

# БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЭНП, КРАХМАЛА И МОНОГЛИЦЕРИДОВ

Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Черная И.В.  
Московский политехнический университет

## Abstract

The process of biodegradation of compositions based on LDPE and thermoplastic starch (TPC) of various origin: corn, pea and rice is investigated. Thermoplastic starch was received on the basis of naktivny starches of different types, processing them in laboratory extruders of Brabender and MashkPlast (Russia).

By mixing thermoplastic starches with polyethylene in extruders, biodegradable hybrid compositions (BHA) in the form of strands, granules and films were obtained. Structural parameters of BHA were studied by optical and electron scanning microscopy. The biodegradability of the composite films was evaluated by placing them in biohumus for six months, and during storage, the change in water absorption of the films was determined. Before and after the biodegradation process, tensile fracture stress and elongation at rupture were determined to evaluate the performance of BGC (physical and mechanical characteristics of films). Changes in the chemical structure during biodegradation were determined by Fourier IR spectroscopy.

The positive effect (acceleration of the biodegradation process) from the use of a new type of starch fixers – monoglycerides distilled in TPK/polyethylene compositions – was confirmed. After six months, intensive sporulation of active microorganisms was observed on the surface of the samples. At the same time, water absorption by samples reached 30%, and strength and deformation properties decreased by 60%, which indicates an intensive biodegradation process.

It has been found that the rate of biodegradation depends on the distribution of the natural biodegradable filler in the synthetic polymer composition.

## Введение

Уже давно во всем мире серьезную озабоченность вызывает быстрый и практически неуправляемый рост потребления синтетических пластмасс во многих отраслях промышленности, особенно в упаковочной ин-

дустрии [1]. Тару из пластика используют для упаковки пищевых продуктов, лекарственных препаратов, электронных приборов, жидкостей, которые к тому же могут иметь и повышенный класс опасности [2,3].

Серьезное внимание уделяют решению задач повышения качества, надежности и долговечности упаковочных материалов, в основном полимерных пленок, и проблемы их утилизации после завершения срока эксплуатации [4]. Одним из приемлемых способов их решения является создание биоразлагаемых в естественных условиях полимерных материалов [5].

На долю биоразлагаемых материалов в 2021 г. приходится примерно 25–30 % от общего объема рынка пластмасс. Стимул для такого рыночного бума – интерес к инновациям в области упаковки. Согласно результатам исследований European Bioplastics (европейской ассоциации производителей, поставщиков и потребителей биопластиков и других биоразлагаемых материалов), уже в 2007 г. в мире было изготовлено 262 тыс. т биополимеров. При этом 80 % было получено из растительного сырья, 12 % изготовлено из натуральных компонентов, но в естественных условиях не разрушаются; 8 % биопластиков произведено из синтетического сырья и способно к биодegradации [6-10]. Согласно анализу и прогнозам, мировой объем производства и потребления биоразлагаемых упаковочных материалов ежегодно увеличивается на 22 % и эта тенденция сохранится [11–13].

На сегодняшний момент именно биоразложение полимерных материалов, пожалуй, наиболее экологичный способ утилизации отходов упаковки. Интенсивно ведутся работы по разработке биоразлагаемых, компостируемых пластиков на основе природных материалов, не наносящих вреда окружающей среде и здоровью человека [14-15]. Одним из перспективных направлений является создание биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК) при использовании термопластичного крахмала (ТПК), как их основного компонента [16, 17].

Для получения ТПК нативный крахмал смешивают при нагревании с различными пластификаторами [18, 23–25]. Показано, что использование в качестве наполнителя полиолефиновых композиций ТПК вместо нативного крахмала обеспечивает лучшую способность к переработке и более высокую термостабильность БГК. При этом содержание в них ТПК может достигать 40–60 масс.% [19, 20].

Целью данной работы является исследование процесса производства и биологической деструкции БГК, наполненных крахмалсодержащими продуктами различного происхождения и модифицированных моноглицеридами дистиллированными (МГД).

## Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали:

- полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 11503-070 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия), со средней молекулярной массой около  $1.8 \cdot 10^4$ ;
- композиционные крахмалосодержащие материалы на основе ПЭ и ТПК;
- глицерин марки ПК-94, плотностью  $1.24 \text{ г/см}^3$  производства компании «ТЦ Вымпел» (Россия), ГОСТ 6824-96;
- МГД дистиллированный, произведенный по техническим условиям ТУ 10-1197-95 компанией ООО «РусХимтрейд» (Россия);
- крахмал кукурузный, произведенный ООО «Крахмалопродукт» (г. Орел, Россия) в соответствии с ГОСТ 32159-2013,
- крахмал рисовый – [Vinh Thuan Trading Import-Export Co. Ltd \(Вьетнам\)](#),
- крахмал гороховый – фирмы Roquette (Франция).

## Методы исследования

БГК получали на экструдере фирмы «МашПласт» (Россия), оснащенном или стренговой, или плоскощелевой экструзионной головкой при температурах по зонам экструдера от 115 (в зоне загрузки) до 140 °С (в зоне головки) [21].

Физико-механические свойства образцов при растяжении определяли с помощью испытательной машины РМ-50 производства компании «МашПласт» (Россия), оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением «StretchTest». Разрушающее напряжение при растяжении ( $\delta$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) БГК измеряли при температуре  $23 \pm 2$  °С и относительной влажности  $50 \pm 5$  % по методу, изложенному в ГОСТ 14236-81. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки не превышал  $\pm 1$ %. Предельные отклонения по диаметру стренгового и площади пленочного образца составляли  $\pm 0,2$  мм и 2–3 % соответственно. Среднее значение определяли по 3–5 измерениям. Испытания проводили при скорости деформации образцов 100 мм/мин. Образцы пленок для испытаний получали с помощью специального вырубного устройства, форма образцов соответствовала типу 1В (ENISO 527-3).

Определение водопоглощения исследуемых БГК проводили в соответствии с ГОСТ 4650-80 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения».

Для оценки динамики биоразложения БГК применяли метод компостирования. Образцы помещали в специальные лотки с биогуמוсом при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и влажности  $70 \pm 10\%$  и выдерживали от месяца до полугода. Степень биоразложения полимерных композиций оценивали по изменению физико-механических свойств: разрушающему напряжению при растяжении ( $\sigma$ ) и относительному удлинению при разрыве ( $\epsilon$ ), согласно ГОСТ 54530 – 2011.

Оптические исследования внешнего вида БГК после компостирования проводили с помощью микроскопа AxioImagerZ2m, CarlZeiss (Germany) при увеличении  $\times 50$  и  $\times 200$  в проходящем и отраженном свете.

Изучение химической структуры БГК осуществляли методом Фурье-ИК-спектроскопии с приставкой МНПВО на приборе ФСМ-1201 (Germany) с разрешением в  $1,0 \text{ см}^{-1}$  (спектральный диапазон волновых чисел  $375\text{--}7900 \text{ см}^{-1}$ ).

### **Результаты и их обсуждение**

Проблема создания биоразлагаемых композиционных полимерных материалов заключается в комплексном решении вопросов, связанных как со скоростью их биодеструкции, так и с технологическими, эксплуатационными и другими характеристиками. Одно из требований, предъявляемых к создаваемому материалу – сохранение технологических характеристик, присущих исходному полимеру, что имеет значение для учета возможности его переработки на стандартном оборудовании и в определенных условиях.

На первом этапе работы изготовили БГК на основе ПЭНП и ТПК различного происхождения: кукурузного, горохового и рисового, подбрав оптимальные концентрационные соотношения, в которых доля ТПК составляет от 40 до 60 масс % соответственно [21,22].

Важным этапом исследования является установление сроков биоразложения полученных композиций. Для этого использовали комбинацию нескольких методов: компостирования в биогумосе и оценка водопоглощения.

Сначала оценили водопоглощение БГК образцов. Вода является необходимым компонентом для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Кроме того, проникая в поверхностные слои, и диффундируя вглубь структуры материала, вода может оказывать пластифицирующее действие.

Результаты исследования водопоглощения представлены в табл.1. Как видно, ПЭНП практически не поглощает воду, в то время как ком-

позиции, наполненные крахмалом, поглощают ее в значительном количестве. Причем, с увеличением содержания ТПК в композициях, увеличивается и водопоглощение. Можно предположить, что это связано со структурными изменениями, протекающими в системе полимер-наполнитель. Происходит разрыхление полимерной матрицы, и увеличивается свободный объем между макромолекулами, что приводит к росту количества поглощенной воды. Наибольшим водопоглощением обладает композиция на основе рисового ТПК. Такая композиция при попадании в почву будет быстрее подвергаться процессу биоразложения.

