

УДК 543.2, 543.4, 545.5, 678.6, 678.7, 664.2

**М. В. Рымовская¹, М. В. Раткевич², А. Ф. Петрушеня¹,
И. А. Гребенчикова¹, Д. А. Рагатка³**

¹Белорусский государственный технологический университет

²ООО «Пласттрейд М»

³ЗАО «Гринэйр»

СОСТАВ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ УПАКОВКИ

Для тонкостенной и многослойной упаковки, изготовленной из разнообразных по составу, в том числе из трудноразрушаемых в окружающей среде материалов, сложно организовать рециклинг. Глобальная тенденция перехода к биологически разрушаемым материалам для производства таких изделий поддержана и в Республике Беларусь: в розничной продаже появляются упаковочные пакеты с маркировкой соответствия требованиям, позволяющим успешно их компостировать в смеси с растительными и пищевыми отходами. Изучение состава полимерной матрицы образца такого материала стало целью исследования.

Использованные методы исследования охватывали традиционные способы анализа состава полимеров как синтетического, так и природного происхождения. Качественно установлено присутствие в составе образца материала крахмала, показано малое содержание низкомолекулярных и зольных веществ, отсутствие азотсодержащих органических веществ. Изучение растворимости образца материала в органических растворителях и растворах кислот и щелочей позволило предположить многокомпонентный состав образца материала и оценить размер частиц крахмала. Кислотный гидролиз образца материала привел к установлению присутствия в составе полимерной матрицы относительно легко гидролизуемого с высвобождением кислот компонента, а также полилактида. Сравнение ИК-спектра образца материала с библиотекой спектров выявило наличие полимера терефталевой кислоты. Присутствие крахмала, полилактида и полимера терефталевой кислоты подтверждено термогравиметрическим анализом, оценено их содержание в материале по убыли массы образца при нагревании.

Ключевые слова: биоразлагаемая упаковка, полимерный материал, кукурузный крахмал, полилактид, молочная кислота, полимер терефталевой кислоты, растворимость, качественная реакция, ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

Для цитирования: Рымовская М. В., Раткевич М. В., Петрушеня А. Ф., Гребенчикова И. А., Рагатка Д. А. Состав полимерной матрицы биоразлагаемой упаковки // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2022. № 2 (259). С. 195–209.

**M. V. Rymovskaya¹, M. V. Ratkevich², A. F. Petrushenya¹, I. A. Grebenchikova¹,
D. A. Ragatka³**

¹Belarusian State Technological University

²LLC “Plasttrade M”

³CJSC “Greenair”

POLYMERIC MATRIX COMPOSITION OF BIODEGRADABLE PACKAGE

It is difficult to organize recycling for thin-walled and multilayer packaging made of various materials compositions, including materials that are difficult to destroy in the environment. The global trend of transition to biodegradable materials for the production of such products is also supported in the Republic of Belarus; packaging bags with conformity marks appear in retail sales, allowing them to be successfully composted in a mixture with plant and food waste. The study of the composition of the polymer matrix of such material became the study goal.

The research methods had covered the traditionally used methods for analyzing the polymer composition of both synthetic and natural origin. The presence of starch in the composition of the sample was qualitatively established, a low content of low molecular weight and ash substances, and the absence of nitrogen-containing organic substances were shown. The study of the solubility of the material sample in organic solvents and solutions of acids and alkalis made it possible to assume the multicomponent composition of the material sample and to estimate the size of starch particles. Acid hydrolysis of the material sample made it possible to establish the presence in polymer matrix composition of a relatively easily hydrolysable component with the release of acids, as well as polylactide. Comparison of the IR spectrum of the material sample with the library of spectra made it possible to reveal the presence of a terephthalic acid polymer. The pres-

ence of starch, polylactide and terephthalic acid polymer is confirmed by thermogravimetric analysis; their content in the material is estimated by the decrease in the sample weight upon heating.

Key words: biodegradable package, polymer material, corn starch, polylactide, lactic acid, terephthalic acid polymer, solubility, qualitative reaction, IR-spectroscopy, thermogravimetry.

For citation: Rymovskaya M. V., Ratkevich M. V., Petrushenya A. F., Grebenchikova I. A., Ragatka D. A. Polymeric matrix composition of biodegradable package. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 195–209 (In Russian).

Введение. Разложение традиционных синтетических упаковочных материалов (например, полиэтилена и полипропилена) длится десятки и сотни лет. Эти сроки могут быть значительно сокращены в случае использования биоразлагаемых полимеров как синтетического (произведенных на основе продуктов нефтехимии), так и естественного (полученных путем переработки сельскохозяйственного сырья, панцирей ракообразных, коровьего молока и др.) происхождения [1].

Переход к использованию биологически разрушаемых упаковочных материалов уже стал глобальной тенденцией. Принятое в январе 2020 г. Постановление Совета министров Республики Беларусь «О поэтапном снижении использования полимерной упаковки» [2] предусматривает создание отечественных технологий и организации производства биоразлагаемой упаковки из растительного сырья.

На территории Республики Беларусь в области признания упаковки биоразлагаемой действует тот же стандарт (ГОСТ EN 13432–2015 [3]), что и на территории Евросоюза (EN 13432:2000). Он устанавливает требования и критерии для определения способности упаковки и упаковочных материалов к биологическому разложению при компостировании или анаэробной переработке (условия и длительность процессов, содержание сухого остатка, органических и минеральных веществ). Кроме того, согласно стандарту признаваемый биоразлагаемым упаковочный материал должен состоять из компонентов, биоразлагаемость которых экспериментально доказана, поэтому наработка опыта установления компонентного состава полимерных биоразлагаемых упаковочных материалов становится актуальной.

В состав коммерчески выпускаемых биоразлагаемых упаковочных материалов часто входит сельскохозяйственное сырье (крахмал и целлюлозосодержащее), в том числе в модифицированном виде (термопластичные материалы на основе крахмала (TSC), ацетат целлюлозы (CA)) [4, 5], получаемые путем химического синтеза материалы из группы полиэфиров – полиэтиленадипаттерефталат (PBAT), полибутиленсукцинат (PBS), поликапролактон (PCL), продукты поликонденсации гидроксикислот (коммерциализировано производство полимо-

лочной кислоты) [6, 7], а также полигидроксиалканоаты микробного происхождения (PHA) [8]. Наибольший удельный вес в мировом производстве имеют материалы из группы полиэфиров (40,0%) и полилактоидов (44,3%) [9].

С середины 2019 г. на территории страны начато производство и продажа в розничной сети упаковочных пакетов с маркировкой соответствия EN 13432. По утверждению изготовителя [10], в состав данных пакетов входят лишь компоненты зерна кукурузы и не входят синтетические полимерные материалы, а сами пакеты полностью разлагаются при компостировании. На настоящий момент получение приемлемого по стоимости и прочности упаковочного материала из компонентов только природного происхождения с органолептическими свойствами синтетических полимеров типа полиэтилена – пока не решенная задача.

Основная часть. В состав зерна кукурузы входят биополимеры (крахмал, полисахариды клетчатки, белки) и низкомолекулярные органические и неорганические вещества. Последние в составе материала, перерабатываемого с использованием экструдеров, обуславливают изменение его свойств и снижение качества, вплоть до утраты технологичности, поэтому предположили предварительное фракционирование зерна кукурузы для отделения веществ неполимерного строения. Такое разделение на фракции заложено, например, в технологии кукурузного крахмала: проводится постадийное измельчение зерна кукурузы с целью разрушения растительных клеток и экстракции крахмала с сопутствующими примесями водой, из полученной суспензии выделяют различные фракции: крахмал, клетчатку, глютен, зародыш и др. [11]. В этом производстве тонкость помола зерна должна обеспечивать разрушение клеточной стенки для выхода гранул крахмала, по возможности, без их дробления (средний размер гранул 5–25 мкм) [12]. Для получения тонкостенных пластиковых изделий с приемлемой прочностью, напротив, требуется тонкое измельчение сыпучих компонентов, служащих наполнителями.

