

УДК 641.64:577.15.04

Биоразлагаемые синтетические полимеры (обзор)

А. Г. АЗИЗОВ, М. Д. ИБРАГИМОВА, Л. И. АЛИЕВА

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, проспект Ходжалы, 30, Баку AZ 1025 (Азербайджан)**E-mail: leylufer-ipcr@rambler.ru*

(Поступила 18.01.12; после доработки 25.04.12)

Аннотация

Представлен краткий обзор способов получения синтетических и композиционных полимерных материалов, которые разлагаются под воздействием факторов окружающей среды. Показано преимущество этих материалов по сравнению с “классическими” крупнотоннажными полимерами на нефтяной основе. Указаны основные пути и методы придания полимерным материалам биodeградирующих свойств.

Ключевые слова: биodeградация, полимер, биомасса, полилактид, биodeструкция, микроорганизмы, сополимер, полиэфир, поликонденсация, композиции

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ухудшением в мире экологической обстановки термин “биоразлагаемые полимеры” стал неотъемлемой частью “зеленого словаря”. Если раньше идея создания синтетических полимеров заключалась в том, чтобы получающиеся материалы обладали исключительно высокой устойчивостью к воздействию факторов окружающей среды, то сегодня актуальной задачей стала разработка полимерных материалов, которые сохраняют свои свойства только в период эксплуатации. Радикальным решением проблемы загрязнения окружающей среды полимерным мусором (отходами синтетических материалов, используемых в качестве упаковочных и сельскохозяйственных пленок, изделий санитарно-гигиенического назначения и т. д.) может стать создание полимеров, способных подвергаться биodeградации [1–4]. В этом свете особую актуальность и перспективность приобретают разработка и промышленное освоение широкой гаммы биоразлагаемых полимеров, разлагающихся под действием факторов окружающей среды на компоненты,

безвредные для живой и неживой природы: воду, углекислый газ, биомассу и др.

Биоразложение полимерного материала может протекать только при наличии трех основных факторов: соответствующих условий окружающей среды, наличия микроорганизмов, селективно действующих на полимерный материал, и определенной химической структуры синтетического полимерного материала. В противном случае этот процесс как экологическая идея не реализуется.

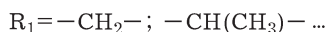
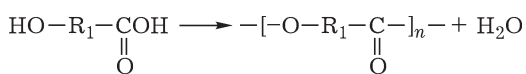
Анализ литературных источников позволяет выделить два основных направления развития поисковых и прикладных работ в области синтеза и освоения биоразлагаемых пластмасс: синтетических (химических и микробиологических) биоразлагаемых полимеров и композиционных биоразлагаемых материалов [5, 6].

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

В последние годы активно развивается производство биоразлагаемых полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот, что обусловлено их разложением до CO_2 и H_2O под

действием микроорганизмов [2–8, 10]. Еще в 1925 г. было установлено, что полигидроксимасляная кислота служит питательным веществом и средой для хранения различных микроорганизмов. Необходимо отметить, что интерес у исследователей вызывают не гомополимеры, а сополимеры, как статистические, так и блочные. Синтез биоразлагаемых полимеров осуществляется методом поликонденсации, полимеризации циклов и виниловых мономеров.

Синтез биоразлагаемых сложных полиэфиров осуществляют гомополиконденсацией оксикарбоновых кислот в массе в присутствии катализаторов (соединения Ti, Zn, Mn, Sb, Zr, Hf и других металлов, *n*-толуолсульфокислота):



и гетерополиконденсацией дикарбоновых кислот с гликолями (схема 1).

При гомополиконденсации в реакциях синтеза биоразлагаемых полиэфиров в качестве исходного мономера используют в основном молочную и гликолевую кислоты или их смеси [11–13], при гетерополиконденсации – алифатические дикарбоновые кислоты (янтарную, азелаиновую, себаценовую, винную) и различные гликоли [14–16].

Одним из перспективных биоразлагаемых пластиков, применяемых в качестве упаковочного материала, является полилактид – продукт конденсации молочной кислоты [17, 18]. Это обусловлено тем, что лактид и полилактид, полученный синтетическим способом или ферментативным брожением, представляют собой возобновляемое сырье биологического происхождения. Полилактид – прозрачный, бесцветный термопластичный полимер, для которого пригодны все известные способы переработки термопластов. После соответствующей пластификации полилактид приобретает эластичность, характерную для полиэтилена, полипропилена или пластифици-

рованного поливинилхлорида [19, 20]. В компосте полилактид биоразлагается в течение 1 мес., усваиваясь микробами морской воды [21, 22].

