

Оценка фотопротекторного действия терпенофенолов при защите полилактида от УФ-С излучения

© 2022. В. А. Белый, к. х. н., в. н. с., И. М. Кузиванов, к. х. н., н. с.,
И. В. Федорова, к. х. н., н. с., Е. У. Ипатова, н. с.,
И. Ю. Чукичева, д. х. н., г. н. с., А. В. Кучин, д. х. н., зав. лабораторией,
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,
e-mail: skeyling@yandex.ru

Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее перспективных с экологической точки зрения полимерных материалов для замены полимеров на основе ископаемого сырья. В данной работе выявлены спектрометрические критерии, позволяющие количественно, на основе анализа инфракрасных (ИК) спектров, оценивать эффективность новых фотостабилизаторов при предотвращении фотодеструкции ПЛА под действием УФ-С излучения. Предложена методика, включающая в себя облучение образцов ПЛА с фотостабилизатором излучением с длиной волны 254 нм в течение 4 ч и расчёт эффективности действия фотостабилизатора на основании ИК-спектрометрических данных.

Изучена зависимость фотопротекторной активности терпенофенолов и бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-себацата от процентного содержания фотостабилизатора в образцах ПЛА. Наилучшую защиту полилактида от УФ-С излучения показал 4-метил-2,6-диизоборнилфенол, массовая доля которого в образце ПЛА составляла 0,05%. Его фотопротекторная активность оказалась почти в 2 раза лучше, чем у бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата той же концентрации. Сильное фотосенсибилизирующее действие, ускоряющее фотодеструкцию ПЛА, проявилось у 2-изоборнил-4-метилфенола и 2-изоборнил-6-метилфенола, когда их массовые доли в полимере составляли 1%.

Ключевые слова: возобновляемые источники сырья, полилактид, фотопротекторы, инфракрасная спектрометрия.

Photoprotection properties of terpenophenols in polylactide against UVC radiation

© 2022. V. A. Belyy ORCID: 0000-0001-5410-9587, I. M. Kuzivanov ORCID: 0000-0002-5189-7175,
I. V. Fedorova ORCID: 0000-0002-4423-8235, E. U. Ipatova ORCID: 0000-0001-9955-0835,
I. Yu. Chukicheva ORCID: 0000-0002-7346-0812, A. V. Kuchin ORCID: 0000-0003-4322-7961,
Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS,
48, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,
e-mail: skeyling@yandex.ru

Poly lactide is one of the most environmentally friendly polymers to replace fossil-based materials. In this work we quantitatively evaluated the effectiveness of new photostabilizers in preventing the photodegradation of polylactide under UVC radiation by using the spectrometric criteria calculated from FTIR spectra. We have proposed a method including a treatment of the samples of polylactide mixed with the photostabilizers by the UV radiation with a wavelength of 254 nm for 4 hours followed by the calculation of the effectiveness of the photostabilizer based on the FTIR spectrometric data. The number of terminal hydroxyl groups increased during photodegradation due to the cleavage of ester bonds in the polymer, this caused the increase of the absorption at 3600–3100 cm^{-1} in the FTIR spectra. Several photostabilizers of the terpenophenol class were studied, namely 4-methyl-2,6-diisobornylphenol, 2-isobornylphenol, 2-isobornyl-4-methylphenol and 2-isobornyl-6-methylphenol, as well as bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate – the well-known hindered amine light stabilizer. The mass concentrations of these photostabilizers varied from 0.05 to 1.00%.

The best protection effect from the UVC radiation in regard to polylactide was shown by 4-methyl-2,6-diisobornylphenol at the concentration of 0.05% by weight. Its photoprotective activity was almost 2 times higher than that of bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate of the same concentration. The high photoprotecting activity of 4-methyl-2,6-diisobornylphenol was due to the increased stability of the phenoxy radical provided by bulky isobornyl substituents in the aromatic ring. In the opposite, the strong photosensitizing effect accelerat-

ing the photodegradation of polylactide was manifested by 1% concentrations of 2-isobornyl-4-methylphenol and 2-isobornyl-6-methylphenol. In this case, the delocalization of the unpaired electron in the conjugation chain with the formation of many resonance forms contributed to the transfer of the radical to polylactide macromolecules. The protection of polylactide from UVC radiation opens up prospects for expanding the areas of application of polylactide, a polymer synthesized from renewable raw materials.