При использовании оборудования для производства синтетических пленочных изделий сложно успешно перерабатывать материалы, созданные на основе только лишь крахмала или

клетчатки. Работы по изучению свойств крахмала [13] и его модификации путем излучения [14] либо экструзии [15], направленные на улучшение технологических характеристик материалов на его основе, пока не дали желаемого результата, способы модификации целлюлозы более проработаны. Согласно данным [16, 17], для достижения удовлетворительных технологических показателей полимерная матрица материала должна включать более одного полимера, содержать наполнители и другие технологические добавки, при этом свойства полученной системы будут сильно отличаться от свойств ее составляющих.

Таким образом, представляло интерес подтверждение факта использования биополимеров кукурузы в качестве единственного сырья для производства упаковочного материала.

Цель работы – изучить состав полимерной матрицы образца упаковочного материала, заявленного как биоразлагаемый, и степень ее соответствия требованиям ГОСТ EN 13432–2015 «Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения. Проверочная схема и критерии оценки для распределения упаковок по категориям».

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись мешки для органических отходов размером 56×68 см (производитель – ООО «ЛогоПолимер», г. Логойск, Республика Беларусь), маркированные производителем как изготовленные на основе кукурузы и полностью разлагаемые при промышленном компостировании.

Предмет исследования – состав полимерной матрицы объекта исследования и степень соответствия его современным требованиям к биоразлагаемому упаковочному материалу.

Для установления состава полимерной матрицы были использованы методы анализа, применяемые для полимеров как биологического происхождения, так и полученных путем химического синтеза.

Органолептическая характеристика образца материала включала запах, цвет, оценку поверхности с использованием тактильного осязания. Установление влажности и содержания сухих веществ проводили по [18], доли минеральных веществ в сухом остатке – по [19]. Микроскопирование образца материала в виде пленки, волокнистого осадка после осаждения этанолом из суспензии в дихлорэтаноле и суспензий после нанесения их тонким слоем на предметное стекло и подсушивания осуществляли на биологическом микроскопе при увеличении 900×.

Химический анализ образца полимерного материала потребовал подготовки – дисперги-

рования на как можно более мелкие фрагменты для увеличения площади контакта частиц с реагентами. Механическое измельчение осуществляли на лабораторной мельнице IKAMF 10 basic. Для изучения растворимости образца материала использовались органические растворители известных товарных марок (бензин АИ-92, бензиновые растворители «Нефрас С2-80/120» и «Нефрас-С4-155/200», растворитель для смывки типографской краски С-К Chemicals G-Solv G-1 на основе предельных углеводородов), чистые органические растворители разных полярностей (трихлорметан, дихлорметан, нитробензол, бензол, толуол, диметилформамид, этиловый эфир уксусной кислоты, ацетон, н-гексан, ацетонитрил, нитрил акриловой кислоты), 10%-ные растворы серной кислоты и гидроксида натрия, хромовая смесь (приготовлена по [20]). Навеску воздушно-сухого полимерного материала, предварительно измельченного на лабораторной мельнице IKAMF 10 basic, помещали в пробирку с соответствующим реагентом и проводили визуальный контроль состояния реакционной массы через 2 ч, 2 и 7 сут.

Как показали результаты эксперимента, растворение образца материала наилучшим образом происходило в ди- и трихлорметане с образованием достаточно стабильной вязкой суспензии. Последующее внесение в суспензию этилового спирта приводило к образованию плотного осадка, по структуре напоминающего упругие спутанные волокна и имеющего большую удельную поверхность, чем исходный образец.

На основании полученных данных подготовку проб для последующих анализов осуществляли следующим образом. Навеску образца материала массой 3 г помещали в химический стакан, в который затем вносили 30 см³ дихлорэтана. Через 3–5 мин после образования вязкой суспензии вносили 20 см³ этанола, что приводило к выпадению в осадок нерастворимой в этаноле части материала. Осадок отделяли от мутноватой жидкой фазы, количественно переносили в чашку Петри и высушивали до постоянной массы.

В полученных дихлорэтаново-этанольном экстракте и волокнистом осадке устанавливали содержание редуцирующих веществ [21, с. 136–138] и белка [22], для чего осадок предварительно подвергали кислотному гидролизу по [21, с. 134–136] и [22] соответственно.

В зерне кукурузы основная масса белка распределена между двумя фракциями – проламиновой (растворима в этаноле) и глютенном (не растворим в воде и этаноле). Проламиновая фракция в зерне кукурузы прочно связана с клетчаткой. Для установления присутствия белка на анализ брали 10 см³ экстракта либо

1 г волокнистого осадка. При предполагаемом суммарном содержании компонентов кукурузы на уровне 50–100% от сухой массы материала ожидаемое количество проламиновой фракции белка в экстракте составило бы 0,01–0,02 г, глютен – 0,03–0,06 г.

Для установления наличия легкогидролизуемых веществ проводили процесс гидролиза образца материала в мягких условиях (кипячение в течение 3 ч с обратным холодильником в 2%-ном растворе HCl). Далее в непрогидролизованном остатке оценивали содержание трудногидролизуемых веществ, для чего осуществляли вторую ступень гидролиза (кипячение в течение 3 ч с обратным холодильником в 80%-ном растворе H₂SO₄).

Количество продуктов гидролиза оценивали по потере массы образца материала, а также по содержанию редуцирующих веществ в пересчете на глюкозу и уксусную кислоту [23, 24].

Для установления присутствия крахмала 0,1 г механически измельченного образца помещали в пробирку с дистиллированной водой. Экстракцию проводили при комнатной температуре в течение 1 сут, во втором варианте образец дополнительно кипятили в течение 5 мин. Присутствие крахмала в надосадочной жидкости устанавливали по реакции Штроемейера [25].

Наличие молочной кислоты устанавливали при помощи качественной реакции Уффельмана [26].

Для определения полимерной основы использовали метод инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр BrukerAlpha в инфракрасном спектре в режиме Transmittance с Фурье преобразованием).

Массовые концентрации и температуры сгорания компонентов материала устанавливали методом термогравиметрического анализа с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (Mettler Toledo Instruments, Швейцария).

Для установления доли терефталевой кислоты делали выборку коммерчески известных и разрабатываемых (упоминаемых только в научных статьях) полиэфиров разной структуры, рассчитывали молярную массу регулярного звена полимерной цепи в предположении регулярности ее структуры и определяли отношение молярной массы терефталевой кислоты (166 г/моль) к молярной массе звена цепи, выражали его в массовых процентах.

Аналитически установленный состав образца материала сравнивали с критериями оценки, приведенными в ГОСТ EN 13432–2015 (приложение А на с. 6) в части соответствия потерь массы при сжигании (должны быть не менее

50% от сухой массы) и состава существенных (составляющих более 1 мас. % от сухой массы) органических компонентов, к каждому из которых предъявляется требование биоразлагаемости.

Результаты и их обсуждение. Образец материала в виде пленки, приятен на ощупь, напоминает изделия из полиэтилена, немного хрустит при растирании между пальцами (подобный хруст ощущается при трении гранул крахмала друг о друга), имеет характерный запах поджаренной муки. Последнее может быть обусловлено процессами, происходящими при обработке крахмалсодержащих материалов в производственных экструдерах (в частности, набуханием, клейстеризацией и гидролизом крахмала).

Тонкого механического измельчения образца материала добиться не удалось из-за его упругих и эластических свойств. В измельченном образце материала качественно установлено присутствие крахмала. Кипячение измельченного образца в воде привело к более интенсивному окрашиванию надосадочной жидкости при внесении йода. Добиться приемлемого по точности результата количественного определения крахмала путем химического анализа не удалось, однако устанавливаемая массовая доля крахмала имела прямую корреляцию со степенью помола материала, и нами был сделан вывод о равномерном распределении крахмала в полимерной матрице и тесной связи с ней.

Влажность полимерного материала составила $7 \pm 1\%$ и была сопоставима с таковой для воздушно-сухих товарного кукурузного крахмала и зерна (до 14% по [27] и [28] соответственно).

Доля органических и минеральных (зольных) веществ в сухом остатке составила 97 ± 1 и 2 ± 1 мас. % соответственно.

Установлено, что в 10%-ном растворе серной кислоты образец материала не изменяет консистенции при температуре 20 и 80°C, однако цвет его становится белесым. В то же время при обработке хромовой смесью уже при 20°C окисление и полное растворение материала происходит менее чем за 10 мин.

