

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**»

Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Базовая кафедра биотехнологии

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ Т. Г. Волова

« ____ » _____ 2023 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Исследование композитных плёнок на основе полигидроксиалканоатов с
улучшенными физико-механическими характеристиками, обладающих
антимикробной активностью

06.04.01 – Биология

06.04.01.01 – Микробиология и биотехнология

Руководитель _____ профессор, д.б.н. Т.Г. Волова

Выпускник _____ А.А. Богатова

Рецензент _____ доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Суковатый

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация на тему «Исследование композитных плёнок на основе полигидроксиалканоатов с улучшенными физико-механическими характеристиками, обладающих антимикробной активностью» содержит 88 страниц текстового документа, 17 иллюстраций, 12 таблиц, 105 использованных источника и 8 приложений.

БИОПОЛИМЕРЫ, ПОЛИГИДРОКИАЛКАНОАТЫ, ПОЛИЛАКТИД, ПОЛИКАПРОЛАКТОН, ПЛАСТИФИКАТОРЫ, ЭФИРНОЕ МАСЛО ОРЕГАНО, АНТИМИКРОБНАЯ БИОРАЗЛАГАЕМАЯ УПАКОВКА.

Цель работы – изготовить композитные плёнки из трёх типов полимеров (ПГА, ПКЛ, ПЛА) с внесением пластификатора и антимикробного агента, изучить их характеристики и антибактериальную способность с потенциалом использования в пищевой упаковке.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи: изготовить плёнки из ПГА, ПКЛ и ПЛА в разных процентных соотношениях для выявления оптимальных пропорций полимеров; изготовить пластифицированные композитные плёнки, а также с включением антимикробного агента; исследовать физико-механические и термические свойства полученных образцов: гидрофобность, прочность, удлинение при разрыве, температуру плавления; оценить антимикробную активность полученных образцов в отношении *E.coli* и *Micrococcus luteus*.

Разработка биоразлагаемой упаковки с высвобождением антимикробного агента является актуальным направлением биотехнологии. В данной работе основным компонентом плёнок является ПГА, свойства образцов были улучшены путем смешивания биополимеров, пластификации и добавления эфирного масла в качестве антибактериального агента.

В работе были исследованы физико-химические свойства 72 образцов плёнок из ПГА, а также антимикробная активность 8 плёнок на основе ПГА.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Требования к упаковочным материалам	9
1.2 Свойства биоразлагаемых полимеров.....	11
1.3 Биополимеры, используемые в производстве упаковки.....	13
1.3.1 Полигидроксиалканоаты	15
1.3.2 Полилактид	17
1.3.3 Поликапролактон	19
1.4 Биодegradация полимеров.....	21
1.5 Модификация механических характеристик полимеров	25
1.6 Пластификация полимеров	27
1.7 Использование эфирных масел в качестве антимикробных агентов в упаковке	30
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	34
2.1 Объекты исследования	34
2.2 Синтез ПГА бактериями <i>Cupriavidus eutrophus B10646</i>	35
2.3 Изготовление пленочных образцов.....	37
2.4 Исследование поверхностных свойств	38
2.5 Исследование физико-механических свойств.....	38
2.6 Термический анализ образцов	38
2.7 Диско-диффузный метод исследования антимикробной активности	39
2.8 Санитарное исследования изделий, изготовленных из полимерных материалов	39
2.9 Статистическая обработка.....	40
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	41
3.1 Синтез и характеристика ПГА	41
3.2 Получение исследуемых образцов	41
3.3 Поверхностные характеристики плёнок	44

3.4 Физико-механические свойства.....	47
3.5 Теплофизические параметры плёнок из ПГА	51
3.6 Характеристики композитных плёнок на основе ПГА с улучшенными физико-механическими характеристиками, обладающих антимикробной активностью	54
3.7 Антимикробный анализ плёнок из ПГА, содержащих масло орегано	58
3.8 Исследование изделий, предназначенных для контакта с мясной и рыбной продукцией.....	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	63
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	64
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	65
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	78

ВВЕДЕНИЕ

С 50-х годов прошлого века спрос на полимерные упаковочные материалы неуклонно растет, что связано с их ролью в производстве одноразовых изделий, предметов первой необходимости и ростом пищевого производства [31]. На сегодняшний день в качестве упаковки в основном используют пластмассы на нефтяной основе благодаря их низкой коммерческой стоимости, высоким прочностным, механическим и барьерным свойствам, легким весом, а также возможности получения сложных комбинированных многослойных структур [98]. Ежегодно производится около 380 миллионов тонн пластика на что расходуется около 410 миллионов тонн ископаемого топлива, которое может быть использовано для разрешения энергетического кризиса. Предполагаемое накопление пластика к 2040 году составит 3,8 млрд тонн, в то время как проблема утилизации ещё не решена [45].

Упаковка занимает от 38% всей пластиковой продукции, а 25% производимого пластика представляют пленки [102]. Основными материалами, используемыми в этой сфере, являются полиэтилен высокой, низкой и очень низкой плотности, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид, полистирол и полипропилен. Однако такие пластмассы не поддаются биологическому разложению, что создает серьезные экологические проблемы для окружающей среды [59]. Социально-экономические ограничения и технические проблемы многих стран не позволяют массово перерабатывать пластмассовые отходы, и большая часть использованных пластиковых материалов либо вывозится на свалки, либо остается в окружающей среде. Одним из последствий сброса отходов в океан является истощение морской флоры и фауны. По данным 2015 года более 330 миллиардов фунтов пластика уже находится в мировом океане, и тенденция накопления только возрастает [39]. Процесс разложения пластика зависит от многих факторов, таких как тип материала, температура, влажность, попадание солнечных лучей и в среднем длится около 1000 лет, что позволяет ему существовать в среде не одно поколение и может привести к вымиранию различных морских видов [95]. А для размещения пластика на суше только в

России используется более 5 миллионов гектаров земель, увеличиваясь с каждым годом на совокупную площадь городов Москва и Санкт-Петербург.

Угроза окружающей среде состоит не только в загрязнение огромных территорий пластиком, но и во вредных химических веществах, которые остаются после пребывания неразлагаемой упаковки в естественной среде, значительном уровне высокотоксичных выбросов при производстве, изменение цикла диоксидного углерода [37].

В последние годы актуальной проблемой стали микропластики, данная тема ранее в значительной степени игнорировалась. Микропластик – синтетическая твердая пластиковая частица или полимерная матрица правильной или неправильной формы размером от 1 до 5 мм, формирующаяся при разложении нефтепроизводных пластмасс. Микропластики уже найдены практически во всех окружающих средах, включая моря, реки, озера, почву, отложения. Они могут оказывать вредное воздействие на человека и его здоровье. В процессе производства пластика возможно добавление различных дополнительных химических веществ, которые могут быть токсичными даже в чрезвычайно низких концентрациях. Микропластики также могут переносить связанные с ним органические загрязнители, тяжелые металлы, вредные микробы и патогены в окружающую среду, где они могут оказывать химическое, микробиологическое и экологическое воздействие [10].

Кроме того, безопасность пищевых продуктов – ещё одна глобальная проблема, тесно связанная со здоровьем человека. За последние годы заболевания, вызываемые бактериями пищевого происхождения, вызвали серьезные проблемы. По оценкам Всемирной организации здравоохранения, более 600 миллионов человек столкнулись с заболеваниями пищевого происхождения, а 420 тыс. случаев закончилось летальным исходом [26]. Бактериальная адгезия и колонизация бактериями полимера образуют резервуар для возбудителей заболеваний, что приводит к различным инфекциям и ухудшению качества пищевых продуктов. Включение противомикробных и/или антиоксидантных веществ в биополимер направлено

на обеспечение безопасности качества и продления срока годности пищевых продуктов путем предотвращения или замедления роста патогенных организмов. Упаковочные материалы могут приобретать противомикробную активность за счет добавления антимикробных компонентов в полимерную матрицу, облучения поверхности, которое производит активные окисляющие частицы, включения эфирных масел [54, 87].

Использование биоразлагаемых полимеров взамен пластиком на нефтяной основе является современной необходимостью. В природной среде биополимеры деградируют под воздействием микроорганизмов в процессе ферментативного катализа или химического гидролиза до безопасных конечных продуктов, таких как CO_2 , CH_4 , вода, биомасса.

Перспективным материалом для создания упаковки являются полигидроксиалканоаты (ПГА) – семейство натуральных полиэфиров, получаемых путем микробного биосинтеза. Биосинтез полимера контролируется метаболическим профилем бактерий, используемым сырьем и специфичностью субстрата ПГА-синтазы. В зависимости от состава мономера и длины цепи, ПГА проявляют различные физико-химические свойства, начиная от гибких термопластичных эластомеров и заканчивая жесткими термопластами [90]. Различные конструктивные варианты позволяют получать полимеры со свойствами и способами переработки, аналогичными нефтяным пластмассам, например, полипропилену [31]. Неоспоримым преимуществом этого класса является способность к биодegradации в различных средах, таких как почва, свалки, при компостировании, а также биосовместимость [66]. Однако стоимость синтеза и обработки ПГА являются существенным минусом данного класса полимеров и ограничивают их массовое промышленное производство [40].

В тех же целях применяют поликапролактон (ПКЛ) – это полукристаллический, полностью биоразлагаемый, простой в обработке и дешевый полимер. Он обладает превосходной прочностью и гибкостью, но плохая изоляция от кислорода и воды резко ограничивает его применение в

упаковке пищевых продуктов. Некоторые исследования показали, что путем смешивания с другими полимерами и нанокompозитами можно улучшить барьерные свойства [17, 7].

Исследования полилактида (ПЛА) в качестве биоразлагаемого полимера для упаковочных материалов, выполненные в последние годы, также показали перспективы использования данного полиэфира в сфере упаковки. Он обладает уникальными физико-механическими свойствами, такими как жесткость, прозрачность, технологичность и биосовместимость. По сравнению с ПГА и ПКЛ обладает лучшей способностью к термической обработке, что позволяет использовать различные методы обработки ПЛА, такие как литье под давлением, выдувная пленка, литая пленка, прядение волокон и т.д. [96]. Однако ПЛА обладает низкой устойчивостью к проницаемости кислорода, а также хрупкостью с относительным удлинением менее 10% при разрыве. Эти свойства ограничивают его применение, требующее пластической деформации при более высоких уровнях напряжения.

Цель работы – изготовить композитные плёнки из трёх типов полимеров (ПГА, ПКЛ, ПЛА) с внесением пластификатора и антимикробного агента, изучить их характеристики и антибактериальную способность с потенциалом использования в пищевой упаковке.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- изготовить плёнки из ПГА, ПКЛ и ПЛА в разных процентных соотношениях полимеров из растворов разных концентраций;
- изготовить пластифицированные композитные плёнки, а также с включением антимикробного агента;
- исследовать физико-механические и термические свойства полученных образцов: гидрофобность, прочность, удлинение при разрыве, температуру плавления;
- оценить антимикробную активность полученных образцов в отношении *E.coli* и *Micrococcus luteus*.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Требования к упаковочным материалам

Строение и свойства некоторых полимерных материалов создают риск миграции химических веществ в окружающую среду, что может вызвать отрицательные воздействия как на качество пищевых продуктов, так и на здоровье людей. Для недопущения этого неблагоприятного влияния сформулированы обязательные гигиенические требования к полимерным изделиям, основанные на специальных санитарно-химических и токсикологических исследованиях. Материал упаковки должен быть гладким, без трещин и неровностей, а также не имеющим выраженного запаха, миграция веществ, вредных для здоровья человека, не должна превышать допустимые значения. Внешний вид изделия не должен изменяться при контакте с пищевыми продуктами, органолептические свойства которых также должны оставаться без изменений.