Несмотря на достоинства, полилактид не получил широкого распространения как полимер бытового и технического назначения из-за низкопроизводительной технологии его получения и, как следствие, высокой стоимости продукта. В связи с этим в настоящее время особое внимание уделяется созданию высокопроизводительных технологических процессов получения биоразлагаемых полимеров как наиболее перспективных и экологичных материалов [23, 24].

Активная работа в этом направлении ведется на фирме Cargill Inc. (США) [25], где освоен выпуск биоразлагаемого полимера Eco-Pla. По ударопорчности листы из этого материала сравнимы с полистиролом, а покрытия и пленки на его основе отличаются высокой прочностью, прозрачностью, блеском, приемлемой температурой экструзии (более 2000 °С) и низким коэффициентом трения.

На фирме Cargill Inc. также освоено производство полилактида ферментацией декстрозы кукурузы мощностью до 6 тыс. т/год. В перспективе планируется нарастить объемы производства до 50–150 тыс. т/год и снизить стоимость полилактида с 250 до 2,2 долл. США/кг. Японская фирма Mitsui Toatsu запустила опытно-промышленную одностадийную установку получения полилактида, характеризующегося термостойкостью и улучшенными свойствами по сравнению с пластиком, полученным по двухстадийному процессу. Стоимость материала составляет 4,95 долл. США/кг [26].

Разработкой технологии получения, изучением физико-механических свойств и определением областей применения полилактида с молекулярной массой 3000–10 000 активно занимается финская фирма Negte [27].

Швейцарская фирма DuPont производит гидробиоразлагаемый полиэфир, стоимость

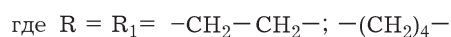
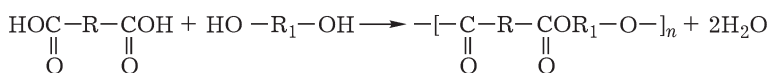


Схема 1.

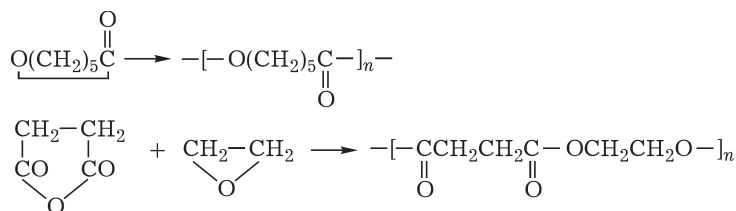


Схема 2.

которого незначительно выше по сравнению с его “нефтяным” аналогом.

Наряду с полимерами, полученными на основе индивидуальных гидроксикарбоновых кислот либо их сополимеров, обладающих гарантированной биоразлагаемостью, проводятся исследования полиоксикарбоновых кислот в сочетании с различными синтетическими продуктами [28, 29] и природными полимерами в качестве инициаторов биоразлагаемости. Это позволит обеспечить биоразлагаемость и высокие физико-механические свойства продукта, а также снизить его себестоимость.

Другой широко применяемый метод получения биоразлагаемых сложных полиэфиров – полимеризация циклов (лактидов, лактонов, циклических ангидридов) с циклическими простыми эфирами в растворе в присутствии соединений Sn, Zn, La, K, Me и других металлов. Синтез полиэфира на примере полимеризации капролактона или сополимеризации янтарного ангидрида с этиленоксидом приведен на схеме 2.

Для синтеза биоразлагаемых полимеров по указанным схемам применяют разнообразные циклы: капролактон, 3-бутиролактон, *L*- и *D*-изомеры лактида, пропиолактон или их различные смеси, смеси янтарного ангидрида с этиленоксидом и диэпоксидом [30–34].

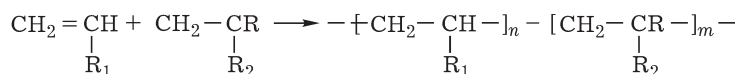
Полимеризацией с раскрытием цикла и перэтерификацией лактида с ароматическими полиэфирами на основе изофталевой кислоты и алифатических диолов синтезируют биоразлагаемый сополиэфир с хорошей формуемостью, используемый для получения пленок и листов.