*Таблица 1. Результаты водопоглощения БГК*

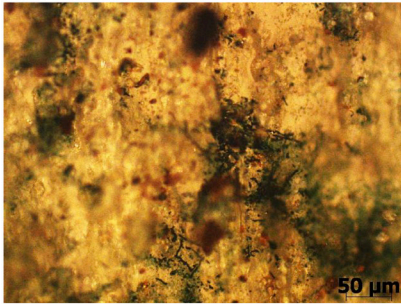
<b>Состав композиции, масс %</b>	<b>Поглощение воды, %</b>
Исходный ПЭНП	0,2
БГК (ТПК:ПЭ кук. кр. 60:40)	7,6
БГК (ТПК:ПЭ кук. кр. 50:50)	4,1
БГК (ТПК:ПЭ кук. кр. 40:60)	2,3
БГК (ТПК:ПЭ гор. кр. 60:40)	7,9
БГК (ТПК:ПЭ гор. кр. 50:50)	3,8
БГК (ТПК:ПЭ гор. кр. 40:60)	2,1
БГК (ТПК:ПЭ рис. кр. 60:40)	8,1
БГК (ТПК:ПЭ рис. кр. 50:50)	5,6
БГК (ТПК:ПЭ рис. кр. 40:60)	2,5

О протекании процесса биоразложения судили по результатам оптической микроскопии, изменениям физико-химических свойств исследуемых материалов по истечении выбранного времени воздействия почвы.

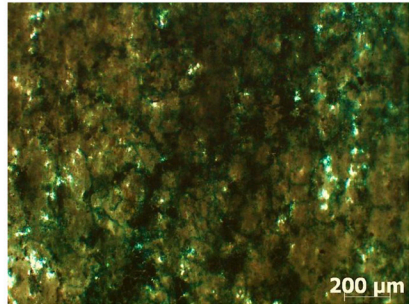
При проведении эксперимента использовали землю, имеющую температуру 23 °С и влажность, соответствующую 70±10 % от ее максимальной влагоемкости. Время компостирования составляло месяц, три месяца и полгода. Образцы БГК и контрольный образец помещали на подложку из почвы и покрывали полностью слоем почвы, при этом обеспечивали постоянный доступ воздуха к образцу во избежание подавления жизнедеятельности микроорганизмов.

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов при максимальной доле ТПК:ПЭНП = 60:40 % после полугода нахождения в биогумусе.

1

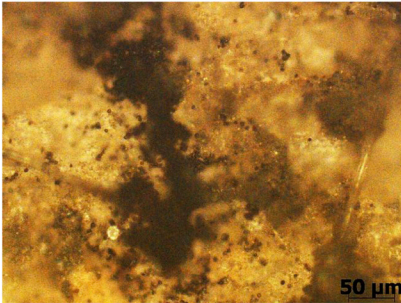


(a)

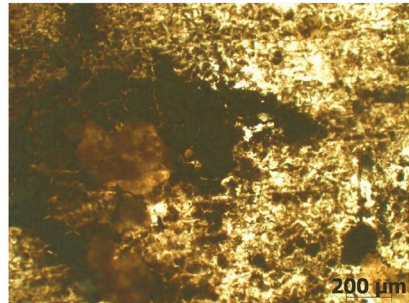


(б)

2

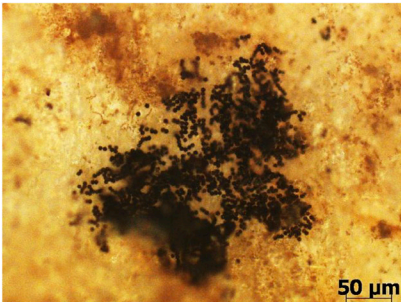


(a)

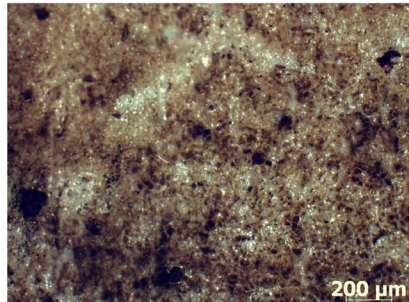


(б)