При взаимодействии с 10%-ным раствором щелочи наблюдалась фрагментация материала с образованием хорошо различимого осадка, состоящего из мелких легких тонких пластинчатых фрагментов (см. фото на рис. 1). Масса осадка составила около 6,7% от массы сухих веществ образца. Продолжительность деструкции материала в щелочной среде зависит от температуры: процесс занимает от 10 мин до 1 ч и более при 80 и 20°C соответственно. Отмечен также характерный запах формальдегида – нормального продукта распада сахаров в щелочных условиях [29].

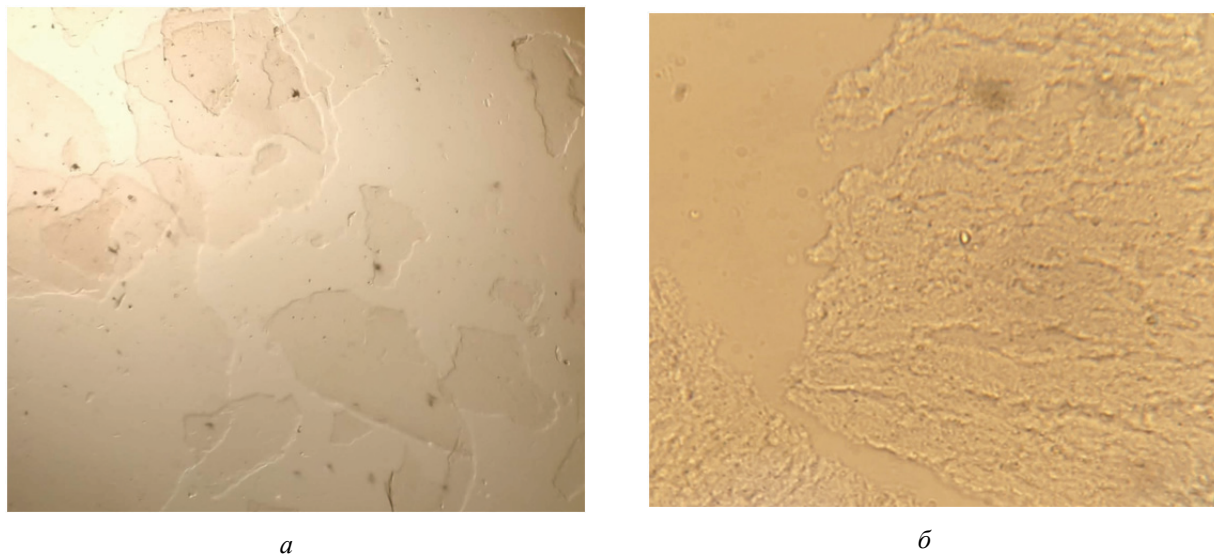


Рис. 1. Микрофотография нерастворимого в 10%-ном растворе NaOH остатка при увеличении:
а – 100×; б – 900×

Согласно литературным данным, при комнатной температуре в щелочных растворах происходит клейстеризация крахмала [30, с. 156], целлюлоза же растворима частично [31]. Как показали результаты эксперимента, нейтрализация надосадочной жидкости приводит к образованию суспензии, дающей яркую качественную реакцию на крахмал, что подтверждает его наличие в материале.

При взаимодействии образца материала с такими веществами, как бензол, нитробензол, толуол, диметилформамид, этиловый эфир уксусной кислоты и ацетон, наблюдалось его набухание и снижение упругости. При внесении образца материала в н-гексан жидкая фаза окрашивалась в желтый цвет предположительно из-за присутствия в составе материала липидов и жирорастворимых веществ [32]. Исследуемый материал растворим в трихлорметане (хлороформе) и дихлорметане (хлористом метиле) с образованием вязкой мутной суспензии. Отмечена закономерность повышения растворимости образца материала при ослаблении водородных связей между молекулами растворителя.

Для сравнения проверили растворимость в дихлорэтане наиболее распространенных синтетических пластмасс со сходными технологическими свойствами: линейного полиэтилена высокого давления, полиэтилена низкой плотности высокого давления и полипропилена. Результат был во всех случаях отрицательным, что позволило исключить присутствие данных полимеров в исследуемом образце материала.

Однако тот факт, что при взаимодействии образца с ди- и трихлорметаном не образуется истинный однородный раствор, говорит о на-

личии в составе образца более чем одного полимера. При этом как минимум один из них должен быть нерастворим или ограниченно растворим в хлороформе и хлористом метиле и как минимум один – растворим.

Поиск информации показал, что растворение в указанных веществах при температуре 20°C характерно для полистирола и его сополимеров, полиакрилатов [33], полилактида (PLA-пластика) [34], а при нагревании до 80°C – полиэтилентерефталата, полиэтилена, полипропилена. Крахмал и целлюлоза не растворяются в хлороформе [35], но этерифицированные ацетаты целлюлозы – растворимы [36].

Из-за быстрого испарения растворителей и высокой вязкости полученных суспензий выделить из них отдельные фракции для последующего анализа физическими методами (филтрованием и центрифугированием) не удалось. В дальнейших экспериментах учитывали различную растворимость компонентов материала в растворителях разной полярности. Так, первоначально проводили обработку образца менее полярными растворителями (ди- и трихлорэтаном) с целью его разрыхления. Далее осуществляли экстракцию компонентов, в большей степени взаимодействующих с полярными растворителями. Для этих целей использовали воду, растворимость которой в ди- и трихлорэтане невысока.

По результатам данного эксперимента установлено, что доля водорастворимых примесей составляет менее 1% от массы образца (это сопоставимо с зольностью материала). Редуцирующие вещества (моносахариды, органические кислоты) не обнаружены. Сделан вывод об отсутствии в составе материала водорастворимых

низкомолекулярных компонентов кукурузы, которые в производстве кукурузного крахмала в значительном количестве содержатся в зародыше и экстракте. Таким образом, показано, что не все компоненты зерна кукурузы входят в состав пластмассы.

Для ответа на вопрос, входят ли в состав материала клетчатка (содержащая проламиную фракцию белка кукурузы, растворимую в этаноле) и глютен (растворимая в щелочном растворе фракция белка), требовалось разделение суспензии, полученной при растворении образца материала в дихлорэтане, на две фракции по растворимости в этаноле. Этанол смешивается с дихлорэтаном в любых соотношениях, и внесение его в суспензию в избытке приводило к появлению в основном волокнистого осадка белого цвета (рис. 2), который легко отделялся фильтрованием. Количество и толщина волокон в осадке зависят от условий – чем интенсивнее перемешивание при смешении жидкостей, тем больше в составе осадка волокон и тем они тоньше.

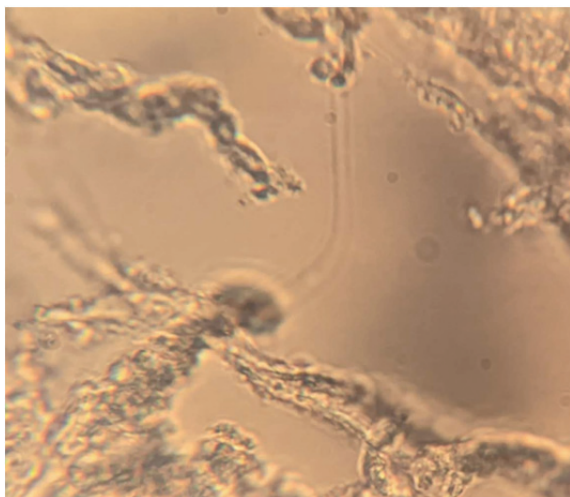


Рис. 2. Общий вид волокнистого осадка, выпадающего при внесении этанола в суспензию, полученную при растворении образца материала в дихлорэтане при увеличении 900×

Фильтрат и осадок анализировали отдельно, при этом получены следующие данные: содержание сухих веществ в фильтрате составило $0,4 \text{ г/дм}^3$, либо 8 мг/г абсолютно сухого образца материала ($0,8 \text{ мас. \%}$). Это сопоставимо с содержанием в материале проламинной фракции белка кукурузы. Количественный и качественный анализ показал отсутствие белка в составе сухих веществ фильтрата и волокнистого осадка. Данный факт говорит о том, что для производства биоразлагаемого материала фракции, содержащие белок (клетчатку и глютен), не использовали. На основании полученных резуль-

татов считаем справедливым полагать, что из компонентов растительного сырья в составе образца материала присутствует только крахмал.