Синтез биоразлагаемых полимеров, содержащих сложноэфирные группы в боковых цепях макромолекул, осуществляют также сополимеризацией виниловых мономеров в присутствии инициаторов в растворе, эмульсии или суспензии. Так, сополимеризация винилацетата с этиленом способствует повышению биоразлагаемости полиэтилена [35].

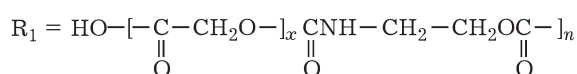
В общем виде процесс сополимеризации виниловых мономеров с образованием биоразлагаемых сложных полиэфиров представлен на схеме 3.

По оценкам экспертов, с экономической точки зрения наиболее привлекательны два материала – полимолочная кислота и алифатический (ароматический) сополиэфир. Согласно оценкам, в ближайшие годы использование только биоразлагаемого полиэфира вырастет на 70 %.

Следующий наиболее хорошо изученный тип биоразлагаемых полимеров – алифатические поликапроамиды. Повышение биоразлагаемости этих соединений обеспечивается



где R = CH₃- и H;



и AlkOC(=O)-CH₂-CH₂-CO-;

R₂ = C₆H₅- и CH₃COO

Схема 3.

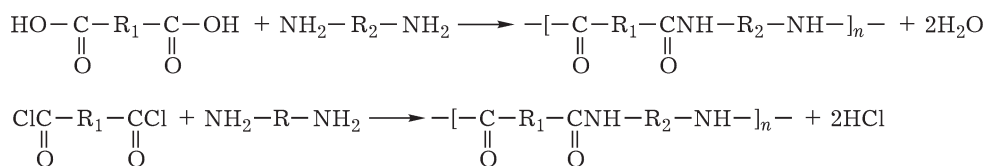


Схема 4.

синтезом сополиамидов или получением полимеров на основе α -аминокислот. Синтез биоразлагаемых поликапроамидов осуществляется низкотемпературной поликонденсацией в растворе или высокотемпературной конденсацией в массе с использованием в качестве мономера различных α -аминокислот, диаминов, дикарбоновых кислот или их производных [36–39] (схема 4).

Поликапроамиды на основе бензилмалоновой кислоты и гексаметилендиамина, полиенаминамиды на основе дикетена и алифатических диаминов характеризуются достаточно высокой биоразлагаемостью [40, 41].

В направлении получения биоразлагаемых синтетических полиэфирных и полиэфирамидных пластиков в настоящее время активно работают два химических гиганта – концерны BASF и BAYER AG [42, 43]. Компания BASF еще в 1995 г. освоила выпуск биоразлагаемого пластика Ecofeek F на основе полиэфира, полученного конденсацией алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот [44, 45]. Данный материал используется для получения упаковочных пенопластов.

На основе полиэфирамида фирма BAYER AG, начиная со второй половины 90-х годов прошлого века, выпускает биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты ВАК-1095 и ВАК-2195 [46, 47]. Мешки из ВАК-1095, применяемые в качестве влаго- и погодостойкой упаковки в компосте, при соответствующем увлажнении разлагаются за 10 сут на биомассу, диоксид углерода и воду. Алифатический полиэфирамид ВАК-2195 рекомендуется для изготовления ваз и корзин для цветов, одноразовой посуды, предметов гигиены. Указанные изделия после использования под действием бактерий, грибов и плесени в земле во влажной среде быстро разлагаются [48].

Полиэфирную пленку со структурой, аналогичной полибутиленсукцинату, и свойства-

ми, близкими к свойствам пленок из полиэтилена или полипропилена, разработала корейская фирма Sun Kyong Ind. [49]. Полимерная пленка марки Skyprene из материала указанного состава разлагается в течение 60 сут в почве, пресной или морской воде.

Относительно новым направлением в получении биоразлагаемых сложных полиэфиров является микробиологический метод. Первый в мире биоразлагаемый полимер Biopol был получен в 1995 г. на фирме Zeneca Bioproducts PLC (Великобритания) на основе 3-гидроксимасляной и 3-гидроксивалериановой кислот в процессе ферментации полисахаридов под действием бактерии *Alcaligenes eutrophys* [50–52].

Biopol – термопласт, который легко перерабатывается выдуванием, экструзией и другими традиционными методами. Изделия из этого полимера всего за несколько недель разлагаются микроорганизмами почвы с образованием CO_2 и H_2O .

ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционные биоразлагаемые материалы представляют собой неразлагаемый полимер со специальными добавками, которые либо сами могут подвергаться биоразложению, либо способствуют разрушению полимера под действием воды, света и тепла.

Один из наиболее широко применяемых способов создания биоразлагаемых материалов – придание биологической разрушаемости синтетическим полимерам за счет введения в полимерную композицию различных наполнителей. При этом приоритетное значение имеет соотношение компонентов, обеспечивающих биоразлагаемость системы. В биоразлагаемых композициях, состоящих из синтетических и природных полимеров, в качестве

ве последнего обычно применяют крахмал, а в последние годы и хитозан, продукт щелочного гидролиза природного азотсодержащего полисахарида – хитина [52, 53]. Возобновляемые запасы этих продуктов жизнедеятельности растений (кукурузы, риса, картофеля и др.) и животных организмов (панцирей ракообразных, покровных тканей членистоногих насекомых и т. д.) огромны.

Синтетический полимер в составе биоразлагаемых композиционных материалов определяет основные эксплуатационные свойства материала, а природный полимер – способность этого материала к биоразложению при захоронении в почве или водной среде. Обычно при создании биоразлагаемых композиций в качестве модификатора или наполнителя вводят 20–30 мас. % природного полимера.

В работах [54–57] описана термодинамика совместимости компонентов в композиционных смесях, содержащих в качестве природного компонента крахмал, амилозу, метилцеллюлозу, хитозан, а в качестве синтетических полимеров тройной сополиамид в муравьиной кислоте, сополимер этилена и винилацетата в хлороформе или полиэтиленоксид. Показано, что для обеспечения совместимости компонентов в составе композиции предпочтительно введение 10–30 мас. % полисахаридов в матрицу синтетического полимера. Указанное количество биоразлагаемого компонента достаточно для эффективного биоразложения полученных систем. Оказалось, что композиционные составы на основе сополимера этилена и винилацетата (СЭВА-2.5), а также крахмала наиболее активны в процессе биоразложения [58, 59].

Низкое содержание сополиамида в системе сополиамид – хитозан термодинамически выгодно, в то время как введение в систему малых количеств жесткоцепного хитозана, напротив, сопровождается эндотермическим эффектом. Это связано с затратой энергии на разрушение частично кристаллической структуры сополиамида при введении его в аморфный, согласно рентгенографическим данным, хитозан [60, 61].

На примере биоразлагаемых систем на основе кристаллического полиэтиленоксида (ПЭО) с различной молекулярной массой (ММ) и полисахаридов – крахмала и хитозана, раз-

личающихся по конфигурации скелета цепи (α - и β -формы 1,4-*D*-полиглюканов соответственно), – изучено влияние структуры/конфигурации скелета природного компонента на термодинамику их смешения [62–64]. Показано, что полисахариды оказывают значительное влияние на образец ПЭО с меньшей ММ, способствуя снижению $T_{пл}$ в широкой области составов. В то же время температура плавления высокомолекулярных образцов полимер снижается всего на 3–5 °С. Влияние крахмала во всех случаях проявляется в более широкой области составов, а хитозан образует совместимую систему лишь при малом (10 %) содержании. Такое различие объясняется как образованием межцепочечных связей ОН–О в системе крахмал – ПЭО, энергетически более выгодных по сравнению со связями NH₂–О в системе хитозан – ПЭО, так и α -1,4-*D*-конфигурацией полимерной цепи крахмала, благоприятно влияющей на смешение исследуемых компонентов в составе биоразлагаемых композиций [65, 66].

Биоразлагаемый композиционный материал на основе полиэтилена получен совместным введением в состав крахмала (рисовый и кукурузный) модифицирующих добавок – неомогенных поверхностно-активных веществ, в частности леонала (ОС-20) и лаурил-миристила-7 (АЛМ-7). Показано, что их введение в систему ПЭ – крахмал повышает способность композиции к переработке, улучшает технологические свойства и способность к биоразложению материалов на их основе [67–69].

На основе биоразлагаемой композиции, включающей полиэфир гидроксикарбоновых кислот и крахмал, получают упаковочные материалы [70, 71]. В частности, из смеси эфиров полиоксисалкиленгликоля и крахмала получают водостойкие биоразлагаемые полимеры, в которых часть полиэтиленгликоля заменяют полиоксибутиратом с ММ 1000–10 000 [72].

