [6]. Фотостабилизирующая способность сложнозамещённых аминов основана на образовании нитроксильных радикалов под действием излучения, которые способны рекомбинировать с полимерным радикалом и тем самым прерывать деструкцию полимерной цепи [2]. Однако, как можно видеть из полученных данных о сохранности эфирных связей в макромолекулах методом ИК-спектроскопии, *N*-пара-ментенанилин сильно проигрывает по фотопротекторной способности 2-изоборнилфенолу.

Ещё одним аспектом, приоткрывающим влияние структуры на реакционную способность изучаемых соединений в матрице ПЛА,

является их термическое поведение (рис. 6). Синхронный термический анализ использовали для изучения термодеструкции ПЛА с добавками *N*-пара-ментенанилина и 2-изоборнилфенола, а также для образца ПЛА без добавок.

Температуры плавления образца без АОО (141,8 °C) и образца с 0,05% 2-изоборнилфенола (141,5 °C) практически совпадают. Добавка 0,05% *N*-пара-ментенанилина приводила к снижению температуры плавления на 1 °C до 140,8 °C. Снижение температуры плавления указывает на сильное взаимодействие низкомолекулярной добавки с макромолекулами, нарушающее сетку межмолекулярных водородных связей полимера. При температуре 325,4 °C начинается интенсивная термоокислительная деструкция ПЛА, сопро-

вождающаяся потерей массы и экзотермическим эффектом. Неожиданным результатом стал эффект добавки 0,05% 2-изоборнилфенола – температура начала термоокислительной деструкции ПЛА с 2-изоборнилфенолом снизилась до 318,2 °С. Использование в качестве добавки *N*-пара-ментенанилина, напротив, приводило к повышению термоокислительной стабильности полимера, с температурой начала потери массы, равной 327,3 °С.

Одним из предположений, объясняющих факт хорошей фотопротекторной активности 2-изоборнилфенола в совокупности с ослаблением термоокислительной защиты полимера, может быть преобладание механизма УФ-абсорбции при защите от ультрафиолета над механизмом нейтрализации свободных радикалов, описанным выше. Механизм абсорбции УФ-излучения реализуется путём преобразования энергии поглощённых фотонов посредством переноса протона между группами, вовлечёнными во внутри- и межмолекулярные водородные связи =O...HO- или =O...HN<. Обратная реакция является экзотермической, и тепло рассеивается внутри полимерной матрицы. Вопрос о влиянии данного механизма на взаимодействия *N*-пара-ментенанилина либо 2-изоборнилфенола и полимерной матрицы ПЛА требует отдельного изучения.

### Заключение

Полилактид является одним из наиболее перспективных с экологической точки зрения полимерных материалов для замены полимеров на основе ископаемого сырья. Улучшение устойчивости ПЛА к воздействию ультрафиолетового излучения было достигнуто в данной работе при введении в структуру полимера добавки 2-изоборнилфенола в концентрации 0,05% по массе. 2-изоборнилфенол и *N*-пара-ментенанилин получены путём алкилирования фенола или анилина камфеном – монотерпеном природного происхождения. Нами изучено влияние природы реакционного центра при фотопротекторном действии новых классов соединений – терпенофенолов и терпеноанилинов, содержащих изоборнильный фрагмент.

Возрастающая хрупкость полимерного материала под действием ультрафиолетового излучения – это наиболее важная проблема с прикладной точки зрения. Было выявлено, что добавка 2-изоборнилфенола предотвращает растрескивание полимерной плёнки. Анализ ИК-спектров облучённого ПЛА с добавкой 2-изоборнилфенола показал, что исследуемый

фенол противостоит деполимеризации – сохраняет эфирные связи полимера. Методом ТГ-ДСК было показано, что добавка *N*-пара-ментенанилина приводила к снижению температуры плавления, но повышению устойчивости к температурному разложению. 2-изоборнилфенол, напротив, снижал термоустойчивость ПЛА.

Проявление хорошей фотопротекторной активности 2-изоборнилфенола в совокупности с ослаблением термоокислительной защиты полимера может быть объяснено преобладанием механизма УФ-абсорбции при защите полимера от ультрафиолета над механизмом нейтрализации свободных радикалов. Таким образом, использование 2-изоборнилфенола в качестве фотопротекторной добавки позволит продлить срок службы пластиковых изделий из полилактида в условиях воздействия агрессивного УФ-С излучения.

*Исследование выполнено за счёт гранта Российской государственной академии наук № 22-23-00466, <https://rsf.ru/project/22-23-00466/>.*

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» при Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

### Литература

1. Кочуров Б.И., Блинова Э.А. Оценка экологических последствий использования полимерных изделий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 210–215. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-210-215
2. Sabaa M.W., Sanad M.A., El-Ghaffar M.A.A., Abdelwahab N.A., Sayed S.M.A., Soliman S.M.A. Synthesis, characterization, and application of polyanisidines as efficient photostabilizers for poly(vinyl chloride) films // Journal of Elastomers & Plastics. 2020. V. 52. No. 6. P. 537–547. doi: 10.1177/0095244319877668
3. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Kharajy O.S.A., Abdallah M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation // Polymers. 2021. V. 14. No. 1. Article No. 20. doi: 10.3390/polym14010020
4. Zaaba N.F., Jaafar M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation // Polymer Engineering and Science. 2020. V. 60. No. 9. P. 2061–2075. doi: 10.1002/pen.255
5. Бозарова Г.К., Хачатуров А.Е. Место биодеградируемых полимеров в общем объёме производства и использования пластиков // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 93–99. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-093-099

