

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>



УДК 678

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Биоразлагаемые упаковочные материалы
на основе полиэтилена низкой плотности,
крахмала и моноглицеридов**

И.Ю. Васильев^{1,✉}, В.В. Ананьев¹, М.Е. Чернов²

¹Московский политехнический университет, Москва, 127008 Россия

²Московский государственный университет технологий им. К.Г. Разумовского, Москва, 109004 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: iljanaras@yandex.ru

Аннотация

Цели. Исследовать процесс производства биоразрушаемых гибридных композиций (БГК), дисперсно-наполненных крахмалсодержащими продуктами различного происхождения и дистиллированными моноглицеридами, и их биологическую деструкцию, а также процесс биоразложения композиций на основе полиэтилена низкой плотности и термопластичного крахмала (ТПК) различного происхождения: кукурузного, горохового и рисового.

Методы. Термопластичный крахмал получали на основе нативных крахмалов разных видов путем переработки их в лабораторных экструдерах фирм «Брабендер» и «МашПласт» (Россия). Смешивая в экструдерах термопластичные крахмалы с полиэтиленом, получали БГК в виде стренг, гранул и пленок. Структурные параметры БГК изучали методами оптической и электронной сканирующей микроскопии. Способность к биоразложению композитных пленок оценивали, помещая их на полгода в биогуmus, и в процессе хранения определяли изменение водопоглощения пленок. Для оценки эксплуатационных свойств (физико-механических характеристик пленок) БГК определяли разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после процесса биоразложения. Изменения химической структуры в процессе биоразложения определяли методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.

Результаты. Подтвержден положительный эффект (ускорение процесса биоразложения) от использования нового типа пластификатора крахмала – дистиллированных моноглицеридов в композициях ТПК–полиэтилен. По истечении полугода на поверхности образцов наблюдали интенсивное спороношение активных микроорганизмов. При этом водопоглощение образцов достигало 30%, прочностные и деформационные свойства снизились на 60%, что свидетельствует об интенсивном протекании процесса биоразложения.

Выводы. Установлено, что скорость процесса биоразложения композиций зависит от концентрационного соотношения вводимого ТПК, а также от его равномерного распределения в синтетическом полимере.

Ключевые слова: биоразлагаемые композиции, полиолефины, термопластичный крахмал, моноглицериды, наполнитель, деструкция

Для цитирования: Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Чернов М.Е. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(3):231–241. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>

RESEARCH ARTICLE

Biodegradable packaging materials based on low density polyethylene, starch and monoglycerides

Ilya Yu. Vasilyev^{1,✉}, Vladimir V. Ananyev¹, Michel E. Chernov²

¹Moscow Polytechnic University, Moscow, 127008, Russia

²K.G. Razumovsky Moscow State University of Technology, Moscow, 109004 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: iljanaras@yandex.ru

Abstract

Objectives. To investigate the production and biological degradation of biodegradable hybrid compositions (BHCs), dispersed-filled with starch-containing products of various origins and distilled monoglycerides, along with the biodegradation of compositions based on low density polyethylene and thermoplastic starch (TPS) of various origins: corn, pea, and rice.

Methods. Thermoplastic starch was obtained based on native starches of several types, which were processed in Brabender and MashkPlast (Russia) laboratory extruders. BHCs in the form of strands, granules, and films were obtained by mixing thermoplastic starches with polyethylene in extruders. Structural BHC parameters were studied by optical and electron scanning microscopy. The biodegradability of the composite films was evaluated by placing them in biohumus for six months; 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 BHC performance (physical and mechanical characteristics of films). Changes in the chemical structure during biodegradation were determined by Fourier infrared spectroscopy.

Results. The positive effect (acceleration of the biodegradation process) of using a novel type of starch plasticizer—monoglycerides distilled in TPS–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 the samples reached 30%. The observed 60% decrease in strength and deformation properties indicates an intensive process of biodegradation.

Conclusions. *The biodegradation rate was shown to depend on the concentration and even distribution of the natural biodegradable filler in the synthetic polymer composition.*

Keywords: *biodegradable compositions, polyolefins, thermoplastic starch, modifier, filler, biodegradation*

For citation: Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Chernov M.E. Biodegradable packaging materials based on low density polyethylene, starch and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):231–241 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство синтетических пластмасс увеличивается с каждым годом. Полимерные материалы используют во многих отраслях легкой промышленности и, особенно, в упаковочной индустрии [1]. Полимерные пленки, использованные для упаковки пищевых продуктов, пластиковую посуду, жесткую полимерную тару в большинстве случаев используют одноразово и после применения утилизируют [2]. Такого рода «полимерный мусор» не разлагается в течение длительного времени и, накапливаясь на свалках или полигонах, загрязняет окружающую среду¹ [3]. Одним из наиболее приемлемых и уже решаемых способов устранения данной проблемы является создание и использование биоразлагаемых полимерных материалов на основе природных материалов, не причиняющих вред окружающей среде и здоровью человека [4].

На сегодняшний день разработан новый подход к изготовлению биоразлагаемых полимерных материалов путем производства изделий, которые сохраняют физико-механические характеристики только в течение периода эксплуатации, а затем подвергаются физико-химическим, химическим, биологическим и деструктивным процессам под воздействием факторов окружающей среды, легко включаясь в процессы метаболизма природных биосистем [5, 6].

Биоразлагаемые полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, способные разрушаться в присутствии активных биологических

организмов и соответствующих условиях. В активной среде биоразлагаемые полимеры претерпевают значительные изменения молекулярной массы и механических характеристик, и сами способствуют образованию питательной среды для роста микроорганизмов [7–9]. В таких средах обычно протекают процессы гидролиза и фотохимического разрушения биоразлагаемых полимеров. Материалы распадаются на компоненты, участвующие в естественном цикле: воду, углекислый газ и биомассу. Биоразлагаемые полимеры способны к биодegradации в течение короткого времени, в отличие от традиционных полимеров, полученных из нефтехимического сырья [10–12].

Из многообразия природных полимеров, которые используют в качестве компонентов для создания биоразлагаемых композиций, можно выделить полисахариды, в частности, крахмал, который присутствует во многих видах растений, в их клубнях, семенах, стеблях и листьях и различается по происхождению: картофельный, рисовый, гороховый, пшеничный или кукурузный [13, 14].

Условно процессы получения биоразлагаемых полимерных материалов можно разделить на:

- 1) смешение нативного крахмала с синтетическими полимерами (полиэтилен, полипропилен и т.д.);
- 2) смешение нативного крахмала с природными полимерами;
- 3) получение термопластичного крахмала (ТПК) [15–17].

Для решения проблемы утилизации упаковочных материалов перспективным является создание биокomпозитов путем сочетания полезных свойств ТПК и синтетических полимеров [18].

Большое значение при изготовлении ТПК имеет тип пластификатора, так как от выбора этого компонента зависит формирование механических свойств. На

¹ Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019–2024. Hüerth, Germany; 2020. URL: <http://bio-based.eu/downloads/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2019-2024/>

протяжении долгого времени при получении ТПК помимо крахмала и глицерина использовали сорбитол. Как следует из результатов исследований [19–21], применение сорбитола в качестве пластификатора для изготовления ТПК, а в последующем биоразрушаемых гибридных композиций (БГК), подходит не для всех видов нативных крахмалов.

Авторы статьи [22] нашли замену сорбитолу и в качестве пластификатора использовали моноэфир глицерина и высших жирных кислот — моноглицериды дистиллированные (МГД) — $[\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHON})_4-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{R}]$ [23]. Биокпозиционные полимерные пленки, при изготовлении которых использовали МГД, характеризовались более высокими физико-механическими свойствами, а также имели высокий индекс биоразложения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

В исследовании использовали:

- полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 11503-070 (*Казаньоргсинтез*, Россия), со средней молекулярной массой $1.8 \cdot 10^4$ у.е.;
- глицерин марки ПК-94, плотностью 1240 кг/м³ (*Вымпел*, Россия), ГОСТ 6824-96²;
- МГД дистиллированный, произведенный по техническим условиям ТУ 10-1197-95³ (*РусХимТрейд*, Россия);
- крахмал кукурузный (*Крахмалопродукт*, Россия), ГОСТ 32159-2013⁴;
- крахмал рисовый (*Vinh Thuan Trading Import-Export*, Вьетнам);
- крахмал гороховый (*Roquette*, Франция);
- композиционные крахмалосодержащие материалы на основе полиэтилена (ПЭ) и ТПК.

Методы исследования

БГК получали на экструдере (*МашиПласт*, Россия), оснащенном или стренговой, или плоскоцелевой экструзионной головкой, при температурах по зонам экструдера от 115 (в зоне загрузки) до 140 °С (в зоне головки) [24].

² ГОСТ 6824-96. Межгосударственный стандарт. Глицерин дистиллированный. Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997 [GOST 6824-96. Interstate Standard. Distilled glycerine. General specifications. Moscow: Izd. Standartov; 1997.]

³ ТУ 10-1197-95 Моноглицериды дистиллированные. Технические условия. [ТУ 10-1197-95. Distilled monoglycerides. Technical conditions.]

⁴ ГОСТ 32159-2013. Межгосударственный стандарт. Крахмал кукурузный. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2019 [GOST 32159-2013. Interstate Standard. Maize starch. General specifications. Moscow: Standartinform; 2019.]

Физико-механические свойства образцов при растяжении определяли с помощью испытательной машины РМ-50 (*МашиПласт*, Россия), оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением StretchTest. Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) БГК измеряли при нормальных условиях, согласно ГОСТ 14236-81⁵. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки не превышал $\pm 1\%$. Предельные отклонения по диаметру стренговых и площадям поперечного сечения пленочных образцов составляли ± 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 (EN ISO 527-3⁶).

Определение водопоглощения исследуемых БГК проводили в соответствии с ГОСТ 4650-80⁷.

Для оценки динамики биоразложения БГК применяли метод компостирования. Образцы помещали в специальные лотки с биогумусом при температуре 23 ± 2 °С 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 (σ_p) и относительному удлинению при разрыве (ϵ_p), согласно ГОСТ 54530-2011⁸.

Оптические исследования внешнего вида БГК после компостирования проводили с помощью микроскопа Axio Imager.Z2m (*Carl Zeiss*, Германия) в проходящем и отраженном свете при увеличении $\times 50$ и $\times 200$.

⁵ ГОСТ 14236-81. Государственный стандарт СССР. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. М.: Издательство стандартов, 1992. [GOST 14236-81. USSR State Standard. Polymer films. Tensile test method. Moscow: Izd. Standartov; 1992.]

⁶ ISO 527-3. International Standard. Plastics — Determination of tensile properties. Part 3: Test conditions for films and sheets. Second edition, 2018-11. URL: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/70307/e804daa78e2747a6bb-d08ac486d58225/ISO-527-3-2018.pdf>

⁷ ГОСТ 4650-80. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. М.: Издательство стандартов, 2008. [GOST 4650-80. Interstate Standard. Plastics. Methods for the determination of water absorption. Moscow: Izd. Standartov; 2008.]

⁸ ГОСТ 54530-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения. М.: Стандартинформ, 2019. [GOST 54530-2011. National Standard of the Russian Federation. Resources saving. Packaging. Requirements, criteria and test scheme through composting and biodegradation. Moscow: Standartinform; 2019.]

Изучение химической структуры БГК осуществляли методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС) на приборе ФСМ–1201 (*ЕвроЛаб*, Россия) с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения с разрешением 1.0 см^{-1} (спектральный диапазон волновых чисел $375\text{--}7900 \text{ см}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При создании биоразлагаемых композиционных полимерных материалов необходимо учитывать технологические, эксплуатационные и другие их свойства, а также данные, характеризующие скорость их биодеструкции. Одно из требований, предъявляемых к создаваемому композиционному материалу – сохранение технологических характеристик, присущих основному полимеру, для обеспечения возможности его переработки на стандартном оборудовании [25].

На первом этапе работы изготовили БГК на основе ПЭНП и ТПК различного происхождения: кукурузного, горохового и рисового, подобрав необходимый интервал концентрационных соотношений компонентов, в которых доля ТПК составляет от 40 до 60 мас. % соответственно [22].

Следующим этапом исследования было установление сроков биоразложения полученных композиций. Для этого использовали комбинацию нескольких методов: компостирование в биогумусе и оценка водопоглощения. Вода является необходимым компонентом для обеспечения 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. Видно, что ПЭНП практически не поглощает воду, в то время как композиции, модифицированные крахмалом, поглощают ее в значительном количестве, причем с увеличением

Таблица 1. Результаты водопоглощения БГК
Table 1. Results of BHC water absorption

Состав композиции, мас. % Composition, wt %	Поглощение воды, % Water absorption, %
Исходный ПЭНП Raw LDPE	0.2
БГК (ТПК:ПЭ кукурузный крахмал 60:40) BHC (TPS:PE corn starch 60:40)	7.6
БГК (ТПК:ПЭ кукурузный крахмал 50:50) BHC (TPS:PE corn starch 50:50)	4.1
БГК (ТПК:ПЭ кукурузный крахмал 40:60) BHC (TPS:PE corn starch 40:60)	2.3
БГК (ТПК:ПЭ гороховый крахмал 60:40) BHC (TPS:PE pea starch 60:40)	7.9
БГК (ТПК:ПЭ гороховый крахмал 50:50) BHC (TPS:PE pea starch 50:50)	3.8
БГК (ТПК:ПЭ гороховый крахмал 40:60) BHC (TPS:PE pea starch 40:60)	2.1
БГК (ТПК:ПЭ рисовый крахмал 60:40) BHC (TPS:PE rice starch 60:40)	8.1
БГК (ТПК:ПЭ рисовый крахмал 50:50) BHC (TPS:PE rice starch 50:50)	5.6
БГК (ТПК:ПЭ рисовый крахмал 40:60) BHC (TPS:PE rice starch 40:60)	2.5

Примечание: ПЭНП – полиэтилен низкой плотности; БГК – биоразрушаемые гибридные композиции; ТПК – термопластичный крахмал, ПЭ – полиэтилен.

Note: LDPE is low density polyethylene, BHCs are biodegradable hybrid compositions, TPS is thermoplastic starch, and PE is polyethylene.

содержания ТПК в композициях увеличивается и водопоглощение. Можно предположить, что это связано со структурными процессами, протекающими в системе полимер–наполнитель. Происходит разрыхление полимерной матрицы, и увеличивается свободный объем между макромолекулами, что приводит к росту количества поглощенной воды. Наибольшим водопоглощением из исследованных БГК обладает композиция на основе рисового ТПК. Логично предположить, что эта композиция при попадании в почву будет быстрее подвергаться процессу биоразложения.

О протекании процесса биоразложения судили по результатам оптической микроскопии

и изменениям физико-химических свойств исследуемых материалов после выдержки их в почве.

Эксперимент проводили при температуре 23 °С и влажности почвы, соответствующей $70 \pm 10\%$ от ее максимальной влагоемкости. Время компостирования составляло один, три, и шесть месяцев. Образцы БГК и контрольный образец ПЭ 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 БГК состава ТПК:ПЭНП = 60:40 после полугода нахождения в биогумусе.

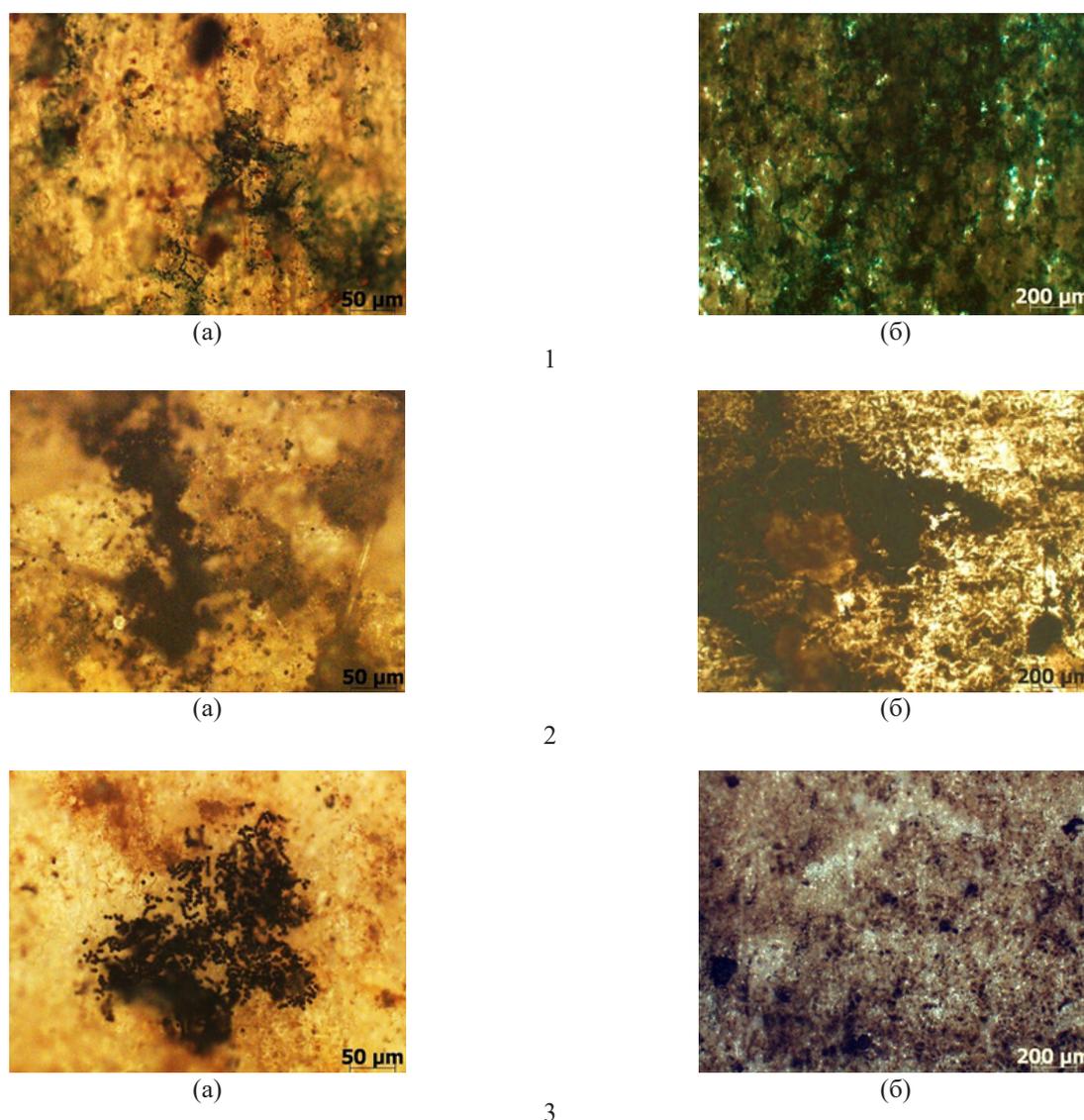


Рис. 1. Микрофотографии пленочных образцов после изъятия из биогумуса (1) БГК на основе кукурузного крахмала, (2) БГК на основе горохового крахмала, (3) БГК на основе рисового крахмала; (а) увеличение $\times 50$, (б) увеличение $\times 200$.

Fig. 1. Micrographs of film samples after removal from biohumus (1) corn starch BHC, (2) pea starch BHC, (3) rice starch BHC (a) increase $\times 50$, (b) increase $\times 200$.

Как следует из представленных микрофотографий, на поверхности композиционных образцов наблюдается локальное развитие почвенных микроорганизмов. Количество введенного ТПК слабо влияет на процесс в начальный период, однако динамика роста микроорганизмов на разных образцах при одном и том же содержании ТПК разного происхождения неодинакова. Для образца на основе кукурузного ТПК (1) характерно поверхностное развитие микроорганизмов 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. Композиции имеют рыхлую структуру и поверхностные дефекты, а также наблюдается разрушение наполнителя по всему объему образцов.

Результаты определения разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) для БГК после полугодичного компостирования представлены в табл. 2.

Как следует из полученных данных, после полугодичного нахождения исследуемых образцов в биогумусе с почвенными микроорганизмами величины их физико-механических характеристик снижаются. В процессе биоразложения происходит поглощение воды композиционными образцами, вследствие чего происходит изменение структуры материала. Вероятно, межмолекулярные взаимодействия, скрепляющие полимерную матрицу и наполнитель, ослабевают, что позволяет обнаружить видимые дефекты: образование рыхлой структуры поверхности вследствие разрушения наполнителя по всей поверхности образцов. Так, для БГК на основе

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний БГК до и после процесса биоразложения
Table 2. Results of physical and mechanical tests of BHC before and after biodegradation process

Соотношение ТПК:ПЭ TPS:PE ratio	σ_p , МПа ($\Delta \pm 0.2$) σ_b , МПа ($\Delta \pm 0.2$)	ϵ_p , % ($\Delta \pm 5$) ϵ_b , % ($\Delta \pm 5$)	σ_p , МПа ($\Delta \pm 0.2$) σ_b , МПа ($\Delta \pm 0.2$)	ϵ_p , % ($\Delta \pm 5$) ϵ_b , % ($\Delta \pm 5$)
1. 100% ПЭ 1. 100% PE	16	195	–	–
–	С МГД до биоразложения With DMG before biodegradation		С МГД после биоразложения With DMG after biodegradation	
2. ТПК на кукурузной основе 2. TPS based on corn				
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. ТПК на гороховой основе 3. TPS based on peas				
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. ТПК на рисовой основе 4. TPS based on rice				
60:40	11.2	96	5.2	41
50:50	11.9	104	7.3	56
40:60	12.8	115	8.9	87

Примечание: σ_p – разрушающее напряжение при растяжении, ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; МГД – моноглицериды дистиллированные; ТПК – термопластичный крахмал, ПЭ – полиэтилен.

Note: σ_p is a tensile stress at break, ϵ_p is a relative elongation at break, DMGs are distilled monoglycerides, TPS is thermo-plastic starch, and PE is polyethylene.

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 исследуемых пленочных композиций период их биоразложения будет коротким.

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

В первую очередь представляет интерес оценка интенсивности полос поглощения ОН-групп, расположенных между 3000 и 3600 cm^{-1} , и полос между 1000–1500 cm^{-1} , характерных для CH_2 , CH_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, ОН-групп глицерина, а также функциональных групп крахмала.