Keywords: renewable raw materials, polylactide, photoprotectors, infrared spectrometry.

Стремление к устойчивому развитию полимерной промышленности вызвано тем, чтобы найти способы сохранить ресурсы Земли для будущих поколений и уменьшить вредные последствия загрязнения окружающей среды полимерным мусором. Утилизация полимерных отходов путями механической переработки и мусоросжигания сопряжена с существенными экологическими ограничениями [1–3]. На рынках и в производстве пластмасс следование современному тренду будет означать отказ от ископаемых источников сырья для синтеза полимеров и переход к возобновляемым источникам, таким как растения, а также активное использование вторичного сырья. Полилактид (ПЛА) – это алифатический полимер молочной кислоты, получаемой путём ферментативной переработки растительного сырья. Этот полимер стал сейчас широко востребован в качестве упаковочного материала, в 3D печати, а также в медицине. Биосовместимость, термопластичность и обширная растительная сырьевая база делают его перспективной альтернативой полимеров на основе ископаемого сырья [4, 5]. В большей части направлений использования полимеров, в том числе ПЛА, требуется введение модифицирующих добавок для улучшения определённых свойств. Серьёзным недостатком ПЛА, требующим применения специальных добавок, является его плохая стойкость к разрушению под действием УФ-излучения, что снижает защитные функции ПЛА при использовании в качестве упаковки, снижает срок службы изделий, используемых в медицинской сфере [6].

Коротковолновое излучение в диапазоне длин волн 100–280 нм (УФ-С) является наиболее разрушительным типом УФ-излучения для полимерных изделий. Озон в верхних слоях атмосферы поглощает солнечное УФ-излучение, но по мере того, как озоновый слой становится тоньше вследствие экологических проблем, защитная фильтрующая способность атмосферы постепенно снижается. Уже сейчас исследования показывают, что интенсивность УФ-С при 245 нм, проникающего к поверхности Земли, достигает 2,54 мВт/см² в некоторых регионах, что может вызывать эритему на

светлой коже человека уже после нескольких секунд облучения. Что же касается полимеров, то данная интенсивность УФ-С приводит к снижению молекулярной массы ПЛА более чем в 4 раза после 24 ч облучения [7, 8]. 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 [9, 10].

В данной работе были смоделированы условия воздействия УФ-С с длиной волны 254 нм на ПЛА с новыми добавками, впервые тестируемыми в качестве фотостабилизаторов. Анализ литературных данных выявил перспективный класс антиоксидантов – орто-алкилированных фенолов с изоборнилным заместителем [11–15] (рис. 1 (1–4)). Было проведено исследование влияния особенностей их структуры на активность и сравнение действия новых стабилизаторов с широко используемым фотостабилизатором полимеров – бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-себацатом (рис. 1 (5)).

Цель работы состояла в сравнительном исследовании фотопротекторной активности ряда орто-алкилированных фенолов по отношению к ПЛА путём количественных измерений изменений интенсивности поглощения на ИК-спектрах полимера в области 3600–3100 см⁻¹ после облучения излучением УФ-С диапазона.

Объекты и методы исследования

В исследовании был использован ПЛА Ingeo™ Biopolymer 4043D производства Naturalworks (США). Навеску полимера массой 1,3 г растворяли в 15 мл дихлорметана. По 1 мл полученного раствора наносили на предварительно взвешенную подложку из стекла размерами 25,4 × 76,2 мм. Далее образец подвергали сушке при 60 °С в течение 2 ч. После сушки пластину с образцом взвешивали на аналитических весах с точностью 0,1 мг. В качестве фотостабилизаторов были исследованы вещества (1–5), структурные формулы которых представлены на рисунке 1. Для