Для исследования миграции веществ из изделий используются модельные растворы, которые имитируют контакт с определенными пищевыми продуктами, например, 0,3% раствор молочной кислоты в дистиллированной воде имитируют свежие мясо и рыбу. Обработку производят при определенных времени и температуре экспозиции. Продолжительность обработки возрастает с увеличением времени контакта упаковки с продуктом и достигает 10 суток при эксплуатации свыше 2 суток. Температура при проведении анализа также зависит от дальнейшей судьбы материала, для изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами при температуре окружающей среды, используют модельные растворы такой же температуры. Небольшие образцы упаковочных плёнок полностью заливают раствором из расчета на 2 см^2 поверхности 1 см^3 жидкости в плотно закрытой стеклянной емкости. Для выявления интересующего вещества его содержание в анализируемом растворе (вытяжке) делят на количество раствора.

Органолептические свойства вытяжек обуславливаются переходом в них веществ, включенных в структуру исследуемого изделия. Исследования определяют наличие мути, осадка, постороннего запаха, вкуса или привкуса.

Санитарно-химические исследования определяют вещества, имеющие гигиеническое значение: общие органические вещества и опасные соединения, входящие в рецептуру материала. Методом определения окисляемости можно приблизительно установить содержание органических веществ. В зависимости от применяемого окислителя выделяют следующие методы: перманганатный, цериевый, йодатный, хлорный и бихроматный, результаты которых могут быть различны в связи со свойствами и концентрацией вещества, температуры, рН [101].

Упаковка также должна обеспечивать защиту продукции от влияния различных факторов окружающей среды, от физических повреждений. Для реализации этой функции существуют функциональные требования: газопроницаемость, термостабильность, влагостойкость, паропроницаемость и др.

Химическая природа и физическое состояние продукции влияют на требования пищевой промышленности к газоселективности упаковочных пленок, данную характеристику регулируют при помощи формирования полимеров с разной гибкостью макромолекул, используя наполнители, пластификаторы и многослойные пленочные системы. Газовый барьер защищает продукцию от контаминации микроорганизмами, действия УФ излучения, предотвращает улетучивание ароматических веществ. Показатели работоспособности газоселективной упаковки определяют ее проницаемостью для N_2 , O_2 , CO_2 . Для определения радиуса пор и общей пористости материала используют характеристику паропроницаемости. Ещё одним важным барьерным свойством является способность материала препятствовать диффузии влаги. Для обеспечения сохранения продукции необходимо грамотно подбирать эти свойства для определенных продуктов, например, свежее мясо

требует низкую паро- и водопроницаемость, а также определенную газопроницаемость в упаковке [105].

Помимо вышеперечисленного, упаковочный материал должен сохранять свои функции и свойства в период эксплуатации, что обеспечивается прочностными характеристиками: формоустойчивость, предел прочности, удлинение при разрыве и др. Проверку формоустойчивости можно проводить без нагрузки на образцах проверяемой упаковки, при заполнении продуктом и выдержке при комнатных условиях в течение гарантийного срока годности товара. Материал также должен пройти испытание под действием нагрузки: упаковочный материал заполняют продукцией, закупоривают и устанавливают в транспортную тару, сверху которой ставят груз массой эквивалентной массе штабеля при складировании ящиков друг на друга. Упаковочный материал не должен деформироваться, растрескиваться, образовывать изломы, углы и другие дефекты. Для определения сопротивления удару можно использовать кумулятивный метод, образцы испытывают до повреждения при падении, увеличивая высоту. Норма сопротивления удара – высота, при падении с которой сохраняется 50% не разрушенной упаковки. На эту характеристику влияют ударная вязкость материала, форма и конструкция упаковки.

Наряду с идентификацией упаковочных материалов по структуре и физико-механическим свойствам проводят испытания по их термическим свойствам (теплостойкость, температура плавления), применяя пробы на горение. В этом случае образцы оценивают по их способности к горению, легкости к воспламенению, характеру горения, цвету и характеру пламени, запаху продуктов горения [104].

1.2 Свойства биоразлагаемых полимеров

Для использования биополимеров в качестве упаковки крайне важны следующие свойства: прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве, скорость пропускания водяного пара (СПВП) и кислорода (СПК), температура плавления (значения представлены в таблице 1).

Таблица 1 – Свойства полимеров [75]

Полимер	Предел прочности (МПа)	Относительное удлинение при разрыве (%)	СПК (25 °С), 0% (см ³ /м ² /день)	СПВП (38 °С), 90%(г/м ² /день)	Температура плавления (°С)
ПЛА	44	30.7	0.303–0.40	27–50	175
ПКЛ	16	250–300	700–800	20–25	58–60
ПБС	40	150	1.72–2.00	2200–2300	90–120
ПГБ	25	5	183	1.16	180
ПВД	9.93	349	7000–8500	16–23	109
ПНД	27.93	213.1	2300–3100	4.7–7.8	115–135
ПП	40–50	100	2300–3100	9.3–11.0	160
ПЭТ	61.67	60–85	130	32	240–275

Механические характеристики определяют сохранность пищевого продукта. Биоразлагаемые полимеры, такие как ПГБ, ПКЛ, ПЛА, ПБС имеют сходные значения предела прочности с нефтехимическими пластиками: ПЭ, ПП, что говорит о возможности их использования в качестве достойной альтернативы. Удлинение при разрыве – показатель эластичности материала, определяется как отношение измененной длины к исходной. Эта характеристика определяет пластичность полимера, что имеет значение для формирования различных форм. Данные свойства зависят от типа полимера, условий обработки, добавок, химических модификаций и смесей.

Скорость пропускания водяного пара – важный фактор при выборе упаковочного материала для определенных продуктов, так как некоторым пищевым продуктам (молочные продукты, мясо) необходим определенный значения уровня влажности внутри упаковки. Эта характеристика обозначает количество водяного пара, проходящего через единицу площади и времени упаковочного материала [35]. Биополимеры обладают меньшей водопроницаемостью, чем термопластичные полимеры, поэтому их лучше использовать для хранения сухих продуктов. Кислородопроницаемость

показывает скорость при которой кислород может проходить через материал на единицу площади и времени под давлением. Для увеличения срока годности продукции используют низкие показатели проницаемости, которые ингибируют процессы окисления. Большинство полимеров биологического происхождения имеют очень низкий показатель и пропускают только определенное количество кислорода, что решается модификацией гомогенных полимеров, путем смешивания.

Термодинамические свойства определяют максимальную температуру, которую выдерживает полимер перед деформацией. Температура плавления – температура, при которой материал начинает изменять первоначальную структуру. Термическая стабильность полимера – способность материала противостоять воздействию тепла и сохранять свои свойства, такие как прочность, эластичность при определенной температуре. Она зависит от химического состава структуры, степени кристалличности и молекулярной массы полимера [75].

1.3 Биополимеры, используемые в производстве упаковки

Биоразлагаемые полимеры является альтернативным решением экологической проблемы загрязнения пластиковыми отходами. Однако большинство биоразлагаемых пластмасс ограничено в использовании с экономической точки зрения, а также существует ограничение диапазона материалов по конечному использованию для определенных продуктов. Для масштабирования промышленного применения необходимо снижать стоимость биополимеров, что можно достичь путем смешивания с возобновляемым сырьем и использования дешевых субстратов для производства.

В первой стратегии возможно использование крахмала, одного из самых распространенных полисахаридов в растениях [67]. Он состоит из амилопектина (поли- α -1,4-D-глюкопиранозид и α -1,6-D-глюкопиранозид) и амилозы (поли- α -1,4-D-глюкопиранозид), добывается из пшеницы, риса, картофеля, кукурузы. Источник выделения крахмала влияет на содержание

амилозы и амилопектина, а увеличение содержания амилозы увеличивает прочность и удлинение биополимера [70]. Крахмал обладает некоторыми необходимыми свойствами для применения в качестве упаковки, а именно: биоразлагаемость, возобновляемость, дешевизна, отличный барьер против кислорода и ароматических соединений, а также легкостью обработки. Ограничение этого полимера состоит в его естественной гидрофильности и хрупкости, что усложняет использование для изготовления упаковки пищевых продуктов [86]. Для улучшения этих характеристик используют различные пластификаторы (глицерин, гликоль), а также другие биополимеры, например, ПКЛ, который увеличивает эластичность и ударопрочность крахмала [62].

Также одним из привлекательных полимеров для производства упаковки является полигликолевая кислота (ПГК), обладающая самым высоким барьером против кислорода и воды среди всех биопластмасс. Полимерные цепи плотно упаковываются вместе, тем самым полимер принимает транс-конформацию в кристаллическом положении. ПГК имеет высокую степень кристалличности (45-55%), с температурой стеклования (T_c) 35-40 °С и температурой плавления (T_n) приблизительно 220-250 °С, а благодаря своим барьерным характеристикам может включаться в качестве защитного слоя для других полимеров [87]. Введение гликолида в полимерные цепи полилактида позволяет получать композиты с улучшенными барьерными свойствами.

Другим биоразлагаемым полимером, обладающим высокими барьерными характеристиками, является полибутиленсукцинат (ПБС), который получают поликонденсацией гликолей (1,4-бутандиол и этиленгликоль) с алифатическими дикарбоновыми кислотами (адипиновая и янтарная кислоты). ПБС – кристаллический полимер с хорошей технологичностью, механические свойства которого сходны со свойствами полиэтилена и полипропилена. Температура плавления 90-120 °С, температура стеклования от -45 до -10 °С, относительное удлинение при разрыве 330% [75]. Исследования показали, что ПБС имеет высокий коэффициент селективности по отношению к CO_2 и O_2 , причем скорость пропускания первого в 10 раз выше O_2 [79], высокая

концентрация CO_2 во внутренней среде упаковки благоприятно влияет на сохранение пищевых продуктов.

1.3.1 Полигидроксиалканоаты

В сфере биоразлагаемых пластмасс полигидроксиалканоаты являются хорошо известными биополимерами, которые обладают аналогичными нефтепроизводным пластмассам характеристикам с точки зрения механических, термических и барьерных свойств, таким образом они способны вытеснить обычные термопласты (например, полиолефины) в широком спектре применений.

ПГА классифицируются на основе атомов углерода, присутствующих в мономерных звеньях. Короткоцепочечные содержат 3-5 атомов углерода, они более жесткие и хрупкие по своей природе, наиболее яркий пример ПЗГБ. Среднецепочечные ПГА содержат не менее 6 атомов углерода, и не превышают 14, эти полимеры более гибкие и эластичные, например, полигидроксиоктаноат. Длинноцепочечные содержат свыше 14 атомов углерода в мономерном звене, чаще всего являются сополимерами. Мономерный состав влияет на характеристики полимера, было обнаружено, что при увеличении длины боковой цепи уменьшается температура стеклования и увеличивается температура плавления [5].

Синтез ПГА происходит в несколько этапов с участием на каждом определенных ферментов, катализирующих соответствующие химические реакции в клетках: на первом, источник углерода транспортируется из внешней среды в клетку. Вторая стадия сопровождается преобразованием компонентов в гидроксиацил коэнзим-А, тиоэфир которого является субстратом для ПГА-синтазы. На третьей фазе, ПГА-синтаза катализирует образование эфирных связей между тиоэфирами при участии Коа. Комбинируя различные субстраты и ферменты, а также параметры процесса – температуру и концентрацию кислорода, можно получить широкий спектр различных биополимеров [40]

Наиболее распространённым и хорошо изученным представителем ПГА является поли(3-гидроксибутират) – ПЗГБ, он представляет собой линейный сложный полиэфир D(-)-3-гидроксимасляной кислоты, молекулярная масса которого зависит от вида микроорганизма, условий культивирования и способа экстракции [8]. Полигидроксибутират является возобновляемым, биосовместимым и обладает низкой проницаемостью для кислорода и воды, а также привлекательными барьерными свойствами по сравнению с другими полиэфирами [4]. Степень кристалличности полимера находится в диапазоне 55-80%, с температурой стеклования (T_c) приблизительно 15 °С, температурой плавления ($T_{пл}$) 175 °С и уменьшением молярной массы при температуре выше 170 °С [50]. Механические характеристики ПЗГБ: прочность на растяжение – 25 Мпа, Модуль Юнга – 3500 Мпа, удлинение при разрыве около 5% [75].

Использование ПЗГБ в широком масштабе ограничено его высокой себестоимостью, хрупкостью и «старением» во времени. С целью снятия этих ограничений используют методы добавления различных наполнителей, начиная от натуральных пигментов/биохимических соединений и заканчивая передовыми наноматериалами для формирования полимерных композитов/нанокомпозитов на основе ПЗГБ [91].