Гидрофильная композиция на основе декстрированного крахмала, пропитанная сополимером этилена с виниловым спиртом и алифатическими полиэфирами, служит сырьем для биоразлагаемых подгузников, гигиенических подушек [73].

На чешской фирме Fatra разработана упаковочная пленка марки Esofol на основе крах-

мала с полиолефином, которая разлагается при компостировании за 3–4 мес. [74].

При получении биоразлагаемых композиционных систем – термопластов – в качестве природного компонента применяют и другие полисахариды: целлюлозу и хитин, целлюлозу и крахмал [75, 76]. Полимеры, полученные взаимодействием целлюлозы с эпоксидным соединением и ангидридами дикарбоновых кислот, полностью разлагаются в компосте в течение 4 недель [77]. Путем формования из них изготавливают разовую посуду, бутылки.

Особое внимание разработчиков привлекают композиции, содержащие хитозан и целлюлозу [78]. Биоразлагаемые пластики и пленки, содержащие 10–20 % хитозана, обладают хорошей прочностью и водостойкостью, тонкие пленки разрушают в почве за 2 мес.

Применение природных полимеров – полисахаридов и белков – для создания биоразлагаемых материалов привлекательно в первую очередь тем, что их ресурсы неограниченны и постоянно возобновляемы.

Важное место в исследованиях по созданию синтетических биоразлагаемых составов занимает проблема придания свойств биоразложения многотоннажным промышленным полимерам: полистиролу, полиэтилену, поливинилхлориду и т. д.

В последнее время активно разрабатываются биоразлагаемые композиции, содержащие полиэфирполиамидные [79–81], уретановые [82, 83], карбонатные [84] группы и, в особенности, фрагменты гидроксикарбоновых кислот [85]. На их основе можно получать широкую гамму биоразлагаемых материалов [86, 87] с полезными физико-механическими свойствами.

Введение в структуру макроцепи молекул, которые содержат в своем составе функциональные группы, способствующие фоторазложению, обеспечивает биоразлагаемость полимерного материала. К таким фоторазлагаемым полимерам относятся и сополимеры этилена с оксидом углерода [88]. Фотоинициатором разложения полиэтилена или полистирола служат винилкетонные мономеры [89]. Введение их в качестве сомономера в макроцепь в количестве 2–5 % позволяет получать пластики, близкие по свойствам к полиэтилену или полистиролу, но способные разлагаться

под действием ультрафиолетового излучения в пределах 290–320 нм.

Биоразлагаемые пленки из полиолефинов получают введением в композицию светочувствительных добавок – дитиокарбамата железа и никеля [90] или соответствующих пероксидов [91].

С целью ускорения фото- и биоразложения пленок на основе полиэтилена, полипропилена или полиэтилентерефталата в них вводят целлюлозу, алкилкетоны или фрагменты, содержащие карбонильные группы [91–93].

Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда структурных характеристик, в частности от их химической природы, молекулярной массы, разветвленности макроцепи и надмолекулярной структуры полимера.

Синтетические полимеры, как и природные, содержат связи, которые легко подвергаются гидролизу, и обладают высокой способностью к биодеструкции. Кроме того, наличие заместителей, боковых групп в полимерной макроцепи часто способствует повышению биоразлагаемости. Степень замещения, длина участков макроцепи между функциональными группами, гибкость макромолекул также играют определяющую роль в биоразлагаемости полимеров.

Стойкость полимера к биоразложению во многом определяется размером его молекул. В условиях, когда мономеры или олигомеры могут поражаться микроорганизмами, полимеры с большой молекулярной массой оказываются более устойчивыми к биоразложению. В этом случае биодеструкцию большинства технических полимеров, как правило, инициируют процессами небиологического характера (термически, фотоокислением, термолизом) или подвергают механической деградации. В результате молекулярная масса полимера уменьшается с образованием низкомолекулярных биоассимилируемых фрагментов с концевыми гидроксильными, карбоксильными или карбонильными группами.

На биоразложение большое влияние также оказывает надмолекулярная структура синтетических полимеров. Компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухаемость в воде, препятствует проникновению ферментов в поли-

мерную матрицу и тем самым затрудняет биоразрушаемость макроцепи [94].