Представлял интерес размер гранул крахмала в материале образца. Согласно данным микроскопирования окрашенной йодом дихлорэтановой суспензии их диаметр не превышал 1 мкм (рис. 3), в то время как по литературным данным размер гранул кукурузного крахмала составляет от 5 до 25 мкм [12].

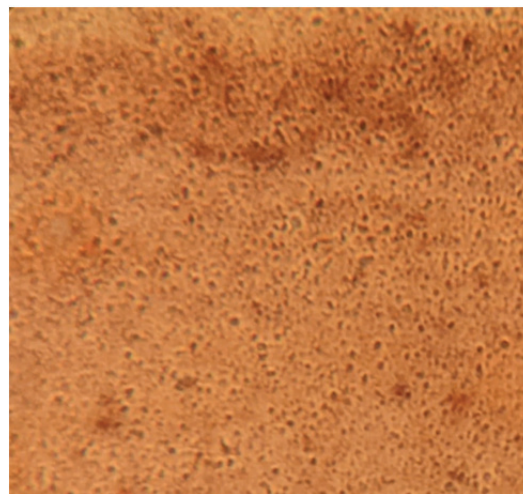


Рис. 3. Частицы крахмала (темные включения) в составе образца материала при увеличении 900×

Таким образом, гранулы кукурузного крахмала для производства образца материала, по-видимому, подвергают измельчению. Уменьшение размера гранул с 20 до примерно 1 мкм позволяет увеличить площадь их поверхности в 400 раз, что дает возможность придать их смеси с однородными по структуре полимерами свойства гомогенной системы. Технологически это позволяет формировать изделия меньшей толщины, например пленки, тогда как из материалов на основе неизмельченных гранул крахмала можно производить только достаточно толстостенные изделия, например одноразовую посуду.

Результаты гидролиза волокнистого осадка приведены в табл. 1.

Согласно полученным данным, отмечена аномально высокая концентрация редуцирующих веществ в составе фракции легкогидролизуемых полимеров (табл. 1). Этот факт можно объяснить присутствием в гидролизате, кроме моносахаридов, продуктов их глубокого распада – муравьиной и леулиновой кислот [37], а также других соединений, содержащих альдегидные группы. В то же время при кислотном гидролизе в мягких условиях синтетических, а также коммерчески производимых биоразлагаемых полимерных ма-

териалов образование альдегидов маловероятно. Продуктами гидролиза последних являются органические кислоты (адипиновая, янтарная, молочная, капроновая и др.).

Таблица 1
Содержание фракций полимеров с разной гидролизуемостью в абсолютно сухом веществе образца материала и содержание в них редуцирующих веществ, мас. %

Наименование фракции	Массовая доля фракции	Содержание в гидролизате редуцирующих веществ в пересчете на глюкозу
Легкогидролизуемые полимеры	42	Более 100
Трудногидролизуемые полимеры	30	42
Негидролизуемый остаток	27	Отсутствие

Основываясь на факте растворимости некрахмальных частей образца материала, предположили присутствие в его составе полилактида – одного из самых популярных полимеров, используемых в настоящее время для производства упаковки. Продуктом его полного гидролиза является молочная кислота, присутствие которой было качественно установлено нами в составе фракции трудногидролизуемых полимеров. Согласно литературным источникам, деполимеризация полилактида про-

исходит при температуре 80–120°C в присутствии оксидов цинка, алюминия и олова до лактида и олигомеров молочной кислоты, массовая доля которой составляет 0,4–6,4% [38]. В отсутствии катализатора при той же температуре процесс идет значительно медленнее [39].

Анализ образца материала методом ИК-спектроскопии показывает (рис. 4, линия 1), что ИК-спектры полимерной основы представляют собой аддитивное наложение ИК-спектров более чем одного материала: присутствуют характерные полосы, характерные для внутри- и межмолекулярных водородных связей в виде широкой полосы в области 3200–3550 (максимум 3326 см⁻¹), групп –CH₂– (2921 см⁻¹), групп –COOH (1710 см⁻¹)[40], более конкретное представление о структуре материала по этому спектру получить сложнее. Внутри- и межмолекулярные водородные связи характерны для соединений, в составе которых есть группы –OH и –CO–, –COOH, в частности крахмала и полилактида, но в составе этих соединений нет групп –CH₂–. Для сравнения ИК-спектры кукурузного крахмала и полилактида также представлены на рис. 4 (линии 2 и 3 соответственно).

Наиболее близким спектром по составу из стандартной библиотеки, поставляемой вместе с прибором, оказался спектр полиэфира на основе терефталевой кислоты (рис. 5), характерные пики его совпадают с характеристическими пиками образца практически на всех длинах волн, хоть на спектре образца материала их интенсивность ниже.

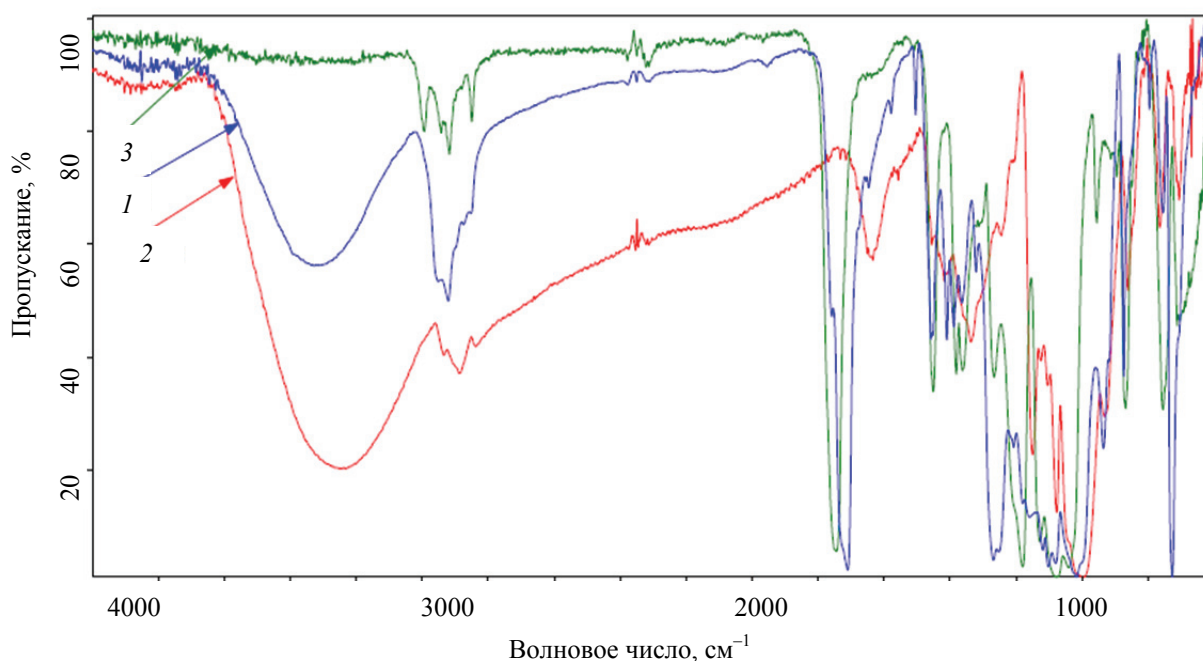


Рис. 4. ИК-спектры образца материала в сопоставлении с ИК-спектрами кукурузного крахмала и полилактида (спектр образца материала показан линией 1, кукурузного крахмала – линией 2, полилактида – линией 3)