Введение ГВ-звеньев в основу ПЗГБ путем ферментации приводит к образованию ПЗГБ/ЗГВ, который является перспективным представителем семейства ПГА [39]. ПЗГБ/ЗГВ обладает лучшей прочностью и гибкостью, а также более низкими температурами обработки по сравнению с ПЗГБ. Механические свойства полимера зависят от молекулярного включения гидроксивалерата. С увеличением доли ГВ, полимер становится мягче и гибче, а прочность на растяжение увеличивается. С другой стороны, долгосрочные анализы показали, что со временем полимер может становиться более хрупким из-за вторичной кристаллизации [80]. Кристалличность ПЗГБ/ЗГВ ниже, чем у ПЗГБ и зависит от соотношения мономеров, значения варьируются в диапазоне 39–69%.

Типичные механические свойства для ПЗГБ/ЗГВ – предел прочности на растяжение 30-38 Мпа, модуль Юнга 700-2900 Мпа, деформация при разрыве 20%. Высокая кристалличность полимера сопряжена с более высоким барьером между кислородом и водяным паром, в ряде исследований была замечена корреляция процента кристалличности и скорости пропускания водяного пара, СПВП ПЗГБ/ЗГВ с кристалличностью 74% и включением 6 мол.% ГВ была в два раза ниже, чем у данного полимера с кристалличностью 62% и включением 18 мол.% ГВ [76]. Благодаря своим сходным свойствам с полипропиленом, ПЗГБ/ЗГВ рассматривается как многообещающий экологически чистый материал.

Сферы применения ПГА обширны: от применения в подсобном хозяйстве до биомедицинского использования. ПЗГБ используется во многих областях применения, таких как: упаковка, сельское хозяйство для выпуска удобрений и в биомедицинских устройствах для регулирования выпуска лекарственных препаратов или замещения утраченных органоидов биоинженерными скаффолдами. Более того, он был использован с небиodeградируемыми полимерами в качестве бионаполнителя для ускорения разложения.

1.3.2 Полилактид

Полилактид занимает лидирующее положение на рынке по объему производства биоразлагаемых пластмасс, а также является наиболее конкурентоспособным биополимером по экономическим характеристикам. Мономер для строительства ПЛА – молочная кислота, которую получают путем ферментации кукурузы, маниока, сахарного тростника и т.д. [78].

Молочная кислота имеет две оптически активные формы, называемые L-молочной кислотой и D-молочной кислотой из-за асимметричного атома углерода. При производстве ПЛА из лактида возможно образование трёх форм: LL-лактид, образованный из двух L-лактатов, DD-лактид из двух D-лактатов и DL или мезолактид, полученный из комбинации одного L- и одного D-лактата. Синтез ПЛА в основном делится на химическую и биологическую

полимеризацию – прямая или с раскрытием кольца. В случае прямой полимеризации молочная кислота образует полилактид в результате реакции дегидратации-конденсации при контролируемой температуре и катализаторе. Во втором случае, молочная кислота сначала производит лактид путем повышения температуры и катализатора, затем лактид образует ПЛА путем полимеризации с раскрытием кольца при контролируемой температуре и катализаторе [60].

Соотношения мономеров в ПЛА изменяют свойства полимера с кристаллических на аморфные, а также влияют на скорость его разложения. С метильной боковой группой полилактид проявляет хиральную симметрию, которую можно классифицировать как поли(l-молочная кислота), является полукристаллической, и поли(d-молочная кислота), чье соотношение в полимере влияют на его аморфность. Свойства ПЛА, такие как температура плавления, механическая прочность и кристалличность, определяются структурой полимера (пропорциями l-и d-лактида) и молекулярной массой [75].

ПЛА имеет самый максимальный предел прочности на растяжение среди биоразлагаемых полимеров – 44 МПа, однако, для расширения области его применения необходимо увеличить удлинение при разрыве, гибкость и ударную прочность.

Для преодоления этих ограничений применяются разные методы, включающие пластификацию низкомолекулярными пластификаторами (полиэтиленгликоль) или смешиванию с другими полимерами (поликапролактон) [13]. В исследовании [69] готовили смесь ПЛА/ПКЛ в соотношении 80/20, за счет включения поликапролактона сополимер показал более высокое удлинение и ударную прочность по сравнению с чистым ПЛА.

Изделия из ПЛА обладают высокой прочностью, пригодны для переработки и компостирования, отличаются превосходной оптической прозрачностью, что является важными свойствами для упаковочного материала. Полилактид применяют для изготовления плёнок, бутылок, одноразовой посуды, контейнеров для продуктов, однако упаковка из ПЛА не

пригодна для содержимого с температурой 50°C и выше, так как теплостойкость биополимера крайне низка, и упомянутая выше температура запускает процесс деформации. Также лактид подвергается гидролизу, что ограничивает его применение в упаковке жидкостей. Помимо этого, барьерные характеристики полимера по отношению к кислороду почти в 10 раз хуже, чем у традиционных пластмасс (ПЭТ, ПВХ), в связи с чем спектр подходящих продуктов сужается до сухих и замороженных, а также жидкостей с небольшим сроком годности. Высокий коэффициент диффузии CO₂ не позволяет применять бутылки из ПЛА для розлива газированных напитков и ограничивает области их использования розливом молока, фруктовых соков, воды, растительного масла.

Благодаря своим превосходным свойствам ПЛА обладает широким потенциалом применения во многих областях, таких как сельскохозяйственные пленки, биомедицинские устройства, упаковка и автомобильная промышленность [32].

1.3.3 Поликапролактон

Среди прочих биоразлагаемых полимеров интерес вызывает поликапролактон – линейный алифатический полиэфир, полученный полимеризацией ε-капролактона с раскрытием кольца. ПКЛ обладает кристалличностью около 45%, имеет температуру стеклования около -60 °C и время разложения более года.

Его механические, физические и термические свойства полностью зависят от молекулярной массы и степени кристалличности. Предполагается, что уровень кристалличности снижается по мере увеличения молекулярной массы. Низкая температура стеклования и точка плавления ПКЛ облегчают его обработку при сравнительно низких температурах [55].

Химически ПКЛ синтезируется из сырой нефти двумя способами: (1) поликонденсацией гидроксикарбоновой кислоты (6-гидроксигексановой или 6-гидроксикапроновой кислоты) и (2) полимеризацией с раскрытием кольца

циклического мономера ϵ -капролактона в присутствии катализаторов, таких как октоат олова и спирты с более низкой молекулярной массой, что способствует регулированию молекулярной массы полимера, определяющей его свойства.

В первом способе 6-гидроксигексановую кислоту конденсируют под вакуумом и с использованием подходящих катализаторов при постоянном удалении воды для синтеза олигомеров полимера. Реакция синтеза обычно завершается через 6 ч, и температуру повышают с 80 °С до 150 °С. Второй способ предпочтительнее для синтеза ПКЛ в промышленности, поскольку он позволяет получить полимер с более высокой молекулярной массой и меньшей полидисперсностью. В полимеризации с раскрытием кольца существуют четыре механизма, такие как анионный, катионный, координационный и активируемый мономером, оказывающее влияние на полимеризацию ПКЛ с точки зрения молекулярной массы и ее распределения, обусловленного составом конечных групп и химической структурой сополимеров [42]. Ферментативная полимеризация используется благодаря своей экологичности, при этом задействуют множество ферментов из микроорганизмов, таких как *Pseudomonas*, *Rhizopus* и *Candida*; в частности, липазы.

Низкая температура плавления полимера лежит в диапазоне от 59 °С до 66 °С и его деполимеризация при повышенных температурах (>200°С) являются основным недостатком его использования, который может быть улучшен путем сшивания или смешивания с другими полимерами [16].

При добавлении ПКЛ к полилактиду снижается начальный модуль упругости и предел текучести, в тоже время поликапролактон ведет себя как полимерный пластификатор и повышает гибкость и пластичность смеси. Он придает смесям более высокую ударную вязкость, уменьшая хрупкость материалов. Деформация при разрыве эффективно улучшается добавлением ПКЛ к ПЛА, и за этим следует уменьшение напряжения при разрыве [78].

Поликапролактон коммерчески доступен и растворим при комнатной температуре в таких растворителях, как хлороформ, дихлорметан, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, растворимость можно повысить

нагреванием до 50 °С [56]. ПКЛ является популярным биоразлагаемым полимером нефтяного происхождения и применяется в различных отраслях, таких как каркасы в тканевой инженерии, доставка лекарств и упаковка [58].

1.4 Биодegradация полимеров

Дegradация высокомолекулярных полимеров подразделяется на биологическую и небиологическую. Биологическая деструкция протекает под воздействием микроорганизмов, ферментов и среды живого организма. Небиологическая деструкция зависит от физических факторов окружающей среды, таких как температура, влажность, УФ-излучение и т.д.

Биодegradация полимерного материала может протекать как в поверхностном слое, так и в объеме полимерного изделия. В первом случае, свойства полимера, в том числе и молекулярная масса не изменяются за пределами внешнего слоя до его разрушения. Такая дegradация сопровождается биоэрозией поверхности материала, образуются неровности, впадины, трещины. На биодegradацию объекта влияет, помимо химического строения полимера, форма изделия, размер, степень пористости, наличие наполнителей. Если рассматривать второй тип, то скорость проникновения жидкой биологической среды в массу изделия превышает скорость распада полимера, например, высокая набухаемость изделия облегчает проникновение факторов, способствующих биотрансформации [4].

На биодegradацию ПГА в естественной среде влияет несколько факторов, такие как местоположение, температура, питательные вещества, присутствие микроорганизмов, воздействие ультрафиолетового излучения, растворенный кислород и соленость. Скорость разложения ПГА зависит от кристалличности и сополимерной структуры. В случае с ПЗГБ/ЗГВ, введение 3-гидроксивалерата приводит к образованию большей аморфной области, которая восприимчивее к ферментативному воздействию [85]. Если говорить о деструкции ПЗГБ/ЗГВ с содержанием 3 мол. % ГВ, то нет разницы по сравнению с ПЗГБ, так как они имеют одинаковую кристалличность. Однако, с увеличением содержания ГВ

кристалличность уменьшается и, следовательно, скорость биodeградации повышается. С другой стороны, ПГА-деполимераза более эффективна в отношении ПЗГБ, чем ПЗГБ/ЗГВ, откуда следует, что другие ферменты или факторы также играют роль в биodeградации ПГА [15].

Присутствие других органических веществ может способствовать биоассимиляции ПГА с получением специфических продуктов (метана), либо может подавлять её в пользу более легкодоступных источников углерода (например, целлюлозы, крахмала, глюкозы и т.д.).

В процессе биodeградации участвуют два типа микроорганизмов: первый физически разлагает ПГА, а второй питается побочными продуктами разложения (масляная кислота, валериановая кислота и т.д.). Многие бактерии способны разлагать ПГА короткой и средней длины. Наиболее известные роды: *Actinomyces*, *Arthrobacter*, *Aspergillus*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Corynebacterium*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Streptomyces*, *Variovorax* [44]. Грибы тоже являются эффективными биодеструкторами ПГА, к ним можно отнести *Ascomycota*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*, *Zygomycotina* [84].

Процесс биodeградации имеет определенные особенности для различных форм. Морфологически пористые полимеры имеют увеличенную площадь поверхности, что способствует ферментативному воздействию в любое время и увеличивает количество сайтов связывания фермента. Наибольшее отношение площади к поверхности имеет порошкообразная форма, следовательно, она должна разрушаться быстрее остальных форм. Некоторые исследования показали, что тонкие пленки ПЗГБ демонстрируют похожую скорость биodeградации, пленочные образцы толщиной 1,2 мм деградировали на 67% за 19 дней, а порошок деградировал на 68% за 12 дней [23]. Такая скорость биodeградации достигается благодаря проникновению влаги, а также максимальной площадью поверхности пленки, однако, при увеличении толщины уменьшается скорость деградации.