После полугода нахождения БГК в биогумусе в ИК спектре появляются пики поглощения в области 1000–1200 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии С–ОН группы, и 1500–1700 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии ацетамидных групп $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ и аминных групп NH_2 . Это позволяет связать их появление с действием активных микроорганизмов группы хитозановых грибов, которые образуют бактериальную микрофлору. В области 3000–3600 cm^{-1} наблюдали изменения интенсивности пиков поглощения ОН-групп. Это предположительно связано с тем, что ТПК в какой-то степени разрушает полимерную матрицу и, скорее всего, частично вымывается водой из композиции, что также позволяет сделать вывод об интенсивном протекании процессов биоразложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс биоразложения БГК композиций на основе ПЭНП и ТПК различного происхождения: кукурузного, горохового и рисового, при содержании ТПК в БГК от 40:60 мас. % с использованием нового пластификатора – МГД. Биоразложение проводили в биогумусе в течение

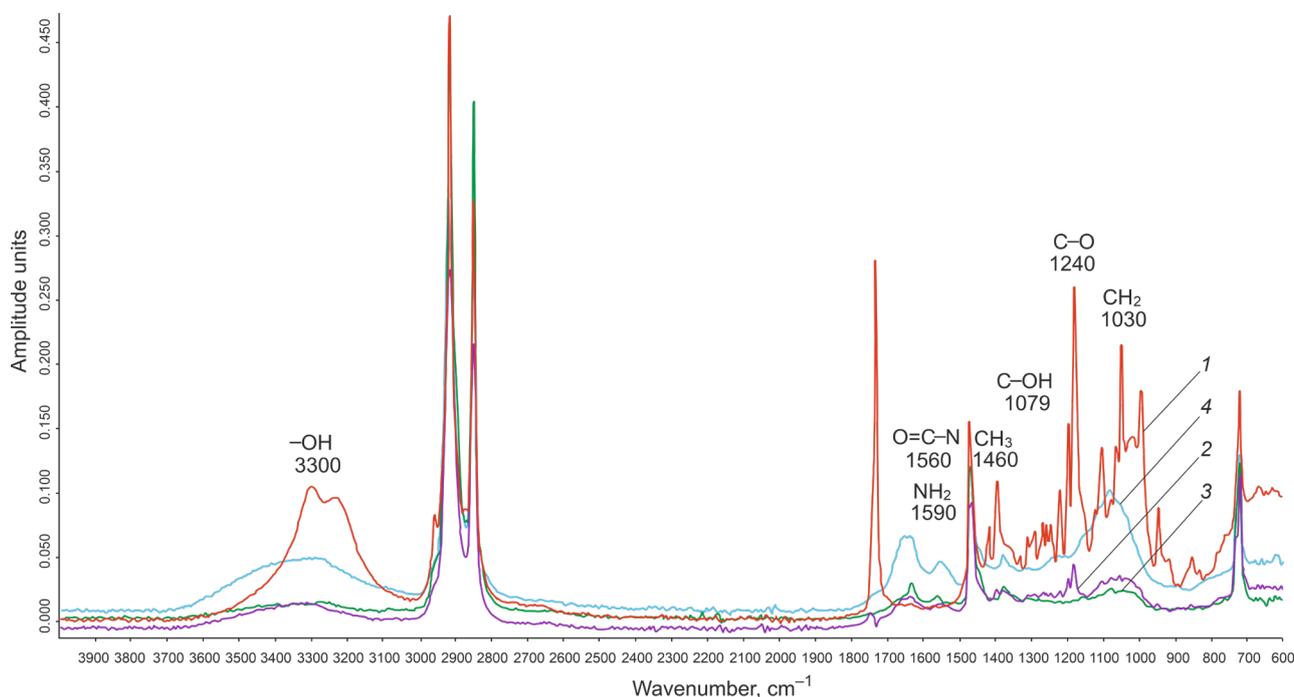


Рис. 2. ИК спектр БГК композиции на основе рисового крахмала
Красная линия (1) – спектр поглощения БГК до процесса биоразложения, фиолетовая (2) – спектр БГК после месяца процесса биоразложения, зеленая (3) – спектр БГК после трех месяцев биоразложения, голубая (4) – спектр БГК после полугода биоразложения.

Fig. 2. Infrared spectrum of the BHC based on rice starch.
Red line (1) is the BHC absorption spectrum before biodegradation; violet line (2) is the BHC spectrum after one month of biodegradation; green line (3) is the BHC spectrum after three months of biodegradation; blue line (4) is the BHC spectrum after six months of biodegradation.

полугода, с периодической оценкой свойств контрольных и рабочих образцов – через месяц, три месяца и полгода.

Из результатов эксперимента следует, что введенный 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 и анализ, проведенный методом ИКФС, подтвердили протекание спороношения активных микроорганизмов.

На основании полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования

ТПК с новым пластификатором – МГД в качестве модификатора полиолефинов для создания био-разлагаемых упаковочных материалов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-33-90284).

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No 19-33-90284.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвяк В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2019;(2):84–94. URL: <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2711/2295>
2. Kalia S. *Biodegradable Green Composites*. John Wiley & Sons; 2016. 368 p.
3. Ананьев В.В., Куликов П.П., Васильев И.Ю. Исследование полиолефиновых композиций, способных к разложению. *Packaging*. 2015;(3):46–48.
4. Nishat N., Malik A. 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*. 2016;20(Suppl. 1):S7–S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>
5. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
6. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr. Polym.* 2016;137:452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>

REFERENCES

1. Litvyak V.V. Prospects of manufacture of modern packaging materials with application of biodegradable polymer compositions. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya. = Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2019;(2):84–94 (in Russ.). URL: <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2711/2295>
2. Kalia S. *Biodegradable Green Composites*. John Wiley & Sons; 2016. 368 p.
3. Anan'ev V.V., Kulikov P.P., Vasil'ev I.Yu. Study of polyolefin compositions capable of degradation. *Packaging*. 2015;(3):46–48 (in Russ.).
4. Nishat N., Malik A. 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*. 2016;20(Suppl. 1):S7–S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>
5. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
6. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr. Polym.* 2016;137:452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>

7. Nguyen D. M., Do T.V.V., Grillet A-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2016;115:257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
8. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydr. Polym.* 2011;85(1):7–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
9. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Dutt Chauhan K. In: *Biodegradable polymers as packaging materials. Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
10. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7–8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
11. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test*. 2000;19(7):785–799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
12. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E., Aguirre-Loredo R-Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr. Polym.* 2021;251:117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>
13. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
14. Tabasum S., Younas M., Zaem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., NaemIqbal M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969–996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>
15. Wasserman L.A., Papakhin A.A., Borodina Z.M., et al. Some physico-chemical and thermodynamic characteristics of maize starches hydrolyzed by glucoamylase. *Carbohydr. Polym.* 2019;112:260–269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.096>
16. Kwon S.S., Kong B.J., Park S.N. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015;92:146–154. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.02.025>
17. Razavi S.M.A., Cui S.W., Ding H. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantia royleana* seed. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016;83:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076>
18. 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: *Биотехнология: состояние и перспективы развития: Материалы международного конгресса*. 2019. С. 102–104.
19. 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):34–38.
7. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2016;115:257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
8. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydr. Polym.* 2011;85(1):7–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
9. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Dutt Chauhan K. In: *Biodegradable polymers as packaging materials. Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
10. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7–8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
11. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test*. 2000;19(7):785–799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
12. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E., Aguirre-Loredo R-Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr. Polym.* 2021;251:117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>
13. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
14. Tabasum S., Younas M., Zaem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., NaemIqbal M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969–996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>
15. Wasserman L.A., Papakhin A.A., Borodina Z.M., et al. Some physico-chemical and thermodynamic characteristics of maize starches hydrolyzed by glucoamylase. *Carbohydr. Polym.* 2019;112:260–269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.096>
16. Kwon S.S., Kong B.J., Park S.N. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015;92:146–154. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.02.025>
17. Razavi S.M.A., Cui S.W., Ding H. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantia royleana* seed. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016;83:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076>
18. Lukin N.D., Kolkpikova V.V., Usachev I.S., Sardzhveladze A.S., Solomin D.A., Vasilyev I.Yu. Modification of polymer compositions with thermoplastic starch for bio-dependable packaging products. In: *Biotehnologiya: sostoyanie i perspektivy razvitiya: Materialy mezhdunarodnogo kongressa (Biotechnology: State and Development Prospects: Proceedings of the International Congress)*. 2019. P. 102–104 (in Russ.).
19. Kolkpikova V.V., Usachev I.S., Sardzhveladze A.S., Solomin D.A., Ananiev V.V., Vasil'ev I.Yu. Perfection of technology of application of the thermoplastic starch for biodegradable polymer film. *Pishchевaya promyshlennost'* = *Food Industry*. 2017;(8):34–38 (in Russ.).

20. Ananyev V.V., Nagornova I.V., Bablyuk E.B., Vasilyev I.Y., Varepo L.G. Polymer composites including natural additives degradation rate indication. In: *AIP Conference Proceedings*. 2017;1876(1):020091. <https://doi.org/10.1063/1.4998911>

21. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Папахин А.А., Сарджвеладзе А.С., Бородин З.М., Васильев И.Ю., Ананьев В.В. *Биологически разрушаемая термoplastичная композиция*: Пат. 2691988 РФ. Заявка № 2018146738; заявл. 26.12.2018. опубл. 19.06.2019.

22. 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;15(6):44–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>

23. Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolkpaka V. Effect of the biodegradable compounds composition with monoglycerides on mechanical properties. In: *Materials Science Forum*. 2021;1031:7–16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7>

24. Kolkpaka V., Usachev I., Papakhin A., Sardzhveladze A., Ananiev V. Thermoplastic composition with modified porous corn starch of biodegradability properties. In: *2019 Proceedings of the GEOLINS International Scientific Conference on Geosciences*. March 26–29, 2019. Athens, Greece. P. 33–41. <https://doi.org/10.32008/geolinks2019/b2/v1/04>

25. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Султанова Ю.М., Колпакова В.В. Влияние состава биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов на их физико-механические свойства и структуру. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2021;(5):31–38. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-5-31-38>

20. Ananyev V.V., Nagornova I.V., Bablyuk E.B., Vasilyev I.Y., Varepo L.G. Polymer composites including natural additives degradation rate indication. In: *AIP Conference Proceedings*. 2017;1876(1):020091. <https://doi.org/10.1063/1.4998911>

21. Lukin N.D., Kolkpaka V.V., Usachev I.S., Papakhin A.A., Sardzhveladze A.S., Borodina Z.M., Vasilev I.Yu., Ananev V.V. *Biologicheski razrushaemaya termoplastichnaya kompozitsiya (Biologically degradable thermoplastic composition)*: Pat. RF 2691988. Publ. 19.06.2019. (in Russ.).

22. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Kolkpaka V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch, and monoglycerides. *Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):44–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>

23. Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolkpaka V. Effect of the biodegradable compounds composition with monoglycerides on mechanical properties. In: *Materials Science Forum*. 2021;1031:7–16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7>

24. Kolkpaka V., Usachev I., Papakhin A., Sardzhveladze A., Ananiev V. Thermoplastic composition with modified porous corn starch of biodegradability properties. In: *2019 Proceedings of the GEOLINS International Scientific Conference on Geosciences*. March 26–29, 2019. Athens, Greece. P. 33–41. <https://doi.org/10.32008/geolinks2019/b2/v1/04>

25. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Sultanova Yu.M., Kolkpaka V.V. Composition effect of biodegradable compounds based on polyethylene, starch and monoglycerides on their physical-mechanical properties and structure. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik (All Materials. Encyclopaedic Reference Manual)*. 2021;(5):31–38 (in Russ.). <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-5-31-38>

Об авторах:

Васильев Илья Юрьевич, преподаватель кафедры Инновационные материалы принтмедиаиндустрии Института принтмедиа и информационных технологий ФГБОУ «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38). E-mail: iljanaras@yandex.ru. Scopus Author ID 57195569317, SPIN-код РИНЦ 2038-4156, <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

Ананьев Владимир Владимирович, к.т.н., профессор кафедры Инновационные материалы принтмедиаиндустрии Института принтмедиа и информационных технологий ФГБОУ «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38). E-mail: vovan261147@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 3099-6905, <https://orcid.org/0000-0002-2049-7929>

Чернов Мишель Евгеньевич, д.т.н., профессор кафедры Систем автоматизированного управления ФГБОУ «Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского (ПКУ)» (109004, Россия, Москва, ул. Земляной Вал, д. 73). E-mail: 1mishel@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 3412-9777, <https://orcid.org/0000-0001-9843-2183>

About the authors:

Ilya Yu. Vasilyev, Lecturer, Department of Innovative Materials for the Print Media Industry, Institute of Print Media and Information Technologies, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: iljanaras@yandex.ru. Scopus Author ID 57195569317, RSCI SPIN-code 2038-4156, <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

Vladimir V. Ananyev, Cand. Sci. (Eng.), Professor, Department of Innovative Materials for the Print Media Industry, Institute of Print Media and Information Technologies, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: vovan261147@yandex.ru. RSCI SPIN-code 3099-6905, <https://orcid.org/0000-0002-2049-7929>

Michel E. Chernov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department Automated Control Systems, K.G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management (73, Zemlyanoi Val ul., Moscow, 109004, Russia). E-mail: 1mishel@mail.ru. RSCI SPIN-code 3412-9777, <https://orcid.org/0000-0001-9843-2183>

Поступила: 30.03.2022; получена после доработки: 04.04.2022; принята к опубликованию: 06.06.2022.
The article was submitted: March 30, 2022; approved after reviewing: April 04, 2022; accepted for publication: June 06, 2022.