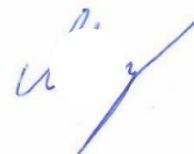


Федеральное государственное автономное научное учреждение
«Всероссийский научно–исследовательский институт молочной
промышленности»
(ФГАНУ «ВНИМИ»)

На правах рукописи



Мяленко Дмитрий Михайлович

НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УСКОРЕННОЙ ДЕГРАДАЦИЕЙ ДЛЯ
МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

Специальность: 4.3.3 – Пищевые системы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант
доктор технических наук
О. Б. Федотова

Москва, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ	13
1.1. Анализ рынка базовых разлагаемых материалов, их классификация и область применения	13
1.2 . Модифицирующие низкомолекулярные компоненты, применяемые в качестве модификаторов обеспечивающие способность к деградации.	29
1.3. Влияние внешних факторов на деградацию биоразлагаемых полимерных материалов ...	43
1.4. Микропластики: особенности появления, методы идентификации.....	49
1.5. Компостируемые пластики.....	65
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	73
2.1. Методология выполнения работы	73
2.2. Объекты исследований	76
2.3. Методы исследований.....	78
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	95
3.1. Изучение влияния наполнения синтетических материалов на основе полиолефинов растительными компонентами на комплекс их характеристик и деградируемость.....	95
3.2. Изучение влияния наполнения синтетических материалов на основе полиолефинов минеральными компонентами на их физико-механические характеристики и деградируемость	113
3.3. Заключение по 3 главе	123
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИБУТИЛЕНАДИПАТТЕРЕФТАЛАТА.....	125
4.1. Изучение динамики физико-механических, структурных характеристик и морфологии поверхности биоразлагаемых пленок.....	126
4.2. Изучение динамики физико-механических, структурных характеристик и морфологии поверхности, модифицированных крахмалом биоразлагаемых пленок.....	141
4.3. Изучение динамики физико-механических, структурных характеристик и морфологии поверхности, модифицированных бетулином биоразлагаемых пленок	149
4.4. Исследование влияния УФ- облучения на динамику прочностных свойств и структуры образцов на основе биоразлагаемой матрицы	153
4.5. Исследования влияния искусственного состаривания ультрафиолетовым облучением поверхности образцов на основе биоразлагаемой и синтетической матрицы.....	161
4.6. Заключение по 4 главе	171
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ИНТЕГРАЛЬНОЙ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПЛЕНОК В УСЛОВИЯХ МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	174

5.1. Анализ показателей безопасности синтетических полимерных материалов, модифицированных органическими и неорганическими компонентами.....	174
5.2. Анализ показателей безопасности синтетической упаковки на основе полиолефинов и минеральных компонентов.....	186
5.3. Анализ показателей безопасности биоразлагаемых пленок, в том числе модифицированных.....	190
5.4. Заключение по 5 главе	194
ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ХРАНЕНИЯ УПАКОВАННЫХ МОЛОЧНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ, ПРОДУКТОВ.....	196
6.1. Исследование сохранности молочной продукции в модифицированной полимерной упаковке с различным содержанием органических и минеральных компонентов.....	196
6.2. Исследование сохранности творога, творожных продуктов и моделей пищевых продуктов в биоразлагаемой упаковке PLA/PBAT.....	212
6.3. Исследование изменений физико-механических показателей биоразлагаемой упаковки PLA/PBAT при хранении в ней творога, творожных продуктов и моделей пищевых продуктов	216
6.4. Заключение по 6 главе	220
ГЛАВА 7. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	222
7.1. Разработка универсальных алгоритмов получения упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров	222
7.2. Ранжирование показателей качества и безопасности полимерных упаковочных материалов при оценке их деградируемости и разработка прогностической модели	232
7.3. Компостирование биоразлагаемых образцов и анализ сопоставимости данных прогностической модели.....	237
7.4. Расчет экономической эффективности	244
7.5. Заключение по 7 главе	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	248
Литература	254
Приложение А. Результаты исследований изменения миграции летучих органических соединений.....	307
Приложение Б. Результаты исследований санитарно-гигиенических показателей синтетических материалов на основе полиолефинов модифицированных бетулином и карбонатом кальция...309	309
Приложение В. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик молочных продуктов при хранении в разработанных образцах упаковочных материалов.....	317
Приложение Г. Разработанная нормативная документация	335
Приложение Е. Авторские свидетельства и патенты.....	350

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В соответствии со Стратегией научно-технологического развития и Доктрины продовольственной безопасности РФ, одной из первоочередных задач государства является обеспечение населения качественными и безопасными продуктами питания.