3



(a)



(б)

*Рисунок 1. Микрофотографии пленочных образцов после изъятия из биогуруса*

*1 – БГК на основе кукурузного крахмала, 2 – БГК на основе горохового крахмала, 3 – БГК на основе рисового крахмала;  
а – увеличение  $\times 50$ , б – увеличение  $\times 200$*

Как видно из представленных микрофотографий, на поверхности исследуемых композиционных образцов наблюдается локальное развитие почвенных микроорганизмов. Количество введённого ТПК мало влияет на процесс в начальный период, однако динамика роста микроорганизмов на разных образцах при одном и том же количестве ТПК неодинакова. Для образца на основе кукурузного ТПК (1) происходит поверхностное развитие микроорганизмов в виде многочисленных пятен без интенсивного спороношения, в то время как для образцов на основе горохового ТПК (2) и рисового ТПК (3) отчетливо виден сплошной рост микроорганизмов, а также интенсивное спороношение. Наполненные композиции имеют рыхлую структуру и поверхностные дефекты, наблюдается разрушение наполнителя по всему объёму образцов.

Результаты определения разрушающего напряжения при растяжении ( $\delta$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) для БГК после полугода компостирования представлены в табл. 2.

Как следует из полученных данных, после полугода нахождения исследуемых образцов в биогумусе с почвенными микроорганизмами значения их физико-механических характеристик снижаются. В процессе биоразложения происходит поглощение воды композиционными образцами, вследствие чего происходит изменение структуры материала, энергетические связи, скрепляющие полимерную матрицу и наполнитель, ослабевают. В результате композиции становятся более рыхлыми и хрупкими.

Так, для БГК на основе кукурузного крахмала происходит изменение физико-механических свойств в 1,5 раза, для БГК на основе горохового крахмала – в 1,3 раза, для БГК на основе рисового крахмала – в 2,1 раза. Это позволяет сделать заключение, что в условиях утилизации последних пленочных композиций период их биоразложения будет короче.

Для дополнительной оценки изменений, произошедших в процессе биоразложения, определяли спектральные характеристики, используя метод Фурье-ИК-спектроскопии. В качестве примера, на рис. 2., представлен спектр БГК на основе рисового ТПК при соотношении ТПК:ПЭНП = 60:40 % до и после процесса биоразложения.

В первую очередь представляет интерес оценка интенсивности полос поглощения ОН-групп, расположенных между 3000 и 3600  $\text{см}^{-1}$ , и полос между 1000–1500  $\text{см}^{-1}$ , характерных для  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$  и С-О групп. Средняя и дальняя области ИК-спектра менее информативны. Они позволяют фиксировать наличие в составе БГК – ПЭ, функциональных групп, характерных для жирных кислот, которые входят в состав МГД,

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний БГК до и после процесса биоразложения

№ п/п	Соотношение ТПК:ПЭ	$\sigma$ , МПа ( $\Delta\pm 0.2$ )	$\varepsilon$ , % ( $\Delta\pm 5$ )	$\sigma$ , МПа ( $\Delta\pm 0.2$ )	$\varepsilon$ , % ( $\Delta\pm 5$ )
1.	Исходный ПЭНП	16	195		
		<b>с МГД до биоразложения</b>		<b>С МГД после биоразложения</b>	
2.	<b>ТПК на кукурузной основе</b>				
	60:40	10,9	78	7,2	45
	50:50	11,6	84	8,3	67
	40:60	12,8	93	10,3	84
3.	<b>ТПК на гороховой основе</b>				
	60:40	7,8	82	5,6	48
	50:50	9,3	91	8,4	64
	40:60	10,1	102	9,3	86
4.	<b>ТПК на рисовой основе</b>				
	60:40	11,2	96	5,2	41
	50:50	11,9	104	7,3	56
	40:60	12,8	115	8,9	87