6. Polovinkina M.A., Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Chukicheva I.Yu., Shumova O.A., Kutchin A.V. The redox properties and antiradical activity of terpenophenols // *Doklady Chemistry*. 2019. V. 484. No. 2. P. 48–51. doi: 10.1134/S001250081902006X

7. Belyaev V.N., Shchukina O.V., Yashin A.Ya., Yashin Ya.I., Fedorova I.V., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Amperometric method for the determination of relative antioxidant activity of isobornylphenol // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. V. 68. P. 2325–2330. doi: 10.1007/s11172-019-2706-x

8. Shishkina L.N., Babkin A.Yu., Klimovich M.A., Kozlov M.V., Mazaletskaya L.I., Sheludchenko N.I., Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Kutchin A.V. A Study of the antioxidative and radioprotective properties of isobornylphenols during X-Ray irradiation at a low dose // *Biophysics*. 2019. V. 64. P. 984–990. doi: 10.1134/S0006350919060198

9. Buravlev E.V., Shchukina O.V., Shevchenko O.G., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Synthesis and radical scavenging activity of dimethylaminomethyl derivatives of 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylethyl)phenol and 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylpropyl)phenol // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. V. 53. No. 11. P. 1756–1759. doi: 10.1134/S1070428017110276

10. Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Спирихин Л.В., Борбулевич О.Я., Чураков А.В., Белоконов А.И. Алкилирование фенола камфеном в присутствии фенолята алюминия // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2003. № 1. С. 9–13.

11. Кучин А.В., Чукичева И.Ю. Способ получения орто-терпенофенолов // Патент RU 2233262. Дата публикации: 27.07.2004. Бюл. 21.

12. Шумова О.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Эффективность алюминийсодержащих катализаторов в реакции анилина с камфеном // *Техническая химия. От теории к практике: сб. тезисов VII Всероссийской конференции с международным участием посвященной 50-летию академической науки на Урале*. Пермь: Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН, 2022. С. 218.

13. Xie Z., Zhang Y., Liu L., Weng H., Mason R.P., Tang L., Nguyen K.T., Hsieh J.T., Yang J. Development of intrinsically photoluminescent and photostable polylactones // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. No. 26. P. 4491–4496. doi: 10.1002/adma.201306070

## References

1. Kochurov B.I., Blinova E.A. Assessment of ecological impacts of using polymer products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 210–215 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-210-215

2. Sabaa M.W., Sanad M.A., El-Ghaffar M.A.A., Abdelwahab N.A., Sayed S.M.A., Soliman S.M.A. Synthesis, characterization, and application of polyanisidines as efficient photostabilizers for poly(vinyl chloride) films // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2020. V. 52. No. 6. P. 537–547. doi: 10.1177/0095244319877668

3. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazraji O.S.A., Abdallah M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation // *Polymers*. 2021. V. 14. No. 1. Article No. 20. doi: 10.3390/polym14010020

4. Zaaba N.F., Jaafar M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation // *Polymer Engineering and Science*. 2020. V. 60. No. 9. P. 2061–2075. doi: 10.1002/pen.25511

5. Bozarova G.K., Khachaturov A.E. The place of biodegradable polymers in the total volume of plastics production // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-093-099

6. Polovinkina M.A., Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Chukicheva I.Yu., Shumova O.A., Kutchin A.V. The redox properties and antiradical activity of terpenophenols // *Doklady Chemistry*. 2019. V. 484. No. 2. P. 48–51. doi: 10.1134/S001250081902006X

7. Belyaev V.N., Shchukina O.V., Yashin A.Ya., Yashin Ya.I., Fedorova I.V., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Amperometric method for the determination of relative antioxidant activity of isobornylphenol // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. V. 68. P. 2325–2330. doi: 10.1007/s11172-019-2706-x

8. Shishkina L.N., Babkin A.Yu., Klimovich M.A., Kozlov M.V., Mazaletskaya L.I., Sheludchenko N.I., Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Kutchin A.V. A Study of the antioxidative and radioprotective properties of isobornylphenols during X-Ray irradiation at a low dose // *Biophysics*. 2019. V. 64. P. 984–990. doi: 10.1134/S0006350919060198

9. Buravlev E.V., Shchukina O.V., Shevchenko O.G., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Synthesis and radical scavenging activity of dimethylaminomethyl derivatives of 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylethyl)phenol and 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylpropyl)phenol // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. V. 53. No. 11. P. 1756–1759. doi: 10.1134/S1070428017110276

10. Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V., Spirikhin L.V., Borbulevich O.Ya., Churakov A.V., Belokon A.I. Alkylation of phenol with camphene in the presence of aluminum phenolate // *Khimiya i kompyuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshcheniya*. 2003. No. 1. P. 9–13 (in Russian).

11. Kuchin A.V., Chukicheva I.Yu. Method for obtaining ortho-terpenophenols // Патент RU 2233262. Date of publication: 27.07.2004. Bull. 21 (in Russian).

12. Shumova O.A., Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V. Efficiency of aluminum-containing catalysts in the reaction of aniline with camphene // *Technical Chemistry. From theory to practice: abstracts of the VII All-Russian Conference with international participation dedicated to the 50th anniversary of academic science in the Urals*. Perm: Institut tekhnicheskoy khimii UrO RAN – filial PFITs UrO RAN, 2022. P. 218 (in Russian).

13. Xie Z., Zhang Y., Liu L., Weng H., Mason R.P., Tang L., Nguyen K.T., Hsieh J.T., Yang J. Development of intrinsically photoluminescent and photostable polylactones // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. No. 26. P. 4491–4496. doi: 10.1002/adma.201306070