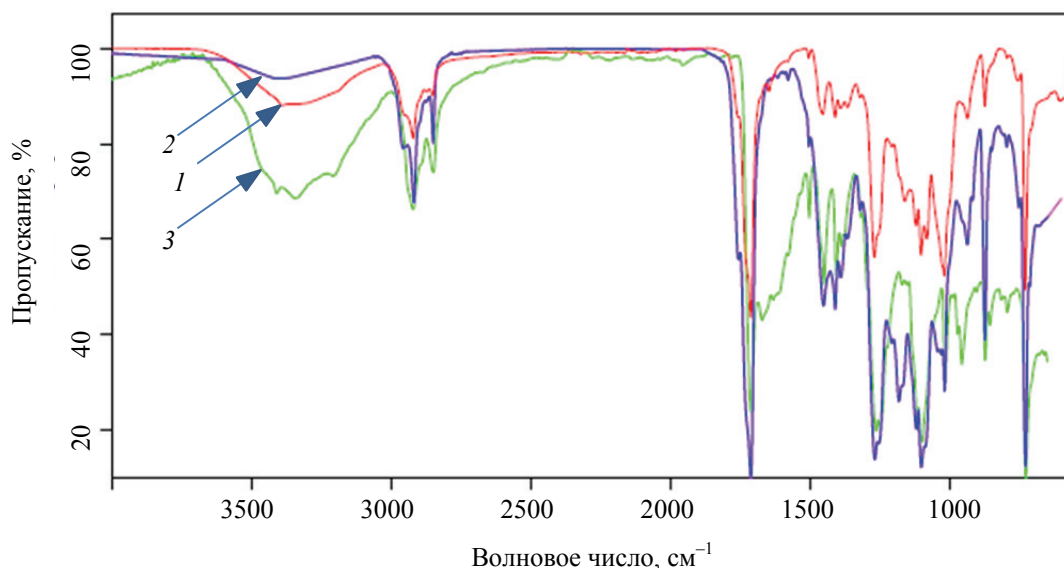


Рис. 5. ИК-спектры образца материала в сопоставлении с ИК-спектрами наиболее близких к нему органических соединений из библиотеки ИК-спектрофотометра (спектр образца материала показан линией 1, спектры полимеров на основе терефталевой кислоты показаны линиями 2 и 3)

Температуры разложения и сгорания компонентов, входящих в состав образца материала, можно узнать из термограммы (рис. 6). Регистрация потери массы образца с ростом температуры позволила оценить долю каждого компонента в составе материала. Потеря массы образца 2,2 мас. % в начале испытания (в интервале температур 28–110°C) связана с потерей влаги.

Путем анализа открытых источников информации с учетом полученных ранее экспериментальных сведений выяснили, что первое значимое

изменение массы образца на 16,5 мас. % протекает в интервале температур 260–322°C, соответствующих температуре разложения до простых соединений полимолочной кислоты (максимум скорости при 280–340°C [42]), а молочная кислота кипит (соответственно – очень интенсивно испаряется) при 85–122°C (данные сильно различаются для 80% и 100% молочной кислоты, зависят от ее оптической формы [43]). Таким образом, массовая доля полимолочной кислоты составляет ориентировочно 16,5%.

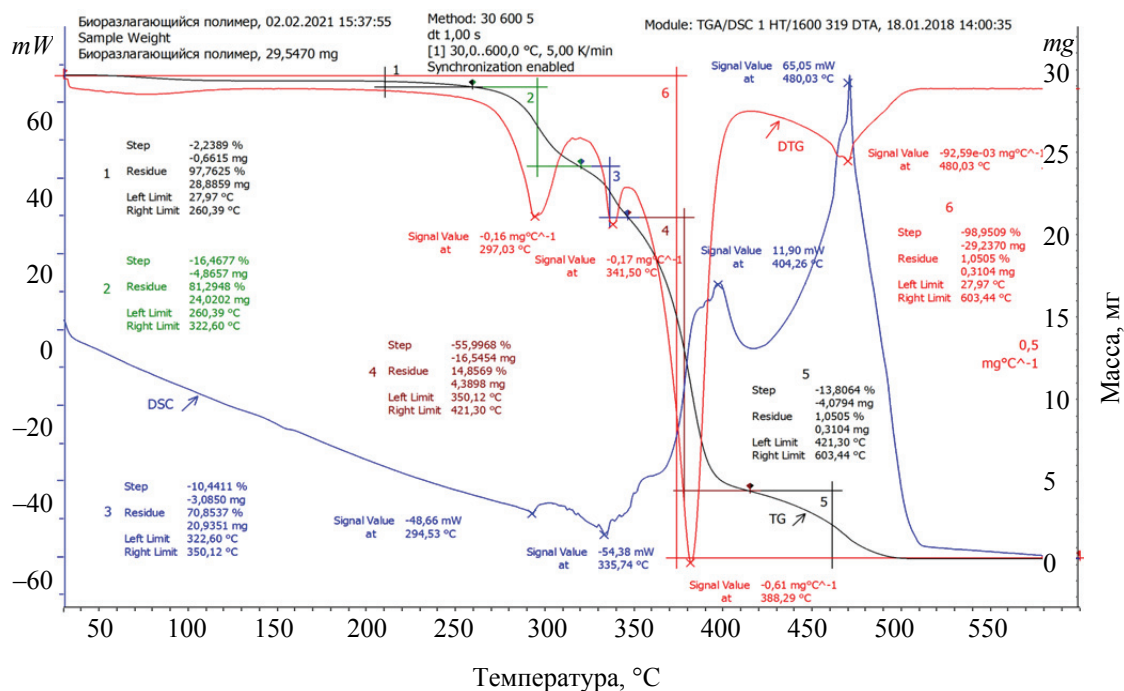


Рис. 6. Изменение массы образца материала при нагревании

Второй интервал температур, в пределах которого происходит потеря массы образца на 10,4 мас. % от исходной (322–350°C), соответствует температуре разложения полиэфиров терефталевой кислоты (для полиэтилентерефталата 350°C [44, с. 47]). В результате разложения образуются терефталевая кислота (имеет температуру плавления 427°C [44, с. 532] и температуру самовоспламенения 496°C [45, с. 9], поэтому остается в составе образца), все остальные продукты разложения – низкомолекулярные вещества, при температуре 350°C и выше и атмосферном давлении находятся в газообразном состоянии.

Третий интервал температур (350–421°C) характеризует самовоспламенение органических полисахаридов растительного происхождения. Например, температура самовоспламенения кукурузы дробленой составляет 355°C [45, с. 7], крахмала зернового – 625°C [45, с. 7], по другому источнику 410°C [46], целлюлозы хлопковой – 420°C [47] и лигнина 300–450°C [48, с. 28]. Ранее нами было показано, что в состав образца материала входит крахмал, остальные же фракции, образующиеся при измельчении кукурузы, в значимых количествах отсутствуют. Таким образом, на фракцию крахмала приходится около 56,0 мас. %.

Перед сгоранием последнего компонента ход кривой потери массы нетипичен – наблюдается выгнутый спуск. Мы связываем такой характер кривой с плавлением терефталевой кислоты с последующим самовоспламенением, и после ее сгорания остаются только минеральные компоненты (около 1 мас. %).

Таким образом, на полиэфир терефталевой кислоты приходится суммарная потеря массы в области температур 322–350 и 421–500°C соответственно и будет около 24 мас. %, причем масса терефталевой кислоты будет ориентировочно 57% от массы этого полиэфира.

Полиэфиры терефталевой кислоты сами по себе не подвержены разложению, но приобретают это свойство в результате внедрения в ход синтеза алифатических сомономеров [41], что приводит к увеличению количества сложноэфирных связей и уменьшению пространственных затруднений для атаки ферментами гидролитического действия. В качестве таких алифатических сополимеров часто выступают дикарбоновые кислоты (сукциновая, адипиновая) [49]. Результаты расчета удельной доли терефталевой кислоты в составе некоторых ее полиэфиров приведены в табл. 2.

Доля терефталевой кислоты в составе полиэтилен терефталата и полибутилен терефталата, практически не поддающихся биоразложению, составляет более 75 мас. %, их модификация адипиновой и янтарной кислотой приводят к снижению ее доли до 48–57 мас. %. Можно сделать вывод о принадлежности полиэфира терефталевой кислоты в составе образца материала к модифицированным путем удлинения цепи и потому – биоразлагаемым, а также на основании доли терефталевой кислоты в нем предположить, что это полиэтилен сукцинаттерефталат.

Таким образом, показано, что в состав образца материала входят полилактид (около 16 мас. %), крахмал (около 56 мас. %), биоразлагаемый полиэфир терефталевой кислоты (около 24 мас. %).