Биодеструкция полимерных материалов преимущественно связана с их химическим составом, структурой и свойствами макромолекул. Вместе с тем на устойчивость полимеров упаковочного назначения к биоразложению большое влияние оказывают макроструктурные характеристики: пористость, равномерность распределения добавок в полимерной массе, особенности обработки поверхности изделий, а также технологические параметры изготовления материала и его переработки в упаковку.

Перспективным направлением можно считать использование наноматериалов на основе биodeградирующих полимеров и наногамм, которые обладают лучшими механическими и термическими свойствами, а также быстрее разлагаются за счет уменьшения степени кристалличности полимера. В процессе деградации макромолекулы сначала распадаются на небольшие участки (олигомеры), которые затем перерабатываются бактериями.

Ведутся интенсивные работы по созданию и исследованию полимеров, разлагающихся непосредственно под воздействием микроорганизмов или подвергающихся быстрой эрозии в окружающей среде с последующей деградацией микроорганизмами. В развитых странах большая часть одноразового упаковочного материала уже производится из биоразлагаемых материалов. Примером одного из таких биodeградируемых полимеров служит биосинтетический сополимер Biopol (фирма ICI, Великобритания) – полигидроксibuтират или полигидроксивалерат, который полностью соответствует требованиям, предъявляемым к упаковкам одно- или двухразового применения и легко разлагается в течение 6–36 недель под действием биологических факторов в аэробных условиях или в анаэробной среде (на полях орошения или в воде). Другой пример биоразлагаемого полимера на основе гидроксикарбоновой кислоты или ее лактида – полимер Novon (фирма Wamer-Lampert&Co, США), который в присутствии влаги разлагается как на воздухе, так и в анаэробных условиях. Следует упомянуть и упаковочный материал из биоразлагаемого полимера Biocell (Франция), созданного на

основе ацетата целлюлозы с введением различных добавок и пластификаторов, которые способствуют разложению материала под влиянием факторов окружающей среды, в том числе солнечной радиации. При погружении в воду этот материал набухает и уже через 6 мес. разлагается на 40 %, а полное его разложение осуществляется в течение 18 мес. за счет почвенной микрофлоры.

Биоразлагаемый материал Mater-Bi (Италия) состоит из базового полимера – полиамида-6 (6.6), различных добавок природного происхождения (60–90 %) и синтетических нетоксичных биоразлагаемых олигомеров. Упаковки из этого материала практически полностью разлагаются без ущерба для окружающей среды. На основе Mater-Bi и нетоксичного полиацетата также создано несколько композиций.

На фирме Showa (Япония) разработан биодеструктируемый полимер, который отличается высокой теплостойкостью, прочностью и упругостью, способен разлагаться в воде и под действием подпочвенных бактерий [95]. Данный материал предлагается использовать для изготовления внешнего корпуса телевизоров и персональных компьютеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на многообразие биоразлагаемых материалов, их производство и потребление пока еще не в полной мере позволяет решать проблемы загрязнения окружающей среды использованной и изношенной полимерной упаковкой и тарой. Это обусловлено сложностью регулирования скорости распада материала на свалках под действием факторов окружающей среды, высокой стоимостью вводимых добавок, технологическими трудностями производства и т. д. И в этой связи большие надежды возлагаются на разработчиков химических технологий, направленных на решение перечисленных проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bednarski W. I. // Przem. Spoz. 1997. Vol. 51, No. 2. P. 33.
- 2 Goss R. C. and Kalra B. // Green Chemistry. 2002. No. 2. P. 803.
- 3 Хазова Т. Н. // Вестн. хим. пром-сти. 1998. В. 4(8). С. 59.