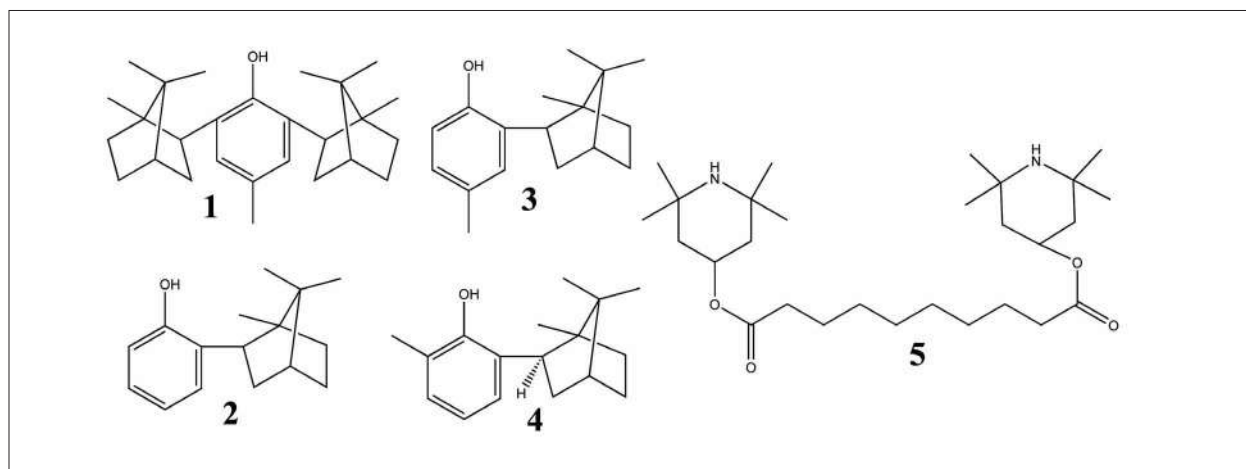


Рис. 1. Фотостабилизаторы полилактида: 1 – 4-метил-2,6-диизоборнилфенол; 2 – 2-изоборнилфенол; 3 – 2-изоборнил-4-метилфенол; 4 – 2-изоборнил-6-метилфенол; 5 – бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат
Fig. 1. Polylactide photostabilizers: 1 – 4-methyl-2,6-diisobornylphenol; 2 – 2-isobornylphenol; 3 – 2-isobornyl-4-methylphenol; 4 – 2-isobornyl-6-methylphenol; 5 – bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate

приготовления образцов ПЛА с определённой массовой долей фотостабилизатора рассчитанную навеску фотостабилизатора растворяли совместно с навеской ПЛА в 15 мл дихлорметана. Методика апробирована при массовых концентрациях 0,05; 0,1; 0,5 и 1% фотостабилизаторов (1–5) в ПЛА.

Экспериментальная установка для облучения полимерных образцов представляла собой металлическую камеру размерами 300 × 160 × 400 мм с источником излучения внутри – кварцевой лампой 254 нм мощностью 25 Вт, температура 29 °С. Расстояние между облучаемым образцом и источником излучения составляло 40 мм. Пластины с образцами ПЛА помещали в экспериментальную установку облучения на соответствующее время (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 8 ч). По истечении заданного времени облучения производили взвешивание пластинок для контроля потери массы образца. Каждый эксперимент повторяли трижды.

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 регистрировали в диапазоне 4000–700 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹, количество сканирований для каждого образца – 20. Спектры пропускания получены в режиме диффузного отражения. Данные обрабатывали с помощью программного обеспе-

чения Shimadzu. Спектры были количественно интегрированы в Origin 6.0.

Эффективность фотостабилизации (PSA, %) оценивали по изменениям в ИК-спектре облучённого образца ПЛА с фотостабилизатором по сравнению с ИК-спектрами исходного не облучённого образца и облучённого образца ПЛА без добавления фотостабилизатора по следующему уравнению:

$$PSA = 100 - \frac{(I_{PS} - I_{raw}) \cdot 100}{I_{UV} - I_{raw}}$$

где I_{PS} – относительная интегральная интенсивность поглощения в области 3600–3100 см⁻¹ на спектре облучённого ПЛА с добавкой фотопротектора, I_{raw} – относительная интегральная интенсивность поглощения в области 3600–3100 см⁻¹ на спектре не облучённого ПЛА без добавки фотопротектора, I_{UV} – относительная интегральная интенсивность поглощения в области 3600–3100 см⁻¹ на спектре облучённого ПЛА без добавки фотопротектора. В качестве результата расчёта принимали среднюю величину по результатам повторных экспериментов. Обработку результатов всех экспериментов проводили согласно ГОСТ Р 8.736-2011.

Результаты и обсуждение

Воздействие излучения в УФ-С диапазоне спектра на ПЛА без добавок стабилизатора в течение 8 ч приводило к существенным изменениям его свойств и внешнего вида. Об-

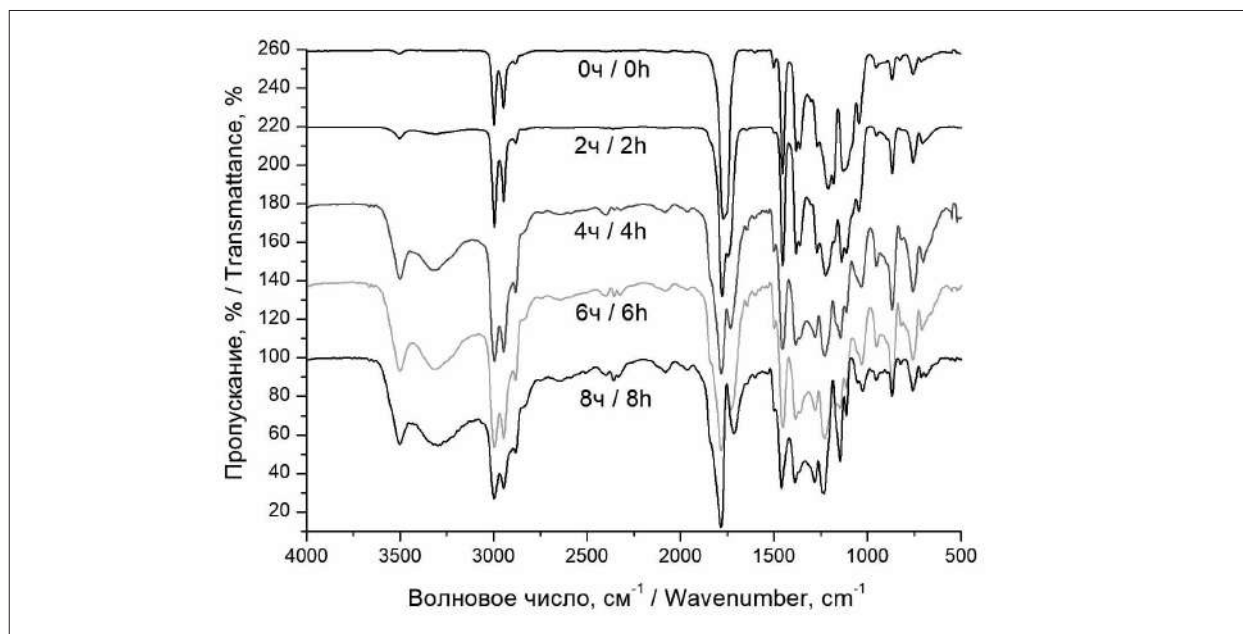


Рис. 2. ИК-спектры образцов ПЛА с разной продолжительностью облучения УФ-С в интервале 0–8 ч
 Fig. 2. FTIR spectra of PLA after 0–8 hours of UV-C irradiation

Таблица / Table

Отнесение полос поглощения на ИК-спектрах полилактида
 Assignment of absorption bands in FTIR spectra of polylactid

Волновое число, см ⁻¹ / Wave number, cm ⁻¹	Отнесение полосы / Band assignment
3600–3100	валентные колебания –ОН stretch vibrations –ОН
2995,4; 2945,3	валентные колебания –СН– stretch vibrations –СН–
1774,5	валентные колебания –С=О stretch vibrations –С=О
1454,3	деформационные колебания –СН ₃ deformation –СН ₃
1382,9; 1361,7	деформационные колебания –СН– deformation –СН–
1217,1	деформационные колебания –С=О deformation –С=О
1183,4; 1136,1; 1114,9	валентные колебания –С–О– stretch vibrations –С–О–
1047,4	деформационные колебания –ОН deformation –ОН
952,8; 868,0	валентные колебания –С–С– stretch vibrations –С–С–

разцы темнели и приобретали повышенную хрупкость. Изменения в химической структуре полимера становились очевидными при сравнении ИК-спектров образцов ПЛА, отбираемых для анализа в ходе облучения с интервалом в 1 ч со спектром исходного ПЛА (рис. 2). В таблице представлено отнесение полос поглощения на ИК-спектрах образцов ПЛА.

Концевые гидроксильные группы исходного полимера до начала облучения

демонстрировали сравнительно небольшой пик поглощения при 3500 см⁻¹. Однако с увеличением времени фотоокислительной деструкции, всё большее количество сложноэфирных связей в полимерной цепи разрывалось и, как следствие, росло количество концевых гидроксильных и карбоксильных групп. При этом поглощение в области ИК-спектра 3600–3100 см⁻¹ значительно возрастало. Диапазон поглощения на ИК-спектрах

1200–1000 cm^{-1} , напротив, демонстрировал снижение интенсивности поглощения. Это было связано со снижением числа эфирных связей между мономерными звеньями ПЛА и косвенно свидетельствует о снижении молекулярной массы полимера.

УФ-деградация ПЛА приводила к образованию новых полос поглощения: уже на ИК-спектре после 2-х часовой обработки можно увидеть появление полосы 1712,8 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп и слабой полосы с максимумом при 1843 cm^{-1} , приписываемой ангидридным группам [16].

Отношения интегральных интенсивностей областей ИК-спектра 3600–3100 и 1200–1000 cm^{-1} (A_m) к общей интегральной интенсивности ИК-спектра (A_w) для каждого временного интервала облучения (0–8 ч) образуют зависимости (рис. 3 (а) и (b)), количественно отражающие процессы фотодеструкции, проходящие в химической структуре полимера.

Судя по рисунку 3 (а), надёжные и воспроизводимые признаки фотодеструкции регистрируется уже через 4 ч облучения. Зависимости относительной интегральной интенсивности от продолжительности облучения были аппроксимированы полиномом 3-й степени. Причём на основании интегрирования диапазона спектра, характерного для гидроксиль-

ных групп, (3600–3100 cm^{-1}) коэффициент детерминации ($R^2 = 0,9724$) оказался выше, чем для кривой по области полос поглощения эфирных связей ($R^2 = 0,9335$).

Известно, что УФ-излучение в диапазоне 220–280 нм поглощается карбонильной группой ПЛА и вызывает $n-\pi^*$ -электронный переход. Это возбужденное состояние электрона способно индуцировать реакцию разрыва макромолекулярной цепи по механизму Норриша II типа (рис. 4) [4]. Итогом этой реакции становится появление новых гидроксильных и аллильных групп.

Фотостабилизаторы (1–4) (рис. 1) относятся к УФ-стабилизаторам полимеров класса стерически затруднённых фенолов, а бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат (рис. 1 (5)) – это светостабилизатор на основе сложнозамещённых аминов (HALS). Для стерически затруднённых фенолов, таких как вещества 1–4, предполагается, что на первой стадии стабилизации атом водорода фенольной группы переходит к радикальным частицам, возникающим в полимере. На втором этапе происходит отдача атома водорода в α -положении, что приводит к образованию хинонной структуры [11].

Считается, что фотостабилизирующая способность HALS, таких как бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат (рис. 1 (5)), основана на образовании нитроксильных

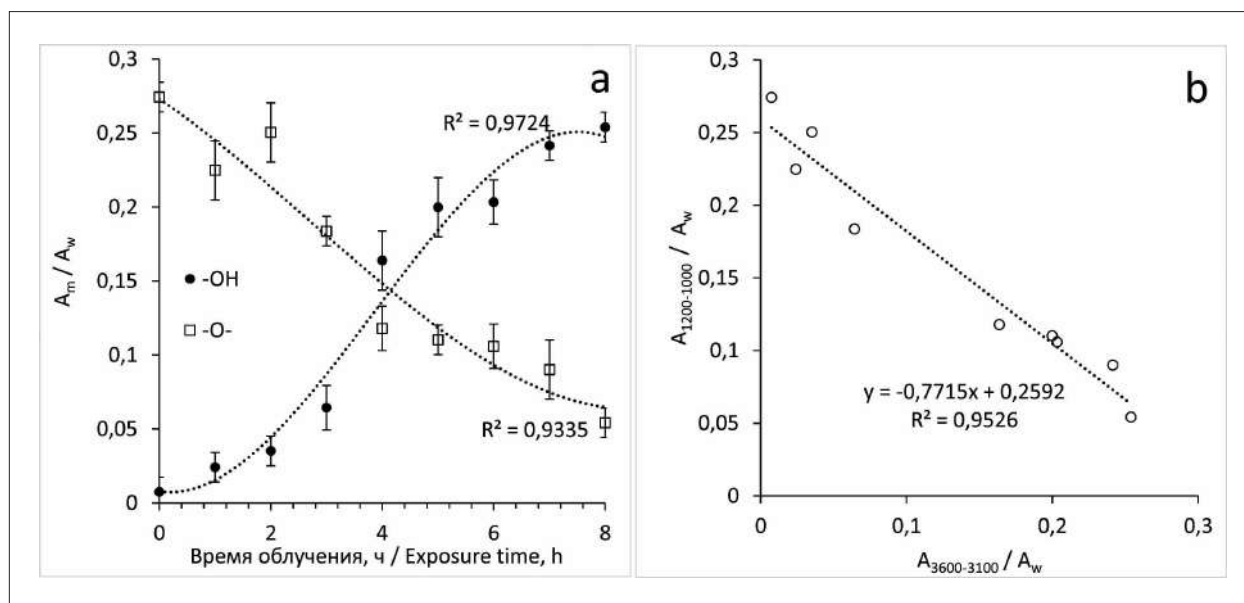


Рис. 3. Зависимости относительной интегральной интенсивности поглощения полилактида при 3600–3100 и 1200–1000 cm^{-1} от продолжительности облучения (0–8 ч) (а) и корреляция показателей относительных интегральных интенсивностей поглощения при 3600–3100 и 1200–1000 cm^{-1} (b)

Fig. 3. Dependences of the relative integrated FTIR absorption of polylactide at 3600–3100 and 1200–1000 cm^{-1} on irradiation time (0–8 h) (a) and correlation of the relative integrated FTIR absorption at 3600–3100 and 1200–1000 cm^{-1} (b)

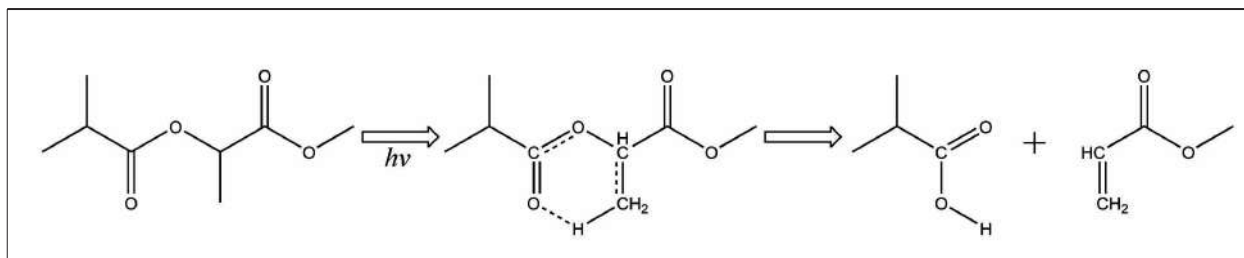


Рис. 4. Реакция фотодеградации полилактида по механизму Норриша II типа [4]
 Fig. 4. Photodegradation of polylactide according to the Norrish type II mechanism [4]