В современных условиях невозможно представить молочное производство без современной упаковки, кроме того, стадии фасования и хранения продукции являются неотъемлемой частью технологического процесса производства.

В составе современной упаковки для продуктов питания доля пластика составляет более 60%. Полимерные материалы, практически не используются в чистом виде. Внесение в полимерную основу модификаторов, стабилизаторов наполнителей, позволяет не только придать материалам необходимые функциональные свойства, но и, одновременно, может привести к ухудшению их показателей безопасности. Полимеры подвержены деградации, относительно быстро утрачивают прочность и эластичность под влиянием внешних факторов окружающей среды или других физических, или химических воздействий.

Наиболее интересными и перспективными являются упаковочные системы, содержащие в своем составе вещества с антимикробными и антиоксидантными свойствами, направленными на упакованный пищевой продукт и стабилизирующие его в процессе хранения.

В рамках федерального проекта «Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами» реализуется Государственная программа Российской Федерации «Охрана окружающей среды» (утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 15.04.2014 № 326) и национальный проект «Экология». Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками являются приоритетными направлениями научно-технологического развития в соответствии с Указом Президента Российской Федерации от 18 июня 2024 г. № 529. Разработка биоразлагаемых и модифицированных упаковочных систем неразрывно связана с

изучением взаимного влияния, как упаковки на продукт, так и продукта на упаковку.

В связи с вышеизложенным, совершенствование научно-технологических подходов к созданию модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров является актуальным направлением научного поиска.

Степень разработанности темы исследования. Значительный вклад в создание упаковочных материалов и изучению их свойств, а также стойкости к деструкции под воздействием различных факторов окружающей среды внесли отечественные и зарубежные ученые: Ананьев В.В., Асякина Л.К., Антипин В.С., Донцова Э.П., Дышлюк Л.С., Заиков Г.Е., Кирш, И.А. Крыжановский В.К., Подкопаев Д.О., Попов А.А., Снежко А.Г, Федотова О.Б. Cagri A, Nan J.H., Lopez P., Garcia M.A. и др.

Множество технических, научных и практических решений, предложенных учеными, являлись базовой основой для развития упаковочной отрасли в части создания модифицированных материалов на основе полиолефинов и биополимеров.

Цель и задачи.

Цель работы: совершенствование научно технологических подходов к созданию модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

1. Провести анализ научно-технической информации в части существующих модифицирующих компонентов и биоразлагаемых материалов в контексте с оценкой их возможности использования в составе упаковочных систем.
2. Разработать синтетические полимерные материалы на основе полиолефинов, модифицированных органическими и неорганическими компонентами с использованием методологии совмещения в расплаве и оценить комплекс их свойств, в том числе, способность к деструкции.

3. Исследовать динамику физико-механических характеристик, модифицированных биоразлагаемых полимерных материалов на основе полилактида (PLA) и полибутиленадипаттерефталата (PBAT) в условиях компостирования и, комплексно, изучить изменение микроструктуры и спектральных характеристик образцов, как откликов процесса деструкции.
4. Провести исследования комплексной интегральной санитарно-химической безопасности разработанных модифицированных синтетических и биоразлагаемых материалов в условиях моделирования.
5. Изучить особенности хранения молочной продукции и пищевых модельных систем в разработанных синтетических и биоразлагаемых упаковочных материалах, с учетом оптимизации параметров сохранности продукции и определить их потенциальную применимость в качестве альтернативы традиционным.
6. Провести ранжирование показателей качества и безопасности биоразлагаемых упаковочных систем при оценке их деградируемости, разработать прогностическую модель.
7. Разработать документы в области стандартизации и провести апробацию разработанных полимерных и биоразлагаемых упаковочных материалов, модифицированных органическими и минеральными компонентами.

Научная концепция.

Реализация комплексного подхода к созданию современных упаковочных материалов позволит определить вектор развития и научные принципы их совершенствования; спрогнозировать и оценить направленное воздействие компонентов упаковочной системы на контактирующий молочный продукт.