Ретроспективный анализ позволяет подтвердить эти выводы. К сожалению, о свойствах биоразлагаемых полиэфиров терефталевой кислоты не так много информации, поэтому ориентировались на свойства ПЭТФ. Этот материал растворим в дихлорметане и трихлорметане, не стоек к концентрированным щелочам [50]. Остаток после растворения образца материала в растворе щелочи, видимо, представлял собой каркасную сетку полилактида.

Таблица 2

Содержание терефталевой кислоты в полиэфирах разной структуры

Название полиэфира терефталевой кислоты	Химическая формула	Молярная масса одного звена*, г/моль	Доля терефталевой кислоты в составе полиэфира, мас. %
Полиэтилен терефталат	$(C_{10}H_8O_4)_n$	192	86,5
Полибутилен терефталат	$(C_{12}H_{12}O_4)_n$	220	75,5
Полибутилен адипат терефталат	$(C_{18}H_{20}O_7)_n$	348	47,7
Полибутилен сукцинат терефталат	$(C_{16}H_{16}O_7)_n$	320	51,9
Полиэтилен адипат терефталат	$(C_{16}H_{16}O_7)_n$	320	51,9
Полиэтилен сукцинат терефталат	$(C_{14}H_{12}O_7)_n$	292	56,8

* При условии регулярного строения.

Известно, что ПЭТФ растворяется и разрушается концентрированной серной кислотой [51, с. 109], в результате высвобождаются дикарбоновые кислоты, в нашем эксперименте приводившие к распаду сахаров до альдегидов. В составе негидролизуемого остатка останется терефталевая кислота (растворимость в воде и в серной кислоте 0,0019 и 2,0 г на 100 г растворителя соответственно [44, с. 532]) и основная часть полимолочной кислоты – для ее гидролиза требуются более жесткие температурные условия и / или присутствие катализаторов [38, 39].

Кроме установленных в составе образца компонентов, также важными могут быть не обнаруженные нами технологические добавки типа пластификаторов. Например, при разработке материала с подобным изученному составом в качестве пластификатора использовался глицерин [52]. Возможно, именно его присутствие мы зафиксировали при изучении растворимости образца материала в гексане.

Физические и химические свойства компонентов полимерной матрицы образца материала значительно различаются. В открытом доступе пока нет технологий, позволяющих получить упаковочный пакет только из крахмала, полилактида или полиэфира терефталевой кислоты, по органолептическим характеристикам напоминающий привычный потребителю полиэтиленовый. Для полилактида характерны высокие прочность и хрупкость, для полиэфиров терефталевой кислоты – гибкость и прочность. Получение полимеров из их смесей приводит к улучшению свойств полилактида без ущерба для его биоразлагаемости [54]. Рекомендуются также введение в такие смеси третьего полимера или наполнителей, в том числе наночастиц [55].

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что изученный образец материала соответствует требова-

ниям ГОСТ EN 13432–2015: потери массы при сжигании составляют более 50%, в состав материала входят полимерные органические компоненты, для каждого из них доказана биоразлагаемость.

В настоящий момент известны биотехнологические процессы производства широкого перечня органических веществ, используемых для химического синтеза биоразлагаемых полимерных материалов [9], в качестве основного сырья при этом используется сахарозо-, крахмал- и целлюлозосодержащее сырье (сахарный тростник, сахарная свекла, кукуруза, картофель, зерно, древесина), поэтому утверждение об использовании кукурузы как единственного сырья для производства всех составляющих материала может быть верным.

Заключение. В результате изучения состава образца материала доказано, что непосредственно из полимерных составляющих кукурузы (крахмал, полисахариды клетчатки, белки) в состав материала вошел только крахмал. Полилактид и биоразлагаемый полиэфир терефталевой кислоты могли быть получены из кукурузы опосредованно путем глубокой переработки ее углеводной части. Изученный образец соответствует требованиям ГОСТ EN 13432–2015 в части доли органической части и состава полимерной матрицы.

Результаты работы будут полезны при качественном и количественном анализе биоразлагаемых полимерных материалов в части подготовки к химическому анализу (растворение в подходящем растворителе имеет преимущество перед механическим измельчением), при химическом анализе и оценке его результата, а также для понимания особенностей работы с такими материалами и организации переработки отходов (вырубки от пакетов), разработки отечественных продуктов на основе биоразлагаемых полимерных материалов.

Список литературы

1. Beghetto V., Sole R., Buranello C., Al-Abkal M., Facchin M. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials (Basel)*. 2021. Vol. 14, no. 17. P. 4782–4806. DOI: 10.3390/ma14174782.
2. О поэтапном снижении использования полимерной упаковки: Постановление Совета министров Респ. Беларусь, 13.01.2020, № 7 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22000007&p1=1> (дата обращения: 15.02.2021).
3. Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения. Проверочная схема и критерии оценки для распределения упаковок по категориям: ГОСТ EN 13432–2015. Минск: Госстандарт, 2017. 27 с.
4. Литвяк В. В., Ловкис З. В. Фундаментальные и прикладные исследования крахмала и крахмалопродуктов // Труды БГУ. 2014. Т. 9. Ч. 2. С. 152–163.
5. Биодegradуемые пленочные материалы. Ч. 2. Биодegradуемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров / А. Ш. Закирова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. С. 114–121.

6. Биоразлагаемые полимеры – современное состояние и перспективы использования / Ф. Ш. Вильданов [и др.] // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19, № 1. С. 135–139.
7. Биоразлагаемая упаковка в пищевой промышленности / Г. Х. Кудрякова [и др.] // Пищевая промышленность. 2006. № 6. С. 52–54.
8. Processing of Bioplastics: a guideline / Institute for Bioplastics and Biocomposites. URL: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/EV_Processing-of-Bioplastics-2016.pdf (date of access: 09.06.2022).
9. Biopolymers facts and statistics 2020. Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use / Institute for Bioplastics and Biocomposites. URL: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf (date of access: 20.11.2020).
10. В магазинах появятся полностью разлагаемые пакеты. Они из кукурузы // Белорусские новости, 13.06.2019. URL: <https://naviny.online/article/20190613/156043311-v-magazinah-poyavyutsya-polnostyu-razlagaemye-pakety-oni-sdelany-iz> (дата обращения: 20.11.2020).
11. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н. Н. Трегубов [и др.]. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 472 с.
12. Физико-химические свойства картофельного крахмала / Д. Ш. Ягофаров [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 12. С. 212–215.
13. Исследование особенностей механизма химической модификации крахмала / В. Литвяк [и др.] // Наука и инновации. 2012. Т. 115, № 9. С. 64–69.
14. Литвяк В. В., Батян А. Н., Кравченко В. А. Модификация физико-химических и экологических свойств крахмала в результате его электронного облучения // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2018. № 3. С. 62–72.
15. Литвяк В. В., Москва В. В. Современные высокоэффективные технологии получения физически модифицированных крахмалов // Энергосберегающие технологии и технические средства в сельскохозяйственном производстве: доклады Международной научно-практической конференции, Несвиж, 12–13 июня 2008 г.: в 2 ч. Несвиж, 2008. Ч. 2. С. 176–180.
16. Chotiprayon P., Chaisawad B., Yoksan R. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 156. P. 960–968. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.121.
17. Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition / M. Ayumi Shirai [et al.] // Material Science and Engineering: C. Materials for biological application. 2013. Vol. 33, no. 7. P. 4112–4117. DOI: 10.1016/j.msec.2013.05.054.
18. Кукуруза. Метод определения влажности (измельченных и целых зерен): ГОСТ 29305–92. М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. 15 с.
19. Зерно. Методы определения зольности: ГОСТ 10847–2019. М.: Стандартинформ, 2019. 23 с.
20. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973. 717 с.
21. Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А., Рымовская М. В. Биотехнологическая переработка промышленных отходов. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2019. 153 с.
22. Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка: ГОСТ 10846–91. М.: Стандартинформ, 2009. 9 с.
23. Крахмал и крахмалопродукты. Термины и определения: ГОСТ 32902–2014. М.: Стандартинформ, 2019. 20 с.
24. Добавки пищевые. Кислота молочная E270. Технические условия: ГОСТ 490–2006. М.: Стандартинформ, 2007. 47 с.
25. Артеменко А. И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1987. 536 с.
26. Данченко Е. О. Биологическая химия: методические рекомендации к выполнению лабораторных работ. Витебск: ВГУ имени П. М. Машерова, 2012. 48 с.
27. Крахмал кукурузный. Общие технические условия: ГОСТ 32159–2013. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
28. Кукуруза. Требования при заготовках и поставках: ГОСТ 13634–90. М.: Стандартинформ, 2010. 10 с.
29. Химия углеводов / сост.: Ю. А. Овчарова, И. И. Бочкарева. Майкоп: Изд-во «ИП Кучеренко В. О.», 2019. 125 с.
30. Спасский Н. А. Клей для переплетных работ. М.: Искусство, 1953. 264 с.
31. Черная Н. И., Жолнерович Н. В. Технология щелочной целлюлозы. Минск: БГТУ, 2014. 71 с.
32. Краситель для гексана в трехфазной фазной системе // Форум химиков. URL: <http://www.chemport.ru/forum/viewtopic.php?t=31202> (дата обращения: 20.02.2021).