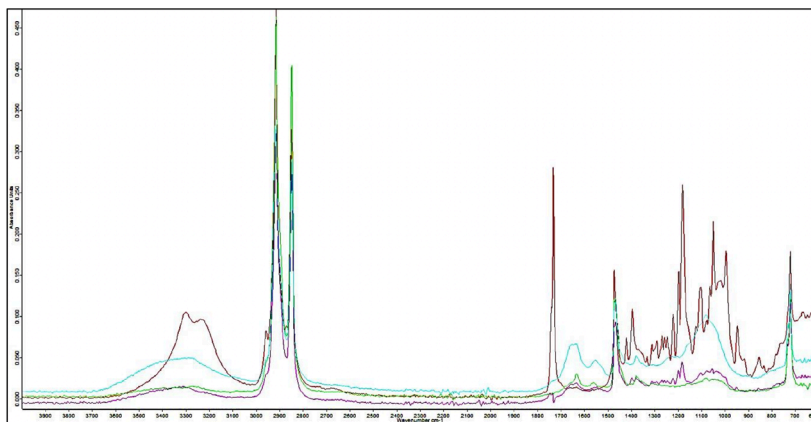


Рисунок 2. ИК – спектр БГК композиции на основе рисового крахмала  
 Красный спектр поглощения – БГК до процесса биоразложения, фиолетовый спектр – БГК после месяца процесса биоразложения, зеленый – БГК после трех месяцев биоразложения, голубой – БГК после полугода биоразложения



спиртосодержащих групп, которые относятся к глицерину, а также функциональных групп, относящихся к крахмалу.

После полугода нахождения БГК в биогумусе в ИК спектре появляются пики поглощения в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , что говорит о проявлении действия активных микроорганизмов, которые образуют бактериальную микрофлору. В области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  происходят изменения интенсивности пика. Это связано с тем, что ТПК, влияя на полимерную матрицу, разрушает ее, и, скорее всего, вымывается водой из композиции. Это позволяет сделать вывод об интенсивном протекании процессов биоразложения.

### **Заключение**

Провели процесс биоразложения БГК композиций на основе ПЭНП и ТПК различного происхождения: кукурузного, горохового и рисового, при содержании ТПК в БГК от 40:60 масс % с использованием нового пластификатора – моноглицеридами дистиллированными. Процесс воздействия биогумуса проводили в течение полугода, с периодической оценкой свойств контрольных и рабочих образцов через месяц, три месяца и полгода.

Из результатов эксперимента следует, что спустя полгода вводимый в состав образцов новый модификатор увеличивает водопоглощение наполненных композиций для БГК на основе кукурузного ТПК – на 20%, для БГК на основе горохового ТПК – на 26%, для БГК на основе рисового ТПК – на 31%.

Физико-механические характеристики образцов при этом снижаются на 60% по сравнению с исходными величинами, видимо, вследствие изменения структуры материала: ослабления энергетических связей, разрушения полимерной матрицы, частичного вымывания компонентов из системы.

Результаты оптической микроскопии подтвердили протекание спороношения активных микроорганизмов, что подтверждает и анализ, проведенный методом Фурье-ИК-спектроскопии.

На основании полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования ТПК с новым пластификатором – моноглицеридами дистиллированными, в качестве модификатора полиолефинов для создания упаковочных материалов с приданием им свойства биоразлагаемости.

Примечание: Исследование проводилось при финансовой поддержке РФФИ (Российского фонда фундаментальных исследований) в рамках научного проекта № 19-33-90284\19.

## Список используемых источников

1. Литвяк В.В. [Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций. Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2019. № 2. С. 84-94.](#)
2. S. Kalia, Biodegradable Green Composites. John Wiley & Sons, 2016. 368 p.
3. Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019 – 2024. Hürth, Germany, Michael Carus (V.i.S.d.P.). – 2020.
4. В.В. Ананьев, П.П. Куликов, И.Ю. Васильев. Исследование полиолефиновых композиций, способных к разложению. Журнал Packaging. 2015. №3. С. 46-48.
5. Nahid Nishat, Ashraf Malik. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch–thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. [Journal of Saudi Chemical Society Volume 20, Supplement 1](#), September 2016, Pages S7-S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>.
6. Y.N.Sudhakar, M.Selvakumar. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. [Electrochimica Acta. Volume 78](#), 1 September 2012, Pages 398-405. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468612009723>.
7. J.F.Mendes, R.TPaschoalin, V.B.Carmona, Alfredo R Sena Neto, A.C.P.Marques, J.M.Marconcini, L.H.C.Mattoso, E.S.Medeiros, J.E.Oliveira. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. [Carbohydrate Polymers Volume 137](#), 10 February 2016, Pages 452-458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>.
8. Dang MaoNguyen, Thi Vi ViDo, Anne-CecileGrillet, HuyHa Thuc, Chi NhanHa Thuc. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. [International Biodeterioration & Biodegradation. Volume 115](#), November 2016, Pages 257-265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>.
9. Xiaozhi Tang, Sajid Alavi. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. [Carbohydrate Polymers. Volume 85, Issue 1](#), 22 April 2011, Pages 7-16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>.