Разработку технологии упаковочных материалов с заданным комплексом функциональных свойств можно обеспечить за счет: рационального сочетания приемов направленного регулирования состава и свойств исходного базового сырья и модифицирующих компонентов: оптимизации соотношения компонентов, оптимизации технологического процесса формирования материалов при

изготовлении и прогнозирования потенциальной деградации упаковочных систем в посттехнологических условиях.

Совокупность свойств молочного продукта, сроков и условий его хранения определяет базовый научно-технологический подход к выбору.

Научная новизна. Предложена концепция создания новых упаковочных материалов с заданным комплексом функциональных свойств и ускоренной деградацией в посттехнологических условиях, реализуемая за счет комплексного подхода, включающего регулирование состава и свойств исходного базового сырья и модифицирующих компонентов.

Развиты методологические основы и определены диапазоны применения антимикробных компонентов при создании модифицированных и биоразлагаемых полимерных материалов.

Выявлены закономерности морфологических изменений, модифицированных синтетических и биоразлагаемых материалов при их хранении в условиях компостирования и при воздействиях, инициирующих фотоокислительную деструкцию.

Установлены зависимости изменения физико-механических показателей модифицированных материалов на основе полиолефинов и биополимеров в условиях компостирования и при воздействиях, инициирующих фотоокислительную деструкцию.

Выявлены закономерности изменения качества молочной продукции и пищевых моделей при их хранении в биоразлагаемой упаковке.

Предложена прогностическая модель оценки скорости деградации биоразлагаемых материалов в условиях компостирования.

Разработаны универсальные алгоритмы получения упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров.

Теоретическая и практическая значимость. Осуществлено развитие методологических основ и научно-технологических подходов в области создания и изучения модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров.

Установлена возможность использования природных компонентов в качестве основных модифицирующих компонентов при создании полимерной упаковки с комплексом антимикробных и антиоксидантных свойств.

Развиты теоретические и практические основы биоразложения природных полимеров, применимых в качестве упаковки для пищевой продукции, реализованные в виде прогностической модели и оформленные в виде программного обеспечения (ПО): № 2024667793 «Прогностическая модель деградируемости пленочных упаковочных материалов».

Систематизированы и обобщены результаты исследований по созданию антимикробных модифицированных упаковочных материалов, а также рассмотрены принципы активации бактерицидных свойств их поверхности с использованием ультрафиолетового излучения, оформленные в виде патента на изобретение: № RU 2422475 C1 «Способ активации поверхности полимерного материала, модифицированного антимикробной добавкой бетулин»

Обоснованные принципы создания биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов крахмала и антимикробных компонентов на основе бетулина реализованы в виде патента на изобретение: № RU 2725644 C1 «Биодеградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов»

Работа соответствует Паспорту научной специальности 4.3.3 «Пищевые системы пп. 5; 12; 16; 27; 35 (Технические науки).

В результате проведенных исследований разработаны и утверждены документы по стандартизации: ТУ 2245-15-00419785-2015 «Буылки и банки полимерные с антимикробной добавкой»; Технологическая инструкция на производство буылков и банок полимерных с антимикробной добавкой; «Исходные требования на опытный образец суперконцентрата ПОЛИБАКТ® на основе полиолефинов с антимикробной и/или антиоксидантной добавкой»; СТО 00416785-032-2017 «Контейнеры полимерные с антимикробной добавкой» СТО 00419785-041-2019 «Контейнеры полимерные многослойные с антимикробной добавкой»; СТО 00419785-042-2019 «Лента полипропиленовая многослойная с антимикробной добавкой»; ТУ 22.21.30-087-00419785-2022 «Пленка

биоразлагаемая»; ТУ 22.21.30-089-00419785-2022 «Пленка биоразлагаемая модифицированная»; СТО 00419785-077-2024 «Пленка полиэтиленовая минеральная».