В морской среде пленочные образцы из ПЗГБ и ПЗГБ/ЗГВ разрушились на 42 и 46 % от исходных значений в течение полугода, в тропических почвах в районе с большим количеством осадков пленки из ПЗГБ разрушились практически полностью, в то время как убыль массы образцов из ПЗГБ/ЗГВ составила менее 40%. Характерным для данных экосистем является воздействие деполимераз одновременно на кристаллическую и аморфную фазу полимера, в связи с чем степень кристалличности ПГА не изменяется. В сибирской почве пленки из сополимера ПЗГБ/ЗГВ разрушались сильнее, почти на 80% за 4-х месячный период, чем ПЗГБ – почти на 60%. Это связано с тем, что в почвах разрушение биополимеров происходит с повышением степени кристалличности, что является показателем преимущественного взаимодействия ПГА-экзодеполимераз с аморфной фазой полимера [103].

Полилактид является полностью биоразлагаемым полимером и не загрязняет окружающую среду после биоразложения. Дегградация полилактида в основном протекает путем гидролиза сложноэфирных связей, которые распадаются на карбоновую кислоту и спирт, причем особенности этой реакции зависят от многих факторов [22]. Во время микробной дегградации микроорганизмы, разлагающие ПЛА, сначала выделяют внеклеточную деполимеразу ПЛА, которая атакует внутримолекулярные сложноэфирные связи полимера, что приводит к образованию олигомеров, димеров и мономеров. После чего низкомолекулярные соединения проникают в микробные мембраны и разлагаются на углекислый газ, воду или метан с помощью межклеточных ферментов. Ферментами, разрушающими ПЛА, в основном являются протеазы (сериновые протеазы), и некоторые из них - липаза (эстераза) и кутиназа [47].

Группа ученых выявили, что ключевую роль в дегградации ПЛА играют актиномицеты, такие как *Amycolatopsis*, *Saccharothrix*, *Lentzea*, *Kibdelosporangium* и *Streptoalloteichus* [32]. Эти микроорганизмы в основном выделены из различных сред, таких как почва, пруд и река. Если говорить о бактериях-деградантах ПГА, то они не широко распространены в естественной

среде и к ним относят *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Stenotrophomonas* и др. [63]. Недавно исследователи изучили грибковую деградацию ПЛА в почве и компосте и выявили, что температура является ключевым параметром, определяющим грибковую деградацию ПЛА [38].

Скорость гидролитического разложения определяется условиями окружающей среды и присутствием катализаторов, а также химическими и энантиомерными свойствами полимера. Высокомолекулярный поли(L-лактид) обладает низкой скоростью разложения за счет высокой кристалличности, которая имеет меньшую проницаемость для воды. Молекулярная масса ПЛА также оказывает влияние на кинетику разложения, особенно на начальных стадиях гидролиза. Изделия из ПЛА с мол.м. 177 кДа сохранили 85% своей первоначальной прочности в растворе Рингера при 37°C по прошествии 11 месяцев, в то время как изделия с мол.м. 27 кДа потеряли 20% своей прочности за тот же период [53].

Механизм гидролитического разложения материалов на основе ПЛА существенно зависит от pH среды, в которой происходит процесс. При pH = 1-4 гидролитическая деградация ПЛА происходит путем постепенного отщепления концевых мономерных групп, в то время как в щелочной среде первоначальное отделение димерных фрагментов сопровождается их гидролизом до молочной кислоты. В нейтральной среде определенную роль играет тот факт, имеют ли цепи ацетилированные или гидроксидные концевые группы [46]. В первом случае случайный разрыв связей происходит по всей цепочке. Во втором случае процесс аналогичен тому, который реализуется в щелочной среде, т.е. он протекает через начальное расщепление линейных димеров.

Известно, что при температуре 55-70 °C и 80% относительной влажности воздуха в условиях компостирования процесс деградации бутылки из ПЛА занимает всего месяц [36]. В то время как, при температуре 4°C, полное разрушение происходит спустя 10 лет и 2 месяца.

Увеличить скорость биodeградации полимера возможно путем смешивания с менее кристаллическими полимерами, такими как ПЗГБ/ЗГВ, а

также с помощью контролируемого способа компостирования, включающего микробные системы и подходящую температуру.

ПКЛ производится из невозобновляемого сырья и подвергается биологическому разложению в зависимости от степени кристалличности, молекулярной массы полимера и других условий разложения, таких как окружающая среда, температура, pH и соленость [33]. Разложение ПКЛ происходит по двум механизмам: ферментативное разложение (механизм поверхностной эрозии) и гидролитическое разложение (механизм объемной эрозии) [52]. В связи с низкой температурой плавления полимера, компостирование является подходящим способом утилизации изделий из ПКЛ. Для полного разложения полимера в компосте с активным илом достаточно 6 недель [72]. Некоторые микроорганизмы, такие как *Rhizopus delemere*, *Rhizopus arrhizus* и *Pseudomonas sp.*, способны продуцировать липазы, которые увеличивают скорость деградации ПКЛ. Он также может быть легко расщеплен эстеразами микроорганизмов.

Скорость гидролитической деградации довольно низкая и в целом занимает 2-4 года до полного разрушения из-за гидрофобной природы полимера. При высоких температурах, более 50°C ПКЛ разрушается путем расщепления концевой цепи, тогда как при более низких температурах используется механизм случайного расщепления цепей [81]. Однако скорость разложения полимера может быть изменена добавлением других сополимеров.

1.5 Модификация механических характеристик полимеров

Биоразлагаемые полимеры способны заменить нефтехимические пластмассы, однако даже самые конкурентоспособные из них имеют ряд недостатков. Для улучшения механических характеристик полимеров используют различные стратегии: сополимеризация, пластификация, добавление наполнителей и смешивание с другими полимерами. Модификация полимеров путем смешивания – это зрелая технология, разработанная в 1970-х годах или даже раньше. Цель смешивания – достижение промежуточных или

улучшенных свойств при сохранении основных характеристик чистых компонентов [34].

ПЗГБ смешивают с другими биосовместимыми и биоразлагаемыми полимерами, такими как полилактид, поликапролактон, поли(этиленоксид) для улучшения неудовлетворительных свойств. ПКЛ обладает высокой пластичностью, термостойкостью и поэтому может использоваться как пластификатор, приводя к получению более гибкого материала за счет снижения температуры стеклования и модуля Юнга. Авторы исследования [25] изготовили композиты ПЗГБ/ПКЛ с различным содержанием второго, от 10 до 50 мас.%. Испытания на растяжение показали, что смесь ПЗГБ/ПКЛ 70/30 демонстрирует удлинение при разрыве почти 50%, что в 5 раз превышает значения для чистого ПЗГБ. Соотношение полимеров 50/50 не показывает существенной разницы в плане гибкости по сравнению с 70/30.

Бояндин и другие [6] изучили физико-механические свойства композитных пленок ПЗГБ/ПКЛ. Относительное удлинение при разрыве изначально очень различалось для образцов: ПЗГБ – 1,5%, ПКЛ – 130%. Включение 5-10% ПКЛ незначительно изменили эту характеристику, увеличив значение до 5%, в пленках, содержащих 25% ПКЛ относительное удлинение при разрыве, увеличилось до 35%; в пленках с равным соотношением полимеров оно уменьшилось до 15,5%, а затем постепенно увеличивалось, превзойдя первоначальные характеристики и достигнув около 250% при содержании 90 – 95% ПКЛ. Образец, содержащий 5% ПКЛ, обладал самой высокой прочностью при разрыве – почти 30 МПа. При последующем увеличении содержания ПКЛ, прочность уменьшалась и достигла 3МПа для пленок с равным соотношением компонентов. Значения вновь увеличились до 14-15 МПа при содержании ПКЛ 75 – 95%.

Смешивание ПЛА с ПЗГБ/ЗГВ было исследовано группой ученых [28]. Смеси изготавливались путем заливки раствора хлороформа при комнатной температуре с содержанием ПЗГБ/ЗГВ от 0 до 80 мас.% с шагом в 20. Для смесей с 20 мас.% и 40 мас.% ПЗГБ/ЗГВ продемонстрировано небольшое

увеличение относительного удлинения при разрыве, но содержание второго полимера снижает модуль Юнга и предел прочности. Нанда и др. [57], используя технику смешанного расплава, изготовили смеси ПЗГБ/ЗГВ /ПЛА с целью улучшения механических свойств ПГА. Механические характеристики смеси зависят от процентного включения полимеров. Добавление полилактида пропорционально увеличивает прочность на растяжение и модуль, что связано с высокими значениями у исходного полимера, что доказывает передачу напряжения от одного полимера к другому. Наилучшее удлинение показало 40 мас.% включение ПЛА и составило на 148% и на 250% больше, чем у чистого ПЗГБ/ЗГВ и ПЛА, соответственно. Стоит отметить, что все смеси показали улучшение данной характеристики по сравнению с чистыми полимерами. аaaa

Группа ученых [93] получили различные смеси на основе ПЛА/ПЗГБ с различными весовыми соотношениями (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100). Для смесей с соотношением 75/25 произошло улучшение свойств при растяжении до 17,5%, что связано с образованием кристаллов ПЗГБ, который действует как наполнитель в матрице ПЛА. В свою очередь, ПЗГБ улучшает барьерные свойства пленки, как показало исследование [1], 25% содержание полимера снизило скорость проникновения кислорода почти в 2 раза.

1.6 Пластификация полимеров

Некоторые биоразлагаемые полимеры обладают низким относительным удлинением при разрыве, что ограничивает их применение в качестве упаковки. По этой причине, для улучшения пластичности и обрабатываемости полимеров используют различные пластификаторы.

Пластификаторы – класс нелетучих низкомолекулярных соединений, которые при включении в полимерный материал повышают гибкость полимерной цепи, замедляют процесс разрушения и снижают твердость, плотность, вязкость и электростатический заряд полимера. Применение пластификаторов позволяет улучшить свойства полимеров и изделий в результате инициации вторичной кристаллизации. Они также способны влиять

и на другие свойства полимеров: степень кристалличности, оптическая прозрачность, биодegradация, совместимость, температура стеклования, термостойкость, поверхностные свойства.

В полимерной цепи пластификатор занимает межмолекулярное пространство и изменяет трехмерную молекулярную структуру полимера, уменьшая энергию, необходимую для молекулярного движения и образования водородных связей между цепями, тем самым увеличивает молекулярную подвижность. Эффективность пластификатора зависит от химической структуры, молекулярной массы и концентрации. Подбор для конкретного полимера обычно основывается на совместимости между компонентами, желаемым тепловым, электрическим и механическим свойствам конечного продукта, водостойкости, токсичности и стоимости [82].

Наиболее широко используемыми пластификаторами являются глицерин, пропиленгликоль и полиэтиленгликоль. Однако эти пластификаторы обладают гидрофильными свойствами, тем самым повышая водопроницаемость материала. Для избежание этого нежелательного свойства используют гидрофобные пластификаторы, например, цитраты лимонной кислоты, они не обладают токсичными свойствами, биоразлагаются и разрешены в качестве добавок для изделий медицинского назначения, личной гигиены и пищевой упаковки [64].

Полилактид является хрупким и ударопрочным полимером с низкой деформацией при разрыве. Для улучшения механических свойств ПЛА изучали использование ПЭГ с различной молекулярной массой от 400 до 10000 г/моль. В одном исследовании использовали ПЭГ с молекулярной массой 1500 г/моль и обнаружили, что добавление 10 мас.% ПЭГ к ПЛА может привести к увеличению относительного удлинения до 180% и ударопрочности до такой степени, что разрыва не наблюдается. При добавлении пластификатора в меньшем соотношении было выявлено снижение ударопрочности [35]. Для значительного увеличения относительного удлинения при разрыве требовалось 20 мас.% ПЭГ (10000 г/моль) или 10 мас.% ПЭГ (400г/моль). Для ПЭГ с

молекулярной массой от 200 до 1000 г/моль оптимальное удлинение при разрыве составило 20 мас.%, а увеличение доли пластификатора приводило к резкому снижению модули упругости [64].

Группа ученых исследовали использование триэтилцитрата для пластификации полилактида. Удалось выявить значительное увеличение удлинения при разрыве при добавлении 30 мас.% ТЭЦ до 610%, но это сопровождалось значительной потерей прочности при растяжении [43].