- 4 Arvanitoyannis I. // *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys.* 1999. Vol. 39, No. 2. P. 205.
- 5 Shi C., Hu H. // *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. A.* 1994. Vol. 18. P. 431.
- 6 Ikedzima T. Kagaku to Kogyo // *Chem. and Chem. Ind.* 1997. Vol. 50, No. 7. P. 1024.
- 7 Wang Jing, Reardon E. J., Huanjing Kexue // *Chin. J. Environ. Sci.* 1998. Vol. 19, No. 5. P. 52.
- 8 Гумаргалиева К. З., Заиков Г. Е., Моисеев Ю. В. // *Усп. химии.* 1994. Т. 63, № 10. С. 905.
- 9 Пат. 07018063 Япония, 1993.
- 10 Пат. 07126356 Япония, 1993.
- 11 Пат. 07018062 Япония, 1993.
- 12 Hong D. K., Yang K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. Vol. 56, No. 11. P. 1381.
- 13 Takahashi I., Koumoto K., Matsuda A., Masuda T. // *Stud. Polym. Sci.* 1994. Vol. 12. P. 596.
- 14 Пат. 654492 Европа, 1994.
- 15 Фомин В. А., Гузев В. А. // *Пласт. массы.* 2001. № 2. С. 42.
- 16 Sehlich R. // *Kunststoffe.* 1998. В. 88, No. 6. P. 888.
- 17 Sinclair R. G. // *J. Macromol. Sci. A.* 1996. Vol. 33, No. 5. P. 585.
- 18 Пат. 5424346 США, 1995.
- 19 Naitove M. H. // *Plast. Technol.* 1995. Vol. 41, No. 3. P. 13.
- 20 Пат. 5409751 США, 1995.
- 21 Пат. 5821299 США, 1998.
- 22 Макаревич А. В., Ухарцева И. Ю., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // *Пласт. массы.* 1996. № 1. С. 34–36.
- 23 Pospisic J., Brodilova J. // *Plasty a Kaucuk.* 1997. Vol. 34, No. 2. P. 46.
- 24 Bruce G. // *Chem. Week.* 1997. Vol. 159, No. 15. P. 32.
- 25 Selin S. F., Skog M. // *Kemia-Kemi.* 1997. Vol. 24, No. 9–10. P. 770–773.
- 26 Заявка 9801493 международная, 1998.
- 27 Заявка 19706621 Германия, 1998.
- 28 Пат. 2277324 УК, 1994.
- 29 Int. pat. 9400305, 1993.
- 30 Abe H., Doi Y., Kumagai Y. // *Macromolecules.* 1994. Vol. 27, No. 21. P. 6012.
- 31 Nakayama A., Kawasaki N., Arvanitoyannis I., Iyoda J., Yamamoto N. // *Polymer.* 1995. Vol. 36, No. 6. P. 1295.
- 32 Пат. 5399666 США, 1994.
- 33 Пат. 4325338 Германия, 1993.
- 34 Xu J., Guo B., Chen C., Zhang Z. // *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 2003. Vol. 41(18). P. 2128–2134.
- 35 Власов С. В., Ольхов А. А. // *Полимерные материалы.* 2006. № 8. С. 28–33.
- 36 Jayasckara Ranjith // *J. Polym. and Environ.* 2003. No. 2. P. 49–56.
- 37 Garlotta D. A. // *J. Polym. Environ.* 2001. No. 9. P. 63.
- 38 Arvanitoyannis I., Psomidou E., Yamamoto N., Nikalaou E., John M. V. // *Polymer.* 1995. Vol. 36, No. 15. P. 2957.
- 39 Arvanitoyannis I., Nikolaou E., Yamamoto M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. Vol. 196, No. 4. P. 1129.
- 40 Beckwith S. W. // *Composite Fabrication.* 2003. No. 1. P. 16–21.
- 41 Заявка 19638488 Германия, 1998.
- 42 Заявка 19624641 Германия, 1998.
- 43 Буряк В. П. // *Полимерные материалы.* 2005. № 11. С. 8.
- 44 Seeliger U. // *Plast South. Sfr.* 1998. Vol. 27, No. 4. P. 18.
- 45 Vogl O., Tashiro K. // *Polymer News.* 1998. Vol. 23, No. 4. P. 121.
- 46 Marlestone P. // *Mod. Plast. Int.* 1998. Vol. 23, No. 4. P. 129.
- 47 Rodrigues-Gonzalez F. // *Polym. Technol.* 2003. Vol. 22, No. 4. P. 297.
- 48 Pappillo P. J. // *Mod. Plast. Int.* 1996. Vol. 26, No. 4. P. 98.
- 49 Власов С. В., Ольхов А. А. // *Полимерные материалы.* 2006. № 6. С. 66.
- 50 Doi Y., Segava A., Kunioka M. // *Polym. Commun.* 1989. Vol. 30, No. 6. P. 169.