33. Полимерные материалы: методические указания к выполнению лабораторных работ / сост.: В. Г. Антонов, В. Н. Крутова. Набережные Челны: КамПИ, 2003. 20 с.
34. Ликбез по химикатам или что в чем растворяется // Технология печати 3D сегодня. URL: <https://3dtoday.ru/blogs/3dlab/introduction-to-chemicals-or-that-what-is-dissolved> (дата обращения: 13.12.2021).
35. Ловкис З. В., Литвяк В. В., Петюшев Н. Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов. Минск: Асобны, 2007. 178 с.
36. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешиной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
37. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1989. 496 с.
38. Килин Н. Л., Волгина Т. Н., Новиков В. Т. Утилизация полимерных отходов на основе полилактида // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г., Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. С. 408–409.
39. Пырх Т. В., Щербина Л. А., Можейко Ю. М. Термодеструкция полилактида и его рециклинг // Нефтехимия – 2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтепереработке, Минск, 27–30 нояб. 2018 г.: в 2 ч. Белорусский государственный технологический университет. Минск: БГТУ, 2018. Ч. 1. С. 151–153.
40. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. МГУ имени М. В. Ломоносова. М.: 2012. 55 с. URL: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf. (дата обращения: 13.12.2021).
41. Plastics and the microbiome: impacts and solutions / G. Lear [et al.] // Environmental Microbiome. 2021. Vol. 16, no. 1. P. 2–20. DOI: 10.1186/s40793-020-00371-w.
42. Термомеханические свойства полилактидов / Д. А. Белов [и др.] // Вестник БГУ. 2007. Сер. 2, № 3. С. 40–46.
43. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3. МЕД-ПОЛ / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. 641 с.
44. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. Полимерные-Трипсин / редкол.: Н. С. Зефилов (гл. ред.) [и др.]. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. 639 с.
45. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность горючих пылей. Общие требования: ГОСТ 12.1.041–83. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984. 22 с.
46. Костенко В. Г., Овчинников А. Е., Горбатов В. М. Производство крахмала. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 200 с.
47. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.: Наука, 1962. 713 с.
48. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2 ч. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. Ч. 2. 774 с.
49. Борисов Е. В центре внимания – биоразлагаемые полимеры // Химический журнал. 2005. № 4. С. 68–71.
50. Брагинский Г. И., Тимофеев Е. Н. Технология магнитных лент. М.: Химия, 1987. 328 с.
51. Энциклопедия полимеров. Т. 3. Полиоксадиазолы–Я // В. А. Кабанов (ред.). М.: Советская энциклопедия, 1977. 1152 с.
52. Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications / A. Nazrin [et al.] // Frontiers in Chemistry. 2020. Vol. 8, no. 213. P. 213–215. DOI: 10.3389/fchem.2020.00213.
53. Auras R., Harte B., Selke S. An overview of polylactides as packaging materials // Macromolecular Bioscience. 2004. Vol. 4, no. 9. P. 835–864. DOI: 10.1002/mabi.200400043.
54. Jiang L., Wolcott M. P., Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends // Biomacromolecules. 2006. Vol. 7, no. 1. P. 199–207. DOI: 10.1021/bm050581q.
55. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications / M. Nofar [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 125. P. 307–360. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.

References

1. Beghetto V., Sole R., Buranello C., Al-Abkal M., Facchin M. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials (Basel)*, 2021, vol. 14, no. 17, pp. 4782–4806. DOI: 10.3390/ma14174782.
2. About the phased reduction in the use of polymer packaging: Resolution of the Council of Ministers of the Republic of Belarus, 13.01.2020, no. 7. Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22000007&p1=1> (accessed 02/15/2021) (In Russian).

3. GOST EN 13432–2015. Requirements for the use of packaging through composting and biodegradation. Verification scheme and evaluation criteria for the distribution of packages by categories. Minsk, Gosstandart Publ., 2017. 27 p. (In Russian).
4. Litvyak V. V., Lovkis Z. V. Fundamental and applied research of starch and starch products. *Trudy BGU* [Proceedings of BSU], 2014, vol. 9, part 2, pp. 152–163 (In Russian).
5. Zakirova A. Sh., Kanarskaya Z. A., Mikhaylova O. S., Vasilenko C. V. Biodegradable film materials. Part 2. Biodegradable film materials based on natural, artificial and chemically modified polymers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, pp. 114–121 (In Russian).
6. Vil'danov F. Sh., Latypova F. N., Krasutskiy P. A., Chanyshv R. R. Biodegradable polymers – current state and prospects for use. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2012, vol. 19, no. 1, pp. 135–139 (In Russian).
7. Kudryakova G. Kh., Kuznetsova L. S., Shevchenko E. G., Ivanova T. V. Biodegradable packaging in the food industry. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food Industry], 2006, no. 6, pp. 52–54 (In Russian).
8. Processing of Bioplastics: a guideline / Institute for Bioplastics and Biocomposites. Available at: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/EV_Processing-of-Bioplastics-2016.pdf (accessed 09.06.2022).
9. Biopolymers facts and statistics 2020 Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use / Institute for Bioplastics and Biocomposites. Available at: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf (accessed 20.11.2020).
10. Fully degradable bags will appear in stores. They are from corn. *Belorusskiye novosti* [Belarusian News], 06/13/2019. Available at: <https://naviny.online/article/20190613/1560433311-v-magazinah-poyavyatsya-polnostyu-razlagaemye-pakety-oni-sdelany-iz> (accessed 20.11.2020) (In Russian).
11. Tregubov N. N., Zharova E. Ya., Zhushman A. I., Sidorova E. K. *Tekhnologiya krakhmala i krakmaloproduktov* [Technology of starch and starch products]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1981. 472 p. (In Russian).
12. Yagofarov D. Sh., Kanarskiy A. V., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A. Physical And Chemical Properties Of Potato Starch. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 12, pp. 212–215 (In Russian).
13. Litvyak V., Moskva V., Romashko O., Yurkhtovich N., Kaputsky F. Study of the features of the mechanism of chemical modification of starch. *Nauka i innovatsii* [Science and innovations], 2012, vol. 115, no. 9, pp. 64–69 (In Russian).
14. Litvyak V. V., Batyan A. N., Kravchenko V. A. Modification of the physicochemical and ecological properties of starch as a result of its electron irradiation. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya* [Journal of the Belarusian State University. Ecology], 2018, no. 3, pp. 62–72 (In Russian).
15. Litvyak V. V., Moskva V. V. Modern highly efficient technologies for obtaining physically modified starches. *Energosberegayushchiye tekhnologii i tekhnicheskiye sredstva v sel'skokhozyaystvennom proizvodstve: doklady Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Energy-saving technologies and technical means in agricultural production: reports of the International Scientific and Practical Conference]. Nesvizh, 2008, part 2, pp. 176–180 (In Russian).
16. Chotiprayon P., Chaisawad B., Yoksan R. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 156, pp. 960–968. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.121.
17. Ayumi Shirai M., Bonametti Olivato J., Salomão Garcia P., Maria Olivera Müller C., Victória Eiras Grossmann M., Yamashita F. Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly(lactic acid) addition. *Material Science and Engineering: C. Materials for biological application*, 2013, vol. 33, no. 7, pp. 4112–4117. DOI: 10.1016/j.msec.2013.05.054.
18. GOST 29305–92. Corn. Moisture determination method (crushed and whole grains). Moscow, IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1992. 15 p. (In Russian).
19. GOST 10847–2019. Grain. Ash content determination methods. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 23 p. (In Russian).
20. Voskresenskiy P. I. *Tekhnika laboratornykh rabot* [Technique of laboratory work]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 717 p. (In Russian).
21. Markevich R. M., Grebenchikova I. A., Rymovskaya M. V. *Biotekhnologicheskaya pererabotka promyshlennykh otkhodov. Laboratornyy praktikum* [Biotechnological processing of industrial waste. Laboratory practice]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 153 p. (In Russian).
22. GOST 10846–91. Grain and products of its processing. Protein determination method. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 9 p. (In Russian).