Большая хрупкость ПЗГБ зависит от нескольких факторов: вторичная кристаллизация аморфной фазы, поскольку ее стеклование близко к комнатной температуре; низкая плотность зародышеобразования, что приводит к “большим” сферолитам или появлению трещин в межсферолитных связях, которые ухудшают механические свойства пленки [41]. Получение полимеров, таких как ПЗГБ/ЗГВ позволяет уменьшить хрупкость и термическую нестабильность ПЗГБ, причем, чем выше содержание гидроксивалерата, тем более гибким является полимер. В свою очередь, для снижения хрупкости ПЗГБ/ЗГВ были использованы различные пластификаторы, которые уменьшают межмолекулярные силы вдоль полимерных цепей, что улучшает гибкость и вызывают снижение температуры стеклования.

Исследовали изучили пластификацию ПЗГБ/ЗГВ полиэтиленгликолем с различной молекулярной массой от 200 до 4000 г/моль. Пленки с добавкой ПЭГ 1000 были наиболее успешными материалами и давали удлинение при разрыве с приростом 32%, в тоже время предел прочности снижался на 30%. Аналогичным образом, значения паропроницаемости пленок ПЗГБ/ЗГВ увеличились в пластифицированных пленках с 5.7 г(м*с*Па) до 17 (м*с*Па), причем увеличение происходило с уменьшением молекулярной массы пластификатора [71].

В другом исследовании проводили анализ эффективности биоразлагаемого пластификатора для ПЗГБ/ЗГВ, используя соевое масло, эпоксидированное соевое масло, дибутилфталат (ДБФ) и триэтилцитрат (ТЭЦ). В ходе работы [14] было выявлено, что удлинение при разрыве возросло почти

в 2 раза для ТЭЦ и ДБФ, а прочность на разрыв уменьшилась почти в 5 раз. Термические свойства, включая температуру стеклования смесей, показали эффективность пластификатора в порядке ТЭЦ>БДФ>ЭСО>СО.

Суммируя данные, можно сделать вывод о том, что пластификация может решить проблемы низкой эластичности и хрупкости полимеров и в дальнейшем может использоваться для разработки пищевой упаковки.

1.7 Использование эфирных масел в качестве антимикробных агентов в упаковке

В последнее время внимание к активной антимикробной упаковке возросло из-за ее способности ингибировать рост микробов, тем самым обеспечивать безопасность пищевых продуктов путем контролируемого высвобождения функциональных веществ [18]. В качестве природных антимикробных агентов в упаковочном материале широко используются эфирные масла (ЭМ), так как они являются безопасными биологическими добавками. Эфирные масла – это дистилляты летучих соединений вторичного метаболизма растений, они могут действовать как фитозащитные средства [68].

Традиционно эфирные масла и другие растительные экстракты использовались для лечения инфекционных заболеваний. Доказано, что различные эфирные масла обладают антибактериальными, противогрибковыми и антиоксидантными свойствами, которые важны как для сохранения пищевых продуктов, так и для борьбы с болезнями человека микробного происхождения. Эти свойства обусловлены присутствием альдегидов и фенолов, например, карвакрола, эвгенола и тимола [27].

Карвакрол является основным компонентом эфирного масла, получаемого из растения орегано (*Origanum vulgare sp.*), которое широко используется в европейской и средиземноморской культуре в качестве пряности. Эфирное масло получают перегонкой с водяным паром, при этом его химический состав может в значительной степени варьировать в зависимости от географических, климатических условий, а также от того, какие части

растения используются в качестве исходного сырья. При этом содержание основных компонентов эфирного масла орегано – карвакрола и тимола – варьирует в пределах 60 – 80% и 0,4 – 2,5%, соответственно [24].

Несмотря на столетнюю историю изучения ЭМ, антибактериальное действие изучено недостаточно, так как механизм причинно-следственных связей их действия не открыт, в такой же мере, как в отношении антибиотиков.

Антибактериальный механизм масла орегано в основном проявлялся в трех аспектах. Во-первых, ЭМ может повлиять на проницаемость клеточной мембраны и вызвать ее необратимое повреждение. Поверхность активных веществ эфирного масла орегано гидрофобна, что способствует их встраиванию в липидный бислой мембраны. Кроме того, фенолы разрушительно воздействуют на белки плазматической мембраны, что приводит к нарушению целостности мембраны. В результате нарушается транспорт веществ в бактериальную клетку и из клетки, что ведет к изменению рН цитоплазмы, концентрации ионов, нарушение ионных градиентов и нарушение водного баланса. Нарушение целостности мембраны бактерии обеспечивает дальнейшее проникновение эфирного масла орегано внутрь клетки. Во-вторых, может происходить ингибирование пути цикла трикарбоновой кислоты и ее ключевых ферментов, что влияет на метаболиты. Кроме того, карвакрол и тимол, которые являются основными компонентами масла орегано, могут работать с ДНК для ингибирования относительной экспрессии генов. Все эти изменения способствуют лизису и гибели бактерии. Благодаря разному способу действия устойчивость микробного агента к этому препарату не развивается [73].

Среди эфирных масел с доказанной антимикробной активностью выделяют эфирное масло гвоздики из растения *Eugenia caryophyllata*. Это масло содержит эвгенол в качестве основного компонента, который обладает антибактериальными, противогрибковыми, антиоксидантными, инсектицидными и противовирусными свойствами [12]. Эфирное масло периллы также обладает высокой антиоксидантной, антибактериальной, противовоспалительной активностью. Благодаря высокому содержанию

полифенолов ЭМ проявляет хорошие антибактериальные свойства и может эффективно бороться с патогенами в пищевых продуктах, инициируя образование пор в клеточной мембране бактерий и препятствуя синтезу клеточной стенки [97].

Группа учёных добавили карвакрол и тимол в подложку из смеси полилактида с полибутилен сукцинат адипатом и использовали ее для хранения лосося. Результаты показали, что включение активного соединения улучшило гибкость и пластичность активных пленок, относительное удлинение при разрыве увеличилось примерно в 7 раз. Высвобождение карвакрола и тимола из активных пленок косвенно уменьшало окисление ненасыщенных жирных кислот в ломтиках лосося, что способствует сохранению питательных свойств рыбы и продлевает срок хранения на 3 – 4 дня при правильном хранении [88]. Похожее исследование провели китайские ученые, добавив масло орегано в плёнку ПГА/ПЛА. Результаты показали, что эфирное масло оказывает пластифицирующий эффект на материал, увеличив относительное удлинение при разрыве с 23,36% до 65,80%, а также продлевает срок хранения рыбы фугу на 2 – 3 дня при температуре $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ [94].

В другом исследовании [20] в качестве антибактериального агента использовали эвгенол. Высокое ингибирование было достигнуто при содержании 15 мас.% эвгенола, получили снижение на 3,35 и 2,90 против *S. Aureus* и *E. coli* соответственно. Различия, наблюдаемые у обеих бактерий в антимикробных свойствах эвгенола, можно объяснить различным механизмом действия эфирных масел в мембране и цитоплазме бактериальных клеток. В частности, Гр(-) бактерии обладают более высокой устойчивостью, чем Гр(+), благодаря тому, что структура клеточной мембраны основана на сложных липополисахаридах, которые ограничивают скорость диффузии гидрофобных соединений эфирных масел через клеточные мембраны.

Масло гвоздики, с содержанием эвгенола 73% продемонстрировало ингибирование патогенных микроорганизмов, таких как: *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* и *Staphylococcus aureus*. ПЗГБ/ПЭГ пленка с 15%

включением ЭМ показала значительное изменение всех изученных механических параметров, что привело к более гибкой пленке [77].

Включение лаймового масла в ПГА плёнку показало большую антимикробную активность в отношении *S. aureus*, чем *E. Coli*, а также незначительное повлияло на свойства материала, немного уменьшив его кристалличности. Изучение содержания лаймового масла в плёнки в течение 1 года выявило снижение с 7 мас.% до 2,9 мас.%, но антимикробная активность в отношении *S. Aureus* сохранилась [94].

Приведенные исследования показывают и доказывают эффективность включения эфирного масла в полимерную матрицу для сдерживания роста микроорганизмов и продления срока хранения пищевых продуктов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Объекты исследования

Для исследований были выбраны 3 типа биополимеров:

1. полигидроксиалканоаты (ПГА) – гомогенный полимер 3-гидроксимасляной кислоты (ПЗГБ) и двухкомпонентный сополимер 3-гидроксibuтирата и 3-гидроксивалерата (ПЗГБ/ЗГВ) с включением 3-ГВ 18 мол.%, полученные в лаборатории биотехнологии новых биоматериалов Сибирского федерального университета;

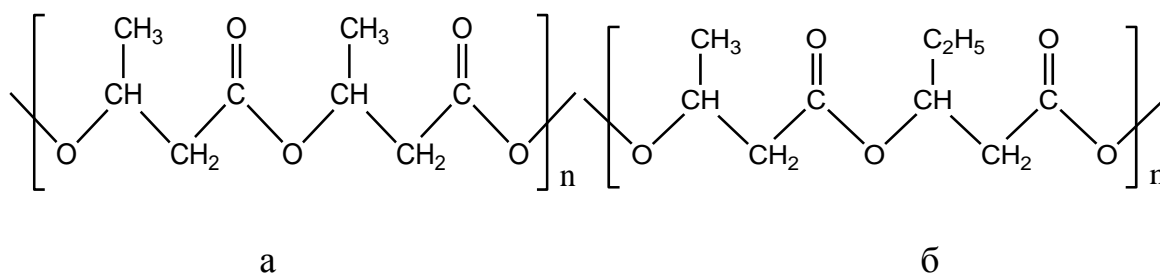
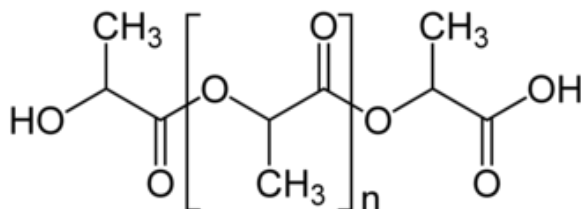


Рисунок 1 – Химическая структура ПГА различного состава, а – поли-3-гидроксibuтират, б – поли-3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат

2. полилактид (ПЛА), приобретён Sigma-Aldrich®;



3. поликапролактон (ПКЛ), приобретён Sigma-Aldrich®.

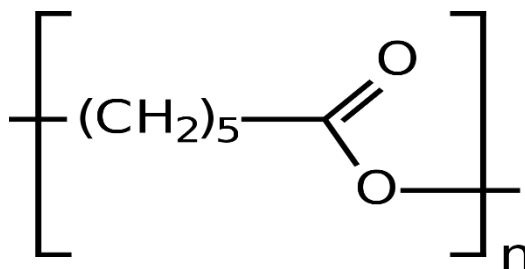


Таблица 2 – Свойства используемых полимеров

Полимер	M_n , Да	C_k , %
ПЗГБ/ЗГВ	690,000	59
ПЗГБ	400,000	76
ПЛА	40,000	57
ПКЛ	45,000	65

В качестве пластификаторов использовали:

1. Триэтилцитрат – сложный эфир лимонной кислоты, практически бесцветная жидкость с слабым фруктовым запахом. Формула – $C_{12}H_{20}O_7$, плотность – 1,14, $T_{кип} = 294^{\circ}C$, $M_n = 276,283$ г/моль.

2. Полиэтиленгликоль – полимер этиленгликоля, кристаллы белого цвета. Формула – $(C_2H_4O)_nH_2O$. $M_n = 2000$ г/моль.

Антибактериальный агент:

1. Natural essential oil of *Origanum heracleoticum*, содержание карвакрола 89,13%, тимола – 2,27%, приобретён ECOPEHARM HELLAS S.A.

2.2 Синтез ПГА бактериями *Cupriavidus eutrophus B10646*

Бактерии культивировали в периодическом двустадийном режиме. Музейную культуру, хранящуюся на агаризованной среде в холодильнике, смывали с поверхности агара в стерильную колбу со средой Шлегеля при стартовой концентрации глюкозы 10 г/л.