- 51 Заявка 19600095 Германия, 1997.
- 52 Handbook of Biodegradable Polymers / C. Bastioli (Ed.). 2005. 533 p.
- 53 Briassoulis D. // *J. Polym. Environ.* 2004. Vol. 12, No. 2. P. 65.
- 54 Кулиш Е. И., Чернова В. В. // *Вестн. Башкирского ун-та.* 2008. Т. 13, № 1. С. 23–26.
- 55 Arvanitoyannis I. // *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1999. Vol. 39, No. 2. P. 205.
- 56 Филинская Ю. А., Федотова Л. В. // *Пласт. массы.* 2006. № 5. С. 16–19.
- 57 Суворова А. И., Тюкова И. С. // *Высокомолекулярные соединения, А.* 2008. Т. 50, № 7. С. 1162.
- 58 Suvorova A. I., Tyukova I. S., Smirnova E. A., Toropova S. M., Khandojan V. F. // *Starch: from Starch Containing Sources to Isolation of Starches and Their Applications* / V. P. Yuyev, P. Tomasik, H. Ruck (Eds.). New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2004. P. 193.
- 59 Wang Y., Pan J., Han C., Sinka A. // *Biomaterials.* 2008. Vol. 29, No. 23. P. 3393–3401.
- 60 Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. // *Усп. химии.* 2000. Т. 69, № 3. С. 494.
- 61 Суворова А. И., Тюкова И. С., Хасанова А. Х. // *Высокомолекулярные соединения, А.* 2001. Т. 43, № 12. С. 2135.
- 62 Романов В. И., Романова Р. Л. // *Тр. IX науч.-практ. конф. "Проблемы прогнозирования чрезвычайных ситуаций"*. Москва, 14–15 мая, 2009. С. 49.
- 63 Романов В. И., Романова Р. Л. *Вредные вещества и их опасность для живых организмов.* М.: Физмат книга, 2009. С. 49.
- 64 Суворова А. И., Тюкова И. С., Смирнова Е. А. // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 78, № 6. С. 989.
- 65 Суворова А. И., Смирнова Е. А., Тюкова И. С., Пайкова Т. А. // *Пласт. массы.* 2006. № 7. С. 45.
- 66 Clarival A. M. *Classification and Comparison of Thermal and Mechanical Properties of Commercial Polymers* // *Int. Congress and Trade Show.* New York, 2004. P. 121.
- 67 Шериева М. Л., Шустов Г. В., Шетов Р. А. // *Пласт. массы.* 2004. № 10. С. 29–31.
- 68 Во Тхи Хоай Тху. *Модифицированные биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена: Дис. ... канд. техн. наук.* Москва, 2010. 94 с.
- 69 Пат. 5437924 США, 1995.
- 70 Пат. 5736586 США, 1998.
- 71 Заявка 4424415 ФРГ, 1996.
- 72 Пат. 5393804 США, 1995.
- 73 Janostik J. // *Plasty a Kauc.* 1997. S. 34, V. 1. P. 27.
- 74 Заявка 19706642, Германия, 1998.
- 75 Пат. 2117016 РФ, 1998.
- 76 Заявка 4404840 ФРГ, 1996.
- 77 Заявка 9806785 международная, 1998.
- 78 Пат. 2760739 Япония, 1998.
- 79 Пат. 2713108 Япония, 1998.
- 80 Пат. 5661193 США, 1997.
- 81 Заявка 19652037 Германия, 1998.
- 82 Заявка 19645663 Германия, 1998.
- 83 Заявка 9812243 международная, 1998.
- 84 Пат. 2794353 Япония, 1998.

- 85 Заявка 19630232 Германия, 1998.
86 Заявка 19630233 Германия, 1998.
87 Пат. 173504 Польша, 1998.
88 Writer S. // *Techno Jap.* 1995. Vol. 28, No. 4. P. 10–32.
89 Chang H. // *Polym. News.* 1997. Vol. 22, No. 9. P. 307.
90 Пат. 5763518 США, 1998.
91 Marini L. // *Global status of the production of Biobased materials*, Actin Conference, Birmingham, UK, 29-30 Mach, 2001, P. 191.
- 92 Wu L., Jin C., Sun X. // *Biomacromol.* 2011. Vol. 12 (1). P. 235–241.
93 Власов С. В., Ольхов А. А. // *Полимерные материалы.* 2006. № 7. С. 57–59.
94 Gros R. A., Karla B. // *Green Chem.* 2002. P. 803.
95 Фомин В. А., Гузеев В. В. // *Пласт. массы.* 2001. № 2. С. 42.