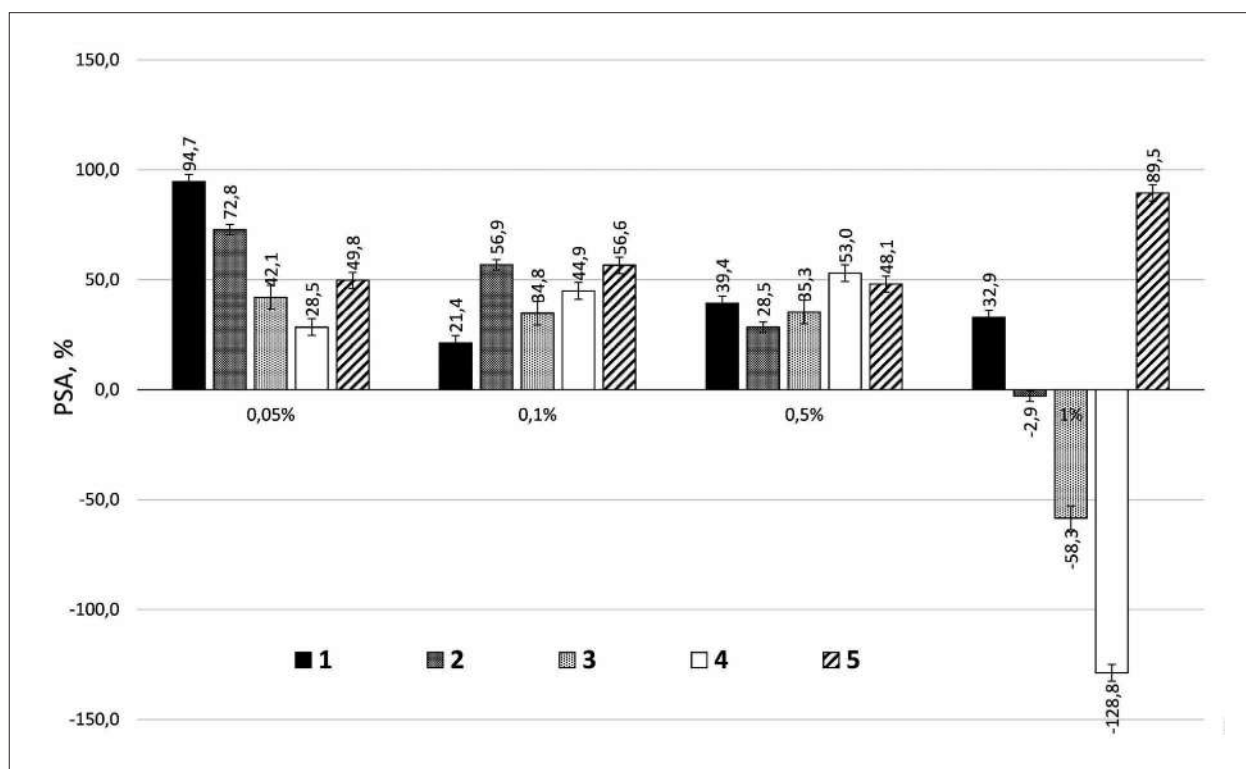


Рис. 5. Фотостабилизирующая активность (PSA, %) терпенофенолов (1–4) и бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата (5) в концентрациях 0,05; 0,1; 0,5 и 1 масс. % по отношению к полилактиду
 Fig. 5. Photostabilizing activity (PSA, %) of 0.05, 0.1, 0.5 and 1% wt. concentrations of the terpenophenols (1–4) and bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate (5) in relation to polylactide

радикалов под действием излучения, которые способны вступать в реакцию рекомбинации с полимерным радикалом и, следовательно, прерывать деструктивные процессы в полимерной цепи [9].

Рисунок 5 позволяет произвести сравнение эффективности фотопротекторного действия изученных веществ. Наилучшую защиту ПЛА от УФ-С излучения показал 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (1) при массовой доле 0,05% образце: его коэффициент PSA почти в два раза превосходит этот показатель бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата (5). В ряду исследуемых терпенофенолов, массовая доля 0,05% оказалась оптимальной для веществ 1–3, но показывала снижение

при использовании больших концентраций (0,1–1%). Для 2-изоборнил-6-метилфенола (рис. 1 (4)) оптимальной концентрацией являлась концентрация 0,5% в образце полимера. Однако использование терпенофенолов (2–4) в концентрации 1% от массы полимерного образца приводило не только к снижению их фотопротекторного действия по отношению к полимерной матрице ПЛА, но и проявлению фотосенсибилизирующего эффекта, проявляющегося в ускорении деструктивных процессов в полимере. Например, терпенофенол (4) приводил к степени деградации ПЛА более чем в два раза превышающей этот показатель у образца сравнения после 4 ч облучения. Эффективность фотостабилизатора (5) менее

зависима от концентрации в её диапазоне 0,05–0,5% от массы полимерного образца. Повышение концентрации до 1% приводит к увеличению защитного действия вещества (5) в условиях облучения полилактида излучением УФ-С.