Таблица 3 – Состав растворов

Раствор	Компонент	Концентрация (г/л)
Солевая среда Шлегеля	$Na_2HPO_4 \times H_2O$	9,1
	KH_2PO_4	1,5
	$MgSO_4 \times 7H_2O$	0,2
	$Fe_3C_6H_5O_7 \times 7H_2O$	0,025
	NH_4Cl	2,0
Раствор микро-	H_3BO_3	0,288

элементов по Хоагланду (3 мл на 1 л среды)	$\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,03
	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	0,08
	$\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	0,008
	$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0,176
	$\text{NaMoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,05
	NiCl	0,008

Валерьяновую кислоту добавляли в виде натриевой соли совместно с основным глюкозным субстратом в концентрации 0,02 г/л для получения сополимера.

Оптическая плотность исходного инокулята составляла не менее 0,1 (при 440 нм). После смыва колбы устанавливали в шейкер-инкубатор Innova 44 при 30°C и 200 об/мин и инкубировали в течение 20–22 ч при 30 °С до получения оптической плотности не менее 0,2±0,02. Все работы проводились в строго стерильных условиях с соблюдением асептики.

Полученный инокулят переносили в ферментер-инокулятор Bioengineering (Швейцария) – NLF-22, объемом 30 л для получения не менее 10 литров посевной культуры, необходимой для загрузки пилотного ферментера P-150, объёмом 150 л. Процесс выращивания биомассы в ферментёре-инокуляторе длился 5 ч в режиме хемостата. Полученный инокулят переносили в производственный ферментёр Bioengineering тип P-150. На первой стадии культивирования регистрировали накопление биомассы в течение 24 ч до концентрации 40–50 г/л. На данном этапе использовали подпитывающие растворы солей азота и глюкозы. На второй стадии, длительностью 30 часов, лимитировали подачу азота для увеличения содержания полимера в клетках.

После процесса ферментации полученную культуральную жидкость сливали в сборник, далее в вакуум-выпарную установку «УВВ-50», где концентрировали до 300 – 350 г/л, а затем перистальтическим насосом Ismatec Flowmaster FMT300 переносили в сборник упаренной суспензии.

Полученную суспензию подвергали дальнейшему концентрированию в центрифуге Avanti. После чего бактериальную биомассу в виде сырой пасты переносили на подносы-лотки для дальнейшей сушки в сублимационной установке IlshinBioBase. Для выделения полимера получили биомассу с влажностью не более 0,5%. Процесс подготовки биомассы и дальнейшее извлечение из нее полимера осуществляли в несколько стадий: первичная обработка биомассы бактериями детергентами с последующей экстракцией ПГА органическими растворителями, такими как дихлорметан и трихлорметан и осаждение полимера гексаном или этиловым спиртом.

2.3 Изготовление пленочных образцов

Были получены композитные пленки на основе ПГА (ПЗГБ, ПЗГБ/ЗГВ) с включением ПКЛ или ПЛА методом полива раствора с последующем испарением растворителя. Использовали растворы с концентрациями 3%, 5%, 7% и разным соотношением полимеров (100/0, 85/15, 70/30, 50/50, 0/100).

Проведя скрининг физико-механических и поверхностных свойств полученных образцов, в исследование была выбрана концентрация раствора – 3%. Для улучшения физико-механических свойств были использованы 2 вида пластификаторов: ТЭЦ/ПЭГ. Готовили гомогенные пластифицированные плёнки с включением пластификатора 15% и 30%. Композитные пленки: ПГА (ПЗГБ/ПЗГБ/ЗГВ)/второй полимер (ПЛА/ПКЛ)/пластификатор (ТЭЦ/ПЭГ) в соотношении 55/30/15 и 70/15/15.

После вторичного скрининга полученных полимеров было выбрано соотношение компонентов 70/15/15. Для придания плёнкам антимикробной активности к исходной смеси добавляли антимикробный агент. Для этого навеску полимеров ПГА (ПЗГБ/ПЗГБ/ЗГВ)/второй полимер (ПЛА/ПКЛ) растворяли в 6 мл хлороформа на магнитной мешалке MR Hei-Standart (Heidolph, Германия) при 50°C и 250 об/мин., после полного растворения образцов добавляли пластификатор и продолжали перемешивание в течение 30 мин, после чего в остывший раствор вносили 150 мкл масла орегано и

перемешивали еще в течение 30 мин без нагрева. Получившийся раствор выливали на обезжиренную спиртом чашку Петри диаметром 100мм, далее чашки помещали в сушильный шкаф на сутки до полного испарения растворителя.

Толщину плёнок измеряли механическим электронно-цифровым микрометром Legioner EDM-25-0.001 (Зубр, Россия).

2.4 Исследование поверхностных свойств

Поверхностные характеристики полимерных изделий изучали с помощью прибора для измерения краевых углов DSA-25E (Krüss, Германия) с использованием программного обеспечения DSA-4 для Windows. Каплю 1,5 мкл дистиллированной воды и дийодметана помещали на поверхность пленки и делали снимок для дальнейшей обработки. Для каждого образца было проведено минимум 6 измерений. Метод Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кельбле использовался для расчета поверхностной свободной энергии, ее дисперсионной и полярной составляющих (мН/м).

2.5 Исследование физико-механических свойств

Механические характеристики плёнок были изучены с помощью электромеханической испытательной машине 5565-5KN (Instron, Великобритания) стандартным методом испытаний на растяжение для тонких пластмассовых покрытий ASTM D882/883. Скорость испытания – 3мм/мин. Для испытания предварительно измеряли толщину плёнок с помощью микрометра, каждый образец испытывался 3 раза. С помощью программного обеспечения были рассчитаны значения модуля Юнга, предел прочности (МПа), удлинение при разрыве (%).

2.6 Термический анализ образцов

Термический анализ проводили с применением дифференциально-сканирующего калориметра DSC-1 (“Mettler Toledo”, Швейцария). Образцы массой 4.0 ± 0.2 мг герметизировали в алюминиевых тиглях с проколотыми

крышками для того, чтобы абсорбционная влага испарялась при нагревании. Образцы плёнок нагревали со скоростью 5 град/мин до 200°C, далее охлаждали до -25°C и снова повторно нагревали до 200°C. Температуру кристаллизации ($T_{кр}$) и температуру плавления ($T_{пл}$) находили по пикам на термограммах с использованием программного обеспечения “StarE”.

2.7 Диско-диффузный метод исследования антимикробной активности

Диско-диффузный метод основан на способности антибактериальных веществ диффундировать из полимерной матрицы в питательную среду, угнетая рост микроорганизмов на поверхности агара.

Исследование антибактериальной активности проводили на чашках Петри с агаризованной средой Мюллера-Хинтона. Инокулировали чашки суточной культурой бактерий (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Micrococcus luteus*). Суспензию бактерий с оптической плотностью 0,5 по МакФарланду (10^8 клеток в 1 мл) наносили на питательную среду стерильным ватным тампоном штрихом в трех плоскостях.

В каждую чашку Петри с засеянной культурой микроорганизмов помещали по 4 образца пленок, которые предварительно были облучены УФ в течение 15 минут с обеих сторон. Далее чашки Петри инкубировали в термостате при 37 °C.

После окончания инкубации проводили замеры диаметра зон ингибирования роста через сутки и через неделю.

2.8 Санитарное исследования изделий, изготовленных из полимерных материалов

Перед исследованием оценили цвет и характер поверхностей, а также наличие запаха у образцов. Исследование изделий начинается с двухстадийной промывки образцов в дистиллированной воде. После чего плёнки помещают в плотно закрывающуюся стеклянную емкость и заливают модельными растворами таким образом, чтобы образец был полностью погружен в них.

Упаковочные плёнки заливают модельными растворами из расчета на 2 см поверхности 1 см модельного раствора (с учетом площади обеих поверхностей). Для имитации свежего мяса и рыбы используется 0,3% раствор молочной кислоты в дистиллированной воде. Время экспозиции - 10 дней при стандартном температурном режиме.

2.9 Статистическая обработка

Все эксперименты были выполнены в трёх повторностях. Статистический анализ выполняли с помощью программ Microsoft Excel 2016 и Statistica 6.0. Результаты представлены как среднее арифметическое \pm стандартное отклонение. Достоверность отличия средних проверяли с помощью дисперсионного анализа и по t-критерию Стьюдента при уровне значимости $p = 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Страницы 41-62 изъяты в связи с авторским правом

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изготовлены пластифицированные образцы плёнок из ПГА, ПКЛ и ПЛА в разных процентных соотношениях для потенциального применения в качестве пищевой упаковки.

2. Исследование физико-механические свойств полученных образцов показало различия в зависимости от состава. Установлено, что экспериментальные плёнки из 3% раствора в соотношение ПГА/второй биополимер/пластификатор 70/15/15 обладали наиболее оптимальными свойствами для дальнейшего использования. По совокупности измеренных физико-механических параметров отмечено, что плёнки состава **ПЗГБ/ПКЛ/ПЭГ, ПЗГБ/ЗГБ/ПКЛ/(ПЭГ/ТЭЦ), ПЗГБ/ПЛА/ТЭЦ, ПЗГБ/ЗГВ/ПЛА/ТЭЦ** имели значения предела прочности и удлинения при разрыве выше, чем у оксоразлагаемой упаковки (контроль, ПНД+dw2).

3. Физико-механические характеристики антибактериальных плёнок отличались высокой эластичностью образцов, удлинение при разрыве от 10 до 50 % и относительно низким пределом прочности от 2 до 7 Мпа. Эфирное масло орегано действует как вторичный пластификатор.

4. Исследование антибактериальной активности образцов диско-диффузным методом показало, что экспериментальные плёнки из ПЗГБ являются матрицами, из которых антибактериальный агент диффундирует почти в 1.5 раза лучше, чем из ПЗГБ/ЗГВ. Эфирное масло орегано в качестве антибактериального агента сдерживало рост *E.coli* минимум в течение семи суток, относительно *Micrococcus luteus* продолжительного ингибирования не наблюдалось.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ПЗГБ – поли-3-гидроксibuтират
ПЗГБ/ЗГВ – поли-3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат
ПБС – полибутиленсукцинат
ПВХ – поливинилхлорид
ПГА – полигидроксиалканоаты
ПГК – полигликолевая кислота
ПКЛ – поликапролактон
ПЛА – полилактида
ПП – пропилен
ПЭ – полиэтилен
ПЭГ – полиэтиленгликоль
ПЭТ – полиэтилентерефталат
СПВП – скорость пропускания водяного пара
СПК – скорость пропускания кислорода
ТЭЦ – триэтилцитрат
ЭМ – эфирное масло

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Arrieta M. P. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications / M. P. Arrieta,, J. López, A. Hernández // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 50. – P. 255-270.
2. Bartnikowski M. Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment / M. Bartnikowsk, T.R. Dargaville, S. Ivanovski, D. W. Hutmacher // *Progress in Polymer Science*. – 2019. – V. 96. – P. 1-20.
3. Basnett P. Antimicrobial materials with lime oil and a poly (3-hydroxyalkanoate) produced via valorisation of sugar cane molasses / P. Basnett, E. Marcello, B. Lukasiewicz, R. Nigmatullin, A. Paxinou // *Journal of Functional Biomaterials*. – 2020. – V. 11. – №. 2. – P. 24.
4. Bastioli C. Handbook of biodegradable polymers / C. Bastioli // *iSmithers Rapra Publishing*. – 2005. – P.55-132.
5. Bhola S. Established and emerging producers of PHA: Redefining the possibility / S. Bhola, K. Arora, S. Kulshrestha, S. Mehariya, R.K. Bhatia, P. Kaur // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2021. – V. 193. – №. 11. – P. 3812-3854.
6. Boyandin A. N. Blends of poly-3-hydroxybutyrate and poly- ϵ -caprolactone: Morphology, properties and biocompatibility / A. N. Boyandin, A. A. Sukhanova, E. D. Nikolaeva, A. G. Sukovatyi // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2021. – V. 2388. – №. 1. – P. 020002.
7. Bugatti V. Nano-hybrids incorporation into poly (ϵ -caprolactone) for multifunctional applications: Mechanical and barrier properties / V. Bugatti, U. Costantino, G. Gorrasi, M. Nocchetti, L. Tammaro, V. Vittoria // *European polymer journal*. – 2010. – V. 46. – №. 3. – P. 418-427.
8. Bugnicourt E. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging / E.Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V.A. Alvarez // – 2014.