23. GOST 32902–2014. Starch and starch products. Terms and definitions. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 20 p. (In Russian).
24. GOST 490–2006. Food additives. Lactic acid E270. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 47 p. (In Russian).
25. Artemenko A. I. *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1987. 536 p. (In Russian).
26. Danchenko E. O. *Biologicheskaya khimiya* [Biological chemistry]. Vitebsk, VGU imeni P. M. Masherova Publ., 2012. 48 p. (In Russian).
27. GOST 32159–2013. Corn starch. General specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 12 p. (In Russian).
28. GOST 13634–90. Corn. Requirements for procurement and supply. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 10 p. (In Russian).
29. *Khimiya uglevodov* [Chemistry of carbohydrates] / comp.: Yu. A. Ovcharova, I. I. Bochkareva. Maykop, Izdatel'stvo "IP Kucherenko V. O." Publ., 2019. 125 p. (In Russian).
30. Spassky N. A. *Kley dlya perepletnykh rabot* [Glue for binding works]. Moscow, Iskusstvo Publ., 1953. 264 p. (In Russian).
31. Chernaya N. I., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya shchelochnoy tsellyulozy* [Technology of alkaline cellulose]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 71 p. (In Russian).
32. Dye for hexane in a three-phase phase system. *Forum khimikov* [Forum of Chemists]. Available at: <http://www.chemport.ru/forum/viewtopic.php?t=31202> (accessed 20.02.2021) (In Russian).
33. *Polimernyye materialy* [Polymeric materials] / comp.: V. G. Antonov, V. N. Krutova. Naberezhnyye Chelny, KamPI Publ., 2003. 20 p. (In Russian).
34. Educational program on chemicals or what dissolves in what. *Tekhnologiya pechati 3D segodnya* [3D printing technology today]. Available at: <https://3dtoday.ru/blogs/3dlab/introduction-to-chemicals-or-that-what-is-dissolved> (accessed 13.12.2021) (In Russian).
35. Lovkis Z. V., Litvyak V. V., Petyushev N. N. *Tekhnologiya krakhmala i krakhmaloproduktov* [Technology of starch and starch products]. Minsk, Asobny Publ., 2007. 178 p. (In Russian).
36. *Struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva tsellyuloz i nanokompozitov na ikh osnove* [Structure and physicochemical properties of celluloses and nanocomposites based on them] / ed. L. A. Aleshina, V. A. Gurtova, N. V. Melekh. Petrozavodsk, Izdatel'stvo PetrGU Publ., 2014. 240 p. (In Russian).
37. Kholkin Yu. I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Technology of hydrolysis production]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p. (In Russian).
38. Kilin N. L., Kimbaev K., Minusenko M. S., Kroshechkin A. D. Utilization of polymer waste based on polylactide. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke: materialy XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov i molodykh uchenykh imeni professora L. P. Kuleva* [Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the XVIII International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after Professor L. P. Kulev]. Tomsk, 2017, pp. 408–409 (In Russian).
39. Pyrkh T. V., Shcherbina L. A., Mozheiko Yu. M. Thermal destruction of polylactide and its recycling. *Neftekhimiya – 2018: materialy I Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma po khimicheskim tekhnologiyam i po neftepererabotke* [Petrochemistry – 2018: materials of the I International Scientific and Technical Forum on Chemical Technologies and Oil Refining]. Minsk, 2018, part 1, pp. 151–153 (In Russian).
40. Tarasevich B. N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, MGU imeni M. V. Lomonosova Publ., 2012. 55 p. Available at: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf. (accessed 13.12.2021) (In Russian).
41. Lear G., Kingsbury J. M., Franchini S., Gambarini V., Maday S. D. M., Wallbank J. A., Weaver L., Pantos O. Plastics and the microbiome: impacts and solutions. *Environmental Microbiome*, 2021, vol. 16, no. 1, pp. 2–20. DOI: 10.1186/s40793-020-00371-w.
42. Krul' L. P., Polikarpov A. P., Klimovtsova I. A. Thermomechanical properties of polylactides. *Vestnik BGU* [Bulletin of BSU], 2007, issue 2, no. 3, pp. 40–46 (In Russian).
43. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia] / by I. L. Knunyants. Moscow, Bol'shaya rossiyskaya entsiklopediya Publ., 1992. 641 p. (In Russian).
44. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia] / by N. S. Zefirov. Moscow: Bol'shaya rossiyskaya entsiklopediya Publ., 1995. 639 p. (In Russian).

45. GOST 12.1.041–83. System of labor safety standards. Fire and explosion safety of combustible dusts. General requirements. Moscow, Gosudarstvennyy komitet SSSR po standartam Publ., 1984. 22 p. (In Russian).
46. Kostenko V. G., Ovchinnikov A. E., Gorbatov V. M. *Proizvodstvo krakhmala* [Starch production]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1983. 200 p. (In Russian).
47. Nikitin N. I. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Nauka Publ., 1962. 713 p. (In Russian).
48. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost' veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya* [Fire and explosion hazard of substances and materials and means of extinguishing them]. Moscow, Ass. "Pozhnauka" Publ., 2004, part 2. 774 p. (In Russian).
49. Borisov E. Biodegradable polymers in the spotlight. *Khimicheskiy zhurnal* [Chemical journal], 2005, no. 4, pp. 68–71 (In Russian).
50. Braginsky G. I., Timofeev E. N. *Tekhnologiya magnitnykh lent* [Technology of magnetic tapes]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 328 p. (In Russian).
51. *Entsiklopediya polimerov. T. 3. Polioksadiazol'–Ya* [Encyclopedia of polymers. Vol. 3. Polyoxadiazoles-I] / ed. V. A. Kabanov. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1977. 1152 p. (In Russian).
52. Nazrin A., Sapuan S. M., Zuhri M. Y. M., Ilyas R. A., Syafiq R., Sherwani S. F. K. Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications. *Frontiers in Chemistry*, 2020, vol. 8, no. 213, pp. 213–215. DOI: 10.3389/fchem.2020.00213.
53. Auras R., Harte B., Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 2004, vol. 4, no. 9, pp. 835–864. DOI: 10.1002/mabi.200400043.
54. Jiang L., Wolcott M. P., Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7, no. 1, pp. 199–207. DOI: 10.1021/bm050581q.
55. Nofar M., Sacligil D., Carreau P. J., Kamal M. R., Heuzey M.-C. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 125, pp. 307–360. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.

Информация об авторах

Рымовская Мария Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Раткевич Максим Вадимович – инженер-технолог. ООО «Пласттрейд М» (223119, Логойский р-н, Окаловский с/с, дер. Метличицы, участок № 1, Республика Беларусь). E-mail: panic44@mail.ru

Петрушеня Александр Федорович – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: petralexf@gmail.com

Гребенчикова Ирина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gre@tut.by

Рагатка Дмитрий Анатольевич – инженер-химик. ЗАО «Гринэйр» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 24, Республика Беларусь). E-mail: ragatka@avanta.by

Information about the authors

Rymovskaya Mariya Vasil'yevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Ratkevich Maksim Vadimovich – Process Engineer. LLC "Plasttrade M" (area no. 1, Metlichitsy village, Okalovskii village council, 223119, Logoisk district, Republic of Belarus). E-mail: panic44@mail.ru

Petrushenya Aleksandr Fedorovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petralexf@gmail.com

Grebchenikova Irina Aleksandrovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gre@tut.by

Ragatka Dmitriy Anatol'yevich – Chemical Engineer. CJSC "Greenair" (24, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ragatka@avanta.by

Поступила 15.06.2022