Применяемая методика оценки фотопротекторного действия полимерных добавок класса терпенофенолов позволила сравнить вклад особенностей их химической структуры. В структурах (2–4) (рис. 1) вероятна стабилизация феноксильного радикала за счёт делокализации неспаренного электрона в цепочке сопряжения с образованием множества резонансных форм, но это способствует передаче радикала на макромолекулы ПЛА [17], что становится заметно при повышении концентрации. Высокая фотостабилизирующая активность терпенофенола (1) вызвана повышенной стабильностью феноксильного радикала, обеспечиваемой за счёт объёмных изоборнилных заместителей во 2-м и 6-м положениях ароматического кольца [18].

Заключение

Продление срока службы пластиковых изделий из ПЛА в условиях воздействия агрессивного УФ-С излучения открывает перспективы расширения областей применения ПЛА – полимера, синтезируемого на основе возобновляемых растительных сырьевых источников. В данной работе выявлены спектрометрические критерии, позволяющие количественно на основе анализа ИК-спектров оценивать эффективность новых фотостабилизаторов при предотвращении фотодеструкции ПЛА под действием УФ-С излучения. Оценка основывалась на методике, включающей в себя облучение образцов ПЛА с фотостабилизатором излучением с длиной волны 254 нм в течение 4 ч и расчёт эффективности действия фотостабилизатора на основании ИК-спектрометрических данных. Изучен ряд фотостабилизаторов класса терпенофенолов при использовании их в различных массовых соотношениях с полимером, а также фотостабилизатора бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата. Наилучшую защиту ПЛА от УФ-С излучения показал 4-метил-2,6-диизоборнилфенол в концентрации 0,05% от массы полимерного образца. Его фотопротекторная активность оказалась почти в 2 раза лучше, чем у бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацата той же концентрации. Сильное фотосенсибилизирующее дей-

ствие, ускоряющее фотодеструкцию ПЛА, проявилось у 2-изоборнил-4-метилфенола и 2-изоборнил-6-метилфенола в концентрациях 1% от массы полимерного образца.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00466, <https://rscf.ru/project/22-23-00466/>.

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

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. Glushankova I.S., Surkov A.A., Aseeva D.V. Thermochemical recycling of polycarbonate consumption waste with obtaining sorption materials with desired properties // *Theoretical and Applied Ecology*. 2013. No. 1. P. 67–71 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-1-067-071
3. Zyryanov I.A., Pozolotin A.P., Budin A.G., Kantor E.V., Vladykin A.S. The experimental investigation of the electrostatic field influence on carbon monoxide and nitric oxide exhausting during the polymer combustion // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 149–154 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-149-154
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. 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 poly(lactones) // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. P. 4491–4496. doi: 10.1002/adma.201306070
7. Jeon H.J., Kim M.N. Biodegradation of poly(L-lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2013. V. 85. P. 289–293. doi: 10.1016/j.ibiod.2013.08.013
8. Fukui T., Niikura T., Oda T., Kumabe Y., Ohashi H., Sasaki M., Igarashi T., Kunisada M., Yamano N., Oe K., Matsumoto T., Matsushita T., Hayashi S., Nishigori C., Kuroda R. Exploratory clinical trial on the safety and bactericidal effect of 222-nm ultraviolet C irradiation in healthy humans // *PLOS ONE*. 2020. V. 15. No. 8. Article No. e0235948. doi: 10.1371/journal.pone.0235948

9. 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
10. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazrajy 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*. 2022. V. 14. No. 1. Article No. 20. doi: 10.3390/polym14010020
11. 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
12. 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
13. 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
14. 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
15. 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
16. Gardette M., Therias S., Gardette J.L., Murariu M., Dubois Ph. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96. No. 4. P. 616–623. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.023
17. Sadykov R.A., Safyna G.D., Kozhanov K.A., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. EPR of phenolic antioxidant radicals with terpene substituents // *Butlerovskiyе soobshcheniya*. 2015. V. 43. No. 7. P. 76–81 (in Russian).
18. Sadykov R.A., Safyna G.D., Chukicheva I.Yu., Kinzyabulatov R.R., Kutchin A.V. EPR spectra of phenoxy radicals from 2,6-diisobornyl-4-methylphenol // *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2012. No. 8. P. 1650–1651 (in Russian). doi: 10.1007/s11172-012-0229-9