9. Cai Z. Solution blow spinning of multilayer polycaprolactone/curcumin-loaded gelatin/polycaprolactone nanofilm for slow release and bacterial inhibition / Z. Cai, C. Shen, Z. Deng, D. Wu, K. Chen // *Food Hydrocolloids for Health*. – 2022. – V. 2. – P. 100062.
10. Cao Y. et al. A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans / Y. Cao, M. Zhao, X. Ma, Y. Song, S. Zuo // *Science of The Total Environment*. – 2021. – V. 788. – P. 147620.
11. Casarin S. A. et al. Biodegradable PHB/copolyester blends-biodegradation in soil / S. A. Casarin, J. A. Agnelli, S. M. Malmonge, F. Rosario // *Polim Cienc Tecnol*. – 2013. – V. 23. – P. 115-22.
12. Chaieb K. et al. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): a short review / K. Chaieb, H. Hajlaoui, T. Zmantar, A.B. Kahla-Nakbi, M. Rouabhia // *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*. – 2007. – V. 21. – №. 6. – P. 501-506.
13. Chavalitpanya K., Phattanarudee S. Poly (lactic acid)/polycaprolactone blends compatibilized with block copolymer / K. Chavalitpanya, S. Phattanarudee // *Energy Procedia*. – 2013. – V. 34. – P. 542-548.
14. Choi J. S., Park W. H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate) / J.S. Choi, W. H. Park // *Polymer testing*. – 2004. – V. 23. – №. 4. – P. 455-460.
15. Deroiné M. Natural degradation and biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments / M. Deroiné, G. César, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzard // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2015. – V. 23. – P. 493-505.
16. Dubois P., Coulembier O., Raquez J. M. (ed.). Handbook of ring-opening polymerization / P. Dubois, O. Coulembier. J.M. Raquez // *John Wiley & Sons*, 2009:53-63.

17. Eceolaza S. Improving the barrier character of poly (caprolactone): Transport properties and free volume of immiscible blends / S. Eceolaza, A. Sangroniz, J. del Río, M. Iriarte, A. Etxeberria // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – V. 136. – №. 40. – P. 48018.
18. El-Wakil N. A. Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging / N. A. El-Wakil, E. A. Hassan, R. E. Abou-Zeid, A. Dufresne // *Carbohydrate polymers*. – 2015. – V. 124. – P. 337-346.
19. Elzein T. et al. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces / T. Elzein, M. Nasser-Eddine, S. Delaite, C. Bistac, P. Dumas // *Journal of colloid and interface science*. – 2004. – V. 273. – №. 2. – P. 381-387.
20. Figueroa-Lopez K. J. Development of electrospun poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) monolayers containing eugenol and their application in multilayer antimicrobial food packaging / K. J. Figueroa-Lopez, L. Cabedo, J. M. Lagaron, S. Torres-Giner/ *Frontiers in Nutrition*. – 2020. – V. 7. – P. 140.
21. Follain N. Structure and barrier properties of biodegradable polyhydroxyalkanoate films / N. Follain, C. Chappey, E. Dargent, F. Chivrac, R. Cretois, S. Marais // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2014. – V. 118. – №. 12. – P. 6165-6177.
22. Gorrasi G., Pantani R. Hydrolysis and Biodegradation of Poly (lactic acid) / G. Gorrasi, R. Pantani // *Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)*. – 2018. – P. 119-151.
23. Gutierrez-Wing M. T. et al. Anaerobic biodegradation of polyhydroxybutyrate in municipal sewage sludge / M.T. Gutierrez-Wing, B. E. Stevens, C. S Theegala, I. I. Negulescu, K.A. Rusch, // *Journal of Environmental Engineering*. – 2010. – V. 136. – №. 7. – P. 709-718.
24. Hao Y. Multidimensional exploration of essential oils generated via eight oregano cultivars: Compositions, chemodiversities, and antibacterial capacities /

Y. Hao, J. Kang, R. Yang, H. Li, H. Cui, H. Bai, L. Shi // *Food Chemistry*. – 2022. – V. 374. – P. 131629.

25. Hinüber C. Hollow fibers made from a poly (3-hydroxybutyrate)/poly- ϵ -caprolactone blend / C. Hinüber, L. Häussler, R. Vogel, H. Brünig, G. Heinrich, C. Werner // *Express Polymer Letters*. – 2011. – V. 5. – №. 7. – P. 643-652.

26. Hoelzer K. Emerging needs and opportunities in foodborne disease detection and prevention: From tools to people / K. Hoelzer, A.I. Switt, M. Wiedmann, // *Boor, Food microbiology*. – 2018. – V. 75. – P. 65-71.

27. Hyldgaard M., Mygind T., Meyer R. L. Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components / M. Hyldgaard. T. Mygind, R.L. Meyer // *Frontiers in microbiology*. – 2012. – V. 3. – P. 12.

28. Iannace S. Poly (3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties / S. Iannace, L. Ambrosio, S.J. Huang, L. Nicolais // *Journal of applied polymer science*. – 1994. – V. 54. – №. 10. – P. 1525-1535.

29. Isotton F. S. The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starches films / F.S. Isotton, G.L. Bernardo, C. Baldasso, L.M. Rosa, M. Zeni // *Industrial Crops and Products*. – 2015. – V. 76. – P. 717-724.

30. Jacobsen S., Fritz H. G. Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties / S. Jacobsen, H.G. Fritz // *Polymer Engineering & Science*. – 1999. – V. 39. – №. 7. – P. 1303-1310.

31. Jacques O., Prosser R. S. A probabilistic risk assessment of microplastics in soil ecosystems / O. Jacques, R.S. Prosser // *Science of The Total Environment*. – 2021. – V. 757. – P. 143987.

32. Jarerat A., Pranamuda H., Tokiwa Y. Poly (L-lactide)-degrading activity in various actinomycetes / A. Jarerat, H. Pranamuda, Y. Tokiwa // *Macromolecular Bioscience*. – 2002. – V. 2. – №. 9. – P. 420-428.

33. Jenkins M. J., Harrison K. L. The effect of crystalline morphology on the degradation of polycaprolactone in a solution of phosphate buffer and lipase / M. J.

Jenkins, K. L. Harrison // polymers for Advanced Technologies. – 2008. – V. 19. – №. 12. – P. 1901-1906.

34. Kale G. et al. Compostability of bioplastic packaging materials: an overview / G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke // Macromolecular bioscience. – 2007. – V. 7. – №. 3. – P. 255-277.

35. Kale G., Auras R., Singh S. P. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions / G. Kale, R. Auras, S.P. Singh // Journal of Polymers and the Environment. – 2006. – V. 14. – №. 3. – P. 317-334.

36. Kale, G. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions / G. Kale, R. Auras, S. P. Singh, R. Narayan // Polymer Testing. – 2007. – V. 26. – №8. – P. 1049-1061.

37. Kamarudin S. H. A Review on Antimicrobial Packaging from Biodegradable Polymer Composites / S. H. Kamarudin. M. Rayung, F. Abu, S.B. Ahmad, F. Fadil, A. A. Karim, L. C. Abdullah // Polymers. – 2022. – V. 14. – №. 1. – P. 174.

38. Karamanlioglu M., Houlden A., Robson G. D. Isolation and characterisation of fungal communities associated with degradation and growth on the surface of poly (lactic) acid (PLA) in soil and compost / M. Karamanlioglu, A. Houlden, G. D. Robson // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2014. – V. 95. – P. 301-310.

39. Kasavan S. Plastic pollution in water ecosystems: A bibliometric analysis from 2000 to 2020 / S. Kasavan, S. Yusoff, M.F. Fakri, R. Siron // Journal of Cleaner Production. – 2021. – V. 313. – P. 127946.

40. Koller M. Producing microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in a sustainable manner / M. Koller, L. Maršálek, M.M. de Sousa Dias, G. Braunegg // New biotechnology. – 2017. – V. 37. – P. 24-38.

41. Kurusu R. S. Incorporation of plasticizers in sugarcane-based poly (3-hydroxybutyrate)(PHB): Changes in microstructure and properties through ageing

and annealing / R. S. Kurusu, C. A. Siliki, E. David, N. R. Demarquette, C. Gauthier, J. M. Chenal // *Industrial Crops and Products*. – 2015. – V. 72. – P. 166-174.

42. Labet M., Thielemans W. Synthesis of polycaprolactone: a review / M. Labet, W. Thielemans // *Chemical society reviews*. – 2009. – V. 38. – №. 12. – P. 3484-3504.

43. Labrecque L. V. et al. Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid) / L.V. Labrecque, R.A. Kumar, V. Dave, R.A. Gross, S.P McCarthy // *Journal of applied polymer science*. – 1997. – V. 66. – №. 8. – P. 1507-1513.

44. Leathers T. D., Govind N. S., Greene R. V. Biodegradation of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by a Tropical Marine Bacterium, *Pseudoalteromonas* sp. NRRL B-30083. – 2000.

45. Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal / L. Lebreton, A. Andrady // *Palgrave Communications*. – 2019. – V. 5. – №. 1. – P. 1-11.

46. Lee S. H. Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide / S. H. Lee, S. Hyun Kim, Y. K. Han, Y. H. Kim // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – V. 39. – №. 7. – P. 973-985.

47. Lipsa R. Biodegradation of poly (lactic acid) and some of its based systems with *Trichoderma viride* / R. Lipsa, N. Tudorachi, R. N. Darie-Nita, L. Oprică, C. Vasile, A. Chiriac // *International journal of biological macromolecules*. – 2016. – V. 88. – P. 515-526.

48. Ma P. Structure–property relationships of reactively compatibilized PHB/EVA/starch blends / P. Ma, P. Xu, M. Chen, W. Dong, X. Cai, P. Schmit, P. J. Lemstra // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – V. 108. – P. 299-306.

49. Ma Y., Li L., Wang Y. Development of PLA-PHB-based biodegradable active packaging and its application to salmon / Y. Ma, L. LI, Y. Wang // *Packaging Technology and Science*. – 2018. – V. 31. – №. 11. – P. 739-746.

50. Machado M. L. C. Study of mechanical and thermal properties of the polymer poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and PHB/wood flour composites / M. L.

Machado, N. C. Pereira, L. F. D. Miranda, M. C. Terence, J. G. Pradella // *Polímeros*. – 2010. – V. 20. – №. 1. – P. 65-71.

51. Mekonnen T. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications / T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, D. Bressler // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – №. 43. – P. 13379-13398.

52. Meseguer-Duenas J. M. et al. Alkaline degradation study of linear and network poly (ϵ -caprolactone) / J. M. Meseguer-Duenas, J. Más-Estellés, I. Castilla-Cortázar, J. L. Escobar Ivirico, A. Vidaurre // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2011. – V. 22. – P. 11-18.

53. Migliaresi C., Fambri L., Cohn D. A study on the in vitro degradation of poly (lactic acid) / C. Migliaresi, L. Fambri, D.Cohn // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 1994. – V. 5. – №. 6. – P. 591-606.

54. Mlalila N. Antimicrobial packaging based on starch, poly (3-hydroxybutyrate) and poly (lactic-co-glycolide) materials and application challenges / N. Mlalila, A. Hilonga, H. Swai, F. Devlieghere, P. Ragaert // *Trends in Food Science & Technology*. – 2018. – V. 74. – P. 1-11.

55. Mohamed R. M., Yusoh K. A review on the recent research of polycaprolactone (PCL) / R.M. Mohamed, K. Yusoh // *Advanced materials research*. – 2016. – V. 1134. – P. 249-255.

56. Mohanty A. K. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations / A. K. Mohanty, S. Vivekanandhan, J. M. Pin, M. Misra // *Science*. – 2018. – V. 362. – №. 6414. – P. 536-542.

57. Nanda M. R., Misra M., Mohanty A. K. The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends / M. R. Nanda, M. Misra, A.K. Mohanty // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2011. – V. 296. – №. 8. – P. 719-728.

58. Nanni G. et al. Poly (furfuryl alcohol)-polycaprolactone blends / G. Nanni, J.A. Heredia-Guerrero, U.C. Paul, S. Dante, G. Caputo, C. Canale // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – №. 6. – P. 1069.

59. Napper I. E., Thompson R. C. Marine plastic pollution: Other than microplastic / I. E. Napper, R. C. Thompson // Waste. – Academic Press, 2019. – P. 425-442.
60. Naser A. Z. et al. Expanding poly (lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs) applications: A review on modifications and effects / A. Z Naser, I. Deiab, F. Defersha, S. Yang // Polymers. – 2021. – V. 13. – №. 23. – P. 4271.
61. North E. J., Halden R. U. Plastics and environmental health: the road ahead / E. J. North, R. U. Halden // Reviews on environmental health. – 2013. – V. 28. – №. 1. – P. 1-8.
62. Ortega-Toro R. Active bilayer films of thermoplastic starch and polycaprolactone obtained by compression molding / R. Ortega-Toro, I. Morey, P. Talens, A. Chiralt // Carbohydrate polymers. – 2015. – V. 127. – P. 282-290.
63. Penkhrue W. Isolation and screening of biopolymer-degrading microorganisms from northern Thailand / W. Penkhrue, C. Khanongnuch, K. Masaki, W. Pathom-Aree, W. Punyodom, S. Lumyong // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2015. – V. 31. – P. 1431-1442.
64. Pillin I., Montrelay N., Grohens Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? / I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens // Polymer. – 2006. – V. 47. – №. 13. – P. 4676-4682.
65. Rahman M., Brazel C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges / M. Rahman, C.S. Brazel // Progress in polymer science. – 2004. – V. 29. – №. 12. – P. 1223-1248
66. RameshKumar S. Bio-based and biodegradable polymers-State-of-the-art, challenges and emerging trends / S. RameshKumar, P. Shaiju, K.E. O'Connor // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2020. – V. 21. – P. 75-81.
67. Ramírez M. G. L. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil / M. G. L. Ramírez, K. G. Satyanarayana, S. Iwakiri, G. B. de Muniz, V. Tanobe, T. S. Flores-Sahagun // Carbohydrate Polymers. – 2011. – V. 86. – №. 4. – P. 1712-1722.

68. Ramos M. New trends in beverage packaging systems: A review / M. Ramos, A. Valdés, A. C. Mellinas, M. C. Garrigós // *Beverages*. – 2015. – V. 1. – №. 4. – P. 248-272.
69. Rao R., Suman K. Study of rheological and mechanical properties of biodegradable polylactide and polycaprolactone blends / R. Rao, K. Suman // *Engenering. Science. Technology*. - 2011. – V. 3. – P.6259-65
70. Ratnayake W. S. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars / W. S. Ratnayake, R. Hoover, F. Shahidi, C. Perera, J. Jane // *Food chemistry*. – 2001. – V. 74. – №. 2. – P. 189-202.
71. Requena R. Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly [(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] films / R. Requena, A. Jiménez, M. Vargas, A. Chiralt // *Polymer Testing*. – 2016. – V. 56. – P. 45-53.
72. Rudnik E. 11. Biodegradability testing of compostable polymer materials / E. Rudnik // *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. Amsterdam: Elsevier/William Andrew. – 2012. – P. 213-263.
73. Rusenova N., Parvanov P. Antimicrobial activities of twelve essential oils against microorganisms of veterinary importance / N. Rusenova, P. Parvanov // *Trakia Journal of sciences*. – 2009. – V. 7. – №. 1.
74. Savenkova L. Effect of 3-hydroxy valerate content on some physical and mechanical properties of polyhydroxyalkanoates produced by *Azotobacter chroococcum* / L. Savenkova, Z. Gercberga, I. Bibers, M. Kalnin // *Process Biochemistry*. – 2000. – V. 36. – №. 5. – P. 445-450.
75. Shaikh S., Yaqoob M., Aggarwal P. An overview of biodegradable packaging in food industry / S. Shaikh, M. Yaqoob, P. Aggarwal // *Current Research in Food Science*. – 2021. – V. 4. – P. 503-520.

76. Shogren R. Water vapor permeability of biodegradable polymers / R. Shogren // *Journal of environmental polymer degradation*. – 1997. – V. 5. – №. 2. – P. 91-95.
77. Silva I. D. L. Development of active PHB/PEG antimicrobial films incorporating clove essential oil / I. D. D. L., Silva, M. F. D. Andrade, V. F. Caetano, F. Hallwass, A. M. S. Brito, G. M. Vinhas // *Polímeros*. – 2020. – V. 30.
78. Simões C. L., Viana J. C., Cunha A. M. Mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone) and poly (lactic acid) blends / C. L. Simões, J. C. Viana, A. M. Cunha // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 112. – №. 1. – P. 345-352
79. Siracusa V. et al. Poly (butylene succinate) and poly (butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments / V. Siracusa, N. Lotti, A. Munari, M. Dalla Rosa // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – V. 119. – P. 35-45.
80. Sudesh K., Abe H., Doi Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters / K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi // *Progress in polymer science*. – 2000. – V. 25. – №. 10. – P. 1503-1555.
81. Thakur M. Poly (ϵ -caprolactone): A potential polymer for biodegradable food packaging applications / M. Thakur, I. Majid, S. Hussain, V. Nanda // *Packaging Technology and Science*. – 2021. – V. 34. – №. 8. – P. 449-461.
82. Vieira M. G. A. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review / M. G. A. Vieira, M. A. Da Silva, L. O. Dos Santos, M. M. Beppu // *European polymer journal*. – 2011. – V. 47. – №. 3. – P. 254-263.
83. Volova T. Properties of degradable polyhydroxyalkanoates with different monomer compositions / T. Volova, E. Kiselev, I. Nemtsev, A. Lukyanenko, A. Sukovatyi, A. Kuzmin, E. Shishatskaya // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – V. 182. – P. 98-114.
84. Volova T. G. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria / T. G. Volova, A. N. Boyandin, A. D. Vasiliev, V. A. Karpov, S. V. Prudnikova, O. V. Mishukova,

I. I. Gitelson // Polymer degradation and stability. – 2010. – V. 95. – №. 12. – P. 2350-2359.

85. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable polymers / I. Vroman, L. Tighzert // Materials. – 2009. – V. 2. – №. 2. – P. 307-344.

86. Weber C. J. Production and applications of biobased packaging materials for the food industry / C. J. Weber, V. Haugaard, R. Festersen, G. Bertelsen // Food Additives & Contaminants. – 2002. – V. 19. – №. S1. – P. 172-177.

87. Wu F., Misra M., Mohanty A. K. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging / F. Wu, M. Misra, A.K. Mohanty // Progress in Polymer Science. – 2021. – V. 117. – P. 101395.

88. Yang C. Development of PLA-PBSA based biodegradable active film and its application to salmon slices / C. Yang, H. Tang, Y. Wang, Y. Liu, J. Wang, W. Shi, L. Li // Food Packaging and Shelf Life. – 2019. – V. 22. – P. 100393.

89. Yu Z. Mechanical properties, durability and application of ultra-high-performance concrete containing coarse aggregate (UHPC-CA): A review / Z. Yu, L. Wu, Z. Yuan, C. Zhang, T. Bangi // Construction and Building Materials. – 2022. – V. 334. – P. 127360.

90. Yun S. I. Mechanical properties of biodegradable polyhydroxyalkanoates/single wall carbon nanotube nanocomposite films / S. I. Yun, G. E. Gadd, B. A. Latella, V. Lo, R. A. Russell, P. J. Holden // Polymer Bulletin. – 2008. – V. 61. – №. 2. – P. 267-275.

91. Zare M. Smart fortified PHBV-CS biopolymer with ZnO–Ag nanocomposites for enhanced shelf life of food packaging / M. Zare, K. Namratha, S. Ilyas, A. Hezam, S. Mathur, K. Byrappa // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – V. 11. – №. 51. – P. 48309-48320.

92. Zhang J. Light weight, low dielectric constant, super-robust polylactide film based on stress-induced cavitation aided by crystallization / J. Zhang, J. Q., Li, Q. Y. Wei, Y. Chen, D. Z. Jia, H. Lin, Z. M. Li // Polymer. – 2022. – P. 125234.

93. Zhang M., Thomas N. L. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation

properties / M. Zhang, N.L. Thomas // *Advances in Polymer Technology*. – 2011. – V. 30. – №. 2. – P. 67-79.

94. Zheng H. Evaluation of the slow-release polylactic acid/polyhydroxyalkanoates active film containing oregano essential oil on the quality and flavor of chilled pufferfish (*Takifugu obscurus*) fillets / H. Zheng, H. Tang, C. Yang, J. Chen, L. Wang, Q. Dong, Y. Liu // *Food Chemistry*. – 2022. – V. 385. – P. 132693.

95. Zheng J., Suh S. Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics / J. Zheng, S. Suh // *Nature Climate Change*. – 2019. – V. 9. – №. 5. – P. 374-378.

96. Zhong Y. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review / Y. Zhong, P. Godwin, Y. Jin, H. Xiao // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2020. – V. 3. – №. 1. – P. 27-35.

97. Zhou Q. Inhibition of *Enterococcus faecalis* growth and cell membrane integrity by *Perilla frutescens* essential oil / Q. Zhou, Z. Hu, L. Du, F. Liu, K. Yuan // *Foodborne Pathogens and Disease*. – 2020. – V. 17. – №. 9. – P. 547-554.

98. Zhu J. B. A synthetic polymer system with repeatable chemical recyclability / J. B. Zhu, E. M. Watson, J. Tang, E. Y. X. Chen // *Science*. – 2018. – V. 360. – №. 6387. – P. 398-403.

99. Zhu J., Wang C. Biodegradable plastics: Green hope or greenwashing? / J. Zhu, C. Wang // *Marine Pollution Bulletin*. – 2020. – V. 161. – P. 111774.

100. Буряк В. П. Биополимеры-настоящее и будущее // *Полимерные материалы*. – 2005. – Т. 79. – №. 12. – С. 22-27.

101. Инструкция по 880-71 по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. – 1971.

102. Легонькова, О.А. Биоутилизация крупнотоннажного упаковочного материала в пищевой промышленности / О.А. Легонькова, М.С. Федотова, О.В. Селицкая // *Пищевая промышленность*. – 2011. – №5. – С. 74-77.

103. Прудникова С. В. Закономерности биоразрушения полигидроксиалканоатов на территории Вьетнама и Центральной Сибири / С. В. Прудникова, К. И. Коробихина, А. Н. Бояндин, Т. Г. Волова // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. – 2012. – Т. 5. – №. 3. – С. 311-321.

104. Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А., Гольдаде В. А. Методы контроля свойств полимерных упаковочных материалов для пищевых продуктов (обзор) / И. Ю. Ухарцева, Е. А. Цветкова, В. А. Гольдаде // Пластические массы. – 2020. – №. 1-2. – С. 48-56.

105. Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А., Гольдаде В. А. Полимерные упаковочные материалы для пищевой промышленности: классификация, функции и требования (обзор) / И. Ю. Ухарцева, Е. А. Цветкова, В. А. Гольдаде / Пластические массы. – 2019. – №. 9-10. – С. 56-64.


ПРИЛОЖЕНИЯ

Страницы 78-88 изъяты в связи с авторским правом

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Базовая кафедра биотехнологии

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 Т. Г. Волова

«26» июня 2023 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Исследование композитных плёнок на основе полигидроксиалканоатов с
улучшенными физико-механическими характеристиками, обладающих
антимикробной активностью

06.04.01 – Биология

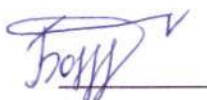
06.04.01.01 – Микробиология и биотехнология

Руководитель



профессор, д.б.н. Т.Г. Волова

Выпускник



А.А. Богатова

Рецензент



доцент, к.ф.-м.н. А.Г.Суковатый

Красноярск 2023