10. RahulSingh, RukmaniSharma, MohdShaqib, AnjanaSarkar, Krishna DuttChauhan. Chapter 10 - Biodegradable polymers as packaging materials. [Biopolymers and their Industrial Applications](#). From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products. 2021, Pages 245-259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>.
11. E.Ojogbo, E.O.Ogunsona, T.H.Mekonnen. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. [Materials Today Sustainability Volumes 7–8](#), March 2020, 100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>.
12. N Tudorachi, C.N. Cascaval, M Rusu, M Pruteanu. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. [Polymer Testing. Volume 19, Issue 7](#), August 2000, Pages 785-799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5).
13. Abril Fonseca-García, Enrique Javier Jiménez-Regalado, Rocio Yaneli Aguirre-Loredo. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. [Carbohydrate Polymers. Volume 251](#), 1 January 2021, 117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>.
14. Aanchal Mittal, Sangeeta Garg, Shailendra Bajpai. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. Materials today: proceedings. [Volume 21, Part 3](#), 2020, Pages 1577-1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>.
15. Shazia Tabasum, Muhammad Younas, Muhammad Ansab Zaeem, Irfan Majeed, Muzamil Majeed, Aqdas Noreen, Muhammad NaeemIqbal, Khalid Mahmood Zia. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. [International Journal of Biological Macromolecules Volume 122](#), 1 February 2019, Pages 969-996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>.
16. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Васильев И.Ю. [Модификация полимерных композиций с термопластичным крахмалом для биоразлагаемой упаковочной пленки](#): В книге: Биотехнология: состояние и перспективы развития. Материалы международного конгресса. 2019. С. 102-104.
17. Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Ананьев В.В., Васильев И.Ю. [Совершенствование технологии применения термопластичного крахмала для биоразлагаемой полимерной пленки: Пищевая промышленность](#). 2017. № 8. С. 34-38.

18. Ananyev V.V., Nagornova I.V., Bablyuk E.B., Vasilyev I.Y., Varepo L.G. [Polymer composites including natural additives degradation rate indication](#). В сборнике: AIP Conference Proceedings. 2017. С. 020091.
19. Thermoplastic composition with modified porous corn starch of biodegradability properties / Kolpakova V., Usachev I., Papakhin A., Sardzhveladze A., Ananiev V. // International conference on geosciences. 2019.- 26-29.03.-. Athens, Greece.
20. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Папахин А.А., Сарджвеладзе А.С., Бородина З.М., Васильев И.Ю., Ананьев В.В. [Биологически разрушаемая термопластичная композиция](#). Патент на изобретение RU 2691988 С1, 19.06.2019. Заявка № 2018146738 от 26.12.2018.
21. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. [Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов. Тонкие химические технологии](#). 2020. Т. 15. № 6. С. 44-55.
22. Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Васильев И.Ю., Соломин Д.А. [Совершенствование технологических режимов производства биоразлагаемых полимерных пленочных изделий методом экструзии](#). В сборнике: Перспективные исследования и новые подходы к производству и переработке сельскохозяйственного сырья и продуктов питания. Сборник научных трудов XIII Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов организаций в сфере сельскохозяйственных наук. 2019. С. 348-353
23. L. A. Wasserman, A. A. Papakhin, Z. M. Borodina [et al.] / Some physico-chemical and thermodynamic characteristics of maize starches hydrolyzed by glucoamylase // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Vol. 212.– P. 260–269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.096>.
24. Kwon, S. S. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions / S. S. Kwon, B. J. Kong, S. N. Park // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2015. – Vol. 92. – P. 146–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.02.025>.
25. Razavi, S. M. A. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from Lallelantia royleana seed / S. M. A. Razavi, S. W. Cui, H. Ding // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 83. – P. 142–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076>.