Методология и методы исследования. Теоретические и экспериментальные исследования выполнены в соответствии с поставленными задачами в лаборатории технологий упаковки Федерального государственного автономного научного учреждения Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности в рамках государственного задания по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020гг по направлению «Научные основы управления биохимическими и технологическими процессами хранения продовольственного сырья и пищевых продуктов с целью сокращения потерь, стабилизации качества и повышения хранимоспособности продукции» и «Развитие научных принципов глубокой переработки и обеспечения длительного хранения молочного сырья и продукции с применением малоотходных ресурсосберегающих технологий» на 2022-2024гг.

Для проведения экспериментальных работ по оценке разработанных упаковочных материалов, а также упакованных в нее молочных продуктов и пищевых моделей использованы общепринятые методы исследований их физико-химических, органолептических, микробиологических показателей. Анализ структурных изменений проводили с применением методов сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), ИК спектроскопии (ИК Фурье МНПВО), и рамановской ИК спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту.

1. Усовершенствованные научно технологические подходы к созданию модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров.
2. Закономерности морфологических изменений модифицированных синтетических и биоразлагаемых материалов при их хранении в условиях

компостирования и при воздействиях, инициирующих фотоокислительную деструкцию.

3. Зависимости физико-механических изменений модифицированных материалов на основе полиолефинов и биополимеров в условиях компостирования и при воздействиях, инициирующих фотоокислительную деструкцию.
4. Закономерности изменения качества молочной продукции и пищевых моделей при хранении в биоразлагаемых упаковках.
5. Совокупность результатов анализа по оценке качества и безопасности, разработанных материалов на основе полиолефинов и биополимеров для молочной и пищевой продукции.
6. Прогностическая модель оценки деградации упаковочных материалов в условиях компостирования.
7. Универсальные алгоритмы получения упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров.

Личный вклад соискателя. Диссертационная работа выполнена автором самостоятельно и является результатом многолетних научных исследований. Автором лично определены актуальность, цель и задачи, сформулирована концепция, обоснованы объекты и методы исследований; получены и обобщены теоретические и экспериментальные данные, сформулированы основные результаты и выводы.

Степень достоверности и апробация работы. Работа построена на подходах и принципах, базирующихся на достижениях фундаментальной и прикладной науки. Полученные экспериментальные исследования опубликованы в полном объеме в значимых отечественных и международных научных журналах. Высокая воспроизводимость полученных результатов подтверждает их корректность и соответствует базовым представлениям в предметной области.

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских симпозиумах, конференциях, конгрессах, семинарах: (Волгоград 2010); (Москва 2013, 2014, 2016, 2017, 2019); (Видное 2014); (Волгоград 2015);

(Кемерово 2015, 2017, 2022); (Ставрополь 2015); (Лондон 2022); (Пекин 2022); (Углич 2022, 2023).

Отдельные разделы диссертационной работы отмечены дипломами за лучшую научную разработку президиумом Российской академии сельскохозяйственных наук, управлением по координации и обеспечению деятельности организаций в сфере сельскохозяйственных наук ФАНО в 2011 и 2015 годах. Разработанные технологии награждены золотой медалью на XV российской агропромышленной выставке «Золотая осень» в 2013г.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 66 печатных работах, в том числе, в 3 монографиях, 18 в журналах из перечня ВАК, 7 в статьях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, в 3 патентах РФ на изобретение, в журналах и материалах конференций, индексируемых РИНЦ (RSCI).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, результатов и выводов, списка использованной литературных источников (481 наименований) и 6 приложений. Основной текст изложен на 253 страницах, содержит 32 таблицы и 129 рисунков.

Перечень сокращений и условных обозначений

CPLA –Алифатический сополимер полилактида;

СА – Ацетаты целлюлозы;

ДКВ – Дигидрокверцетин;

TiO₂ – Диоксид титана;

ИК – Инфракрасное излучение;

CaCO₃ – Карбонат кальция;

Кд – Коэффициент деградации;

КУС – Краевой угол смачивания;

TPS – Крахмал (пластифицированный) термопластичный;

МНПВО – Многократного нарушенное полное внутреннее отражение;

ε – Относительное удлинение при разрыве, %;

PBAT – Полибутиленаддипаттерефталат;

PBA – Полибутилакрилат;

PBS – Полибутилсукцинат;

PBSA – Полибутиленсукцинат адипат;

PNA – Полигидрокси алконаты;

PNB – Полигидрокси бутират;

PНВУ – Полигидроксибутират
валерат;
PCL – Поликапролактон;
PLA- Полилактид;
PP – Полипропилен;
PPC – Полипропилен карбонат;
PTT – Политриметилентерефталат;
PE – Полиэтилен;
HDPE – Полиэтилен высокого
давления;

LDPE – Полиэтилен низкого давления;
 δ – Прочность при разрыве, МПа;
SEM – Сканирующая электронная
микроскопия;
 $T_{п}$ – Температура переработки;
 T_m – Температура плавления;
 T_g – Температура стеклования;
УФ – Ультрафиолет.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

Освещены классификация, свойства, области применения биоразлагаемых полимеров. Описаны основные органические и неорганические модификаторы для придания синтетическим материалам дополнительных свойств, в том числе ускоряющих деградацию. Рассмотрены основные группы микроорганизмов, ускоряющих процесс биodeградации. Проанализированы проблемы образования микропластиков в воде и почве, а также рассмотрены способы их идентификации. На основании приведенных литературных данных определена актуальность, сформулирована цель и задачи собственных исследований.

1.1. Анализ рынка базовых разлагаемых материалов, их классификация и область применения

В связи с разнообразием используемой полимерной упаковки возникает серьезная проблема правильной переработки и утилизации большого скопления полимерных отходов, которые образуются после окончания жизненного цикла упакованной продукции и оказывают негативное влияние на окружающую среду[1]. В последние годы из-за возрастающей угрозы уменьшения ископаемых ресурсов и усугубляющихся экологических проблем возникает необходимость существенного пересмотра сырьевой экономики.

Организация Объединенных Наций [1] и ее партнеры в Европейских научно-технических организациях (RTO) [2] рассматривают вопросы защиты климата, окружающей среды и эффективности использования ресурсов и сырья как одних из перспективных направлений развития устойчивой экономики замкнутого цикла. Одним из направлений такого развития предлагаются специализированные решения направленные на использование альтернативного сырья на биологической основе для производства биоразлагаемых пластмасс [3].

Чтобы предотвратить накопление пластикового мусора на открытом воздухе, пластиковые изделия должны быть пригодны как для вторичной переработки, так и для биоразложения [4], поэтому активно развивается направление создания и

использования биоразлагаемых полимеров — полимеров, способных к быстрой биодegradации под воздействием факторов окружающей среды и микроорганизмов, и имеющие свойства, аналогичные традиционным полимерам [5]. Комбинация используемых исходных материалов позволяет получить пленки с высокой гибкостью, высокой ударной вязкостью и относительным удлинением при разрыве (более 500%), хорошей плавкостью (температура плавления 115–125 °C) и хорошей биоразлагаемостью [6,7].

Продукты полимерной промышленности, львиную долю которых составляет упаковка пищевой продукции, создают существенную угрозу для окружающей среды, что требует поиска наиболее действенных и функциональных решений. С каждым годом объемы производства полимерной упаковки растут в среднем на 10–12%, а из-за распространения по всему миру SARS-CoV-2 (COVID-19) и его штаммов прирост составил более 20%. Решение экологической проблемы возможно с использованием основных базовых подходов: утилизация и вторичная переработка отходов, которая даст возможность «второй жизни» уже использованным полимерам; разработка и создание новых биоразлагаемых материалов, способных деградировать полностью под влиянием внешних факторов на относительно безопасные вещества. Однако следует отметить, что первый способ имеет ряд существенных недостатков, связанных с затруднением контроля количества осуществленных процессов рециклинга, что потенциально может привести к увеличению миграционных процессов из полимерных материалов. Вторым способом решения экологической проблемы утилизации и переработки упаковки является направление, связанное с созданием полимерных материалов, с заменой части традиционных коммерческих синтетических основ органическими и неорганическими наполнителями в различных концентрациях. Однако, можно предположить, что наиболее перспективным способом обращения с упаковочными отходами, является разработка технологий, направленных на создание полностью биоразлагаемых материалов с регулируемым сроком службы, которые после своего жизненного цикла утилизируются в короткие сроки без нанесения вреда окружающей среде.

Экологические проблемы, вызванные с антропогенным фактором, изучаются с прошлого века. Отдельное внимание уделяют вопросам загрязнения природы отходами жизнедеятельности человека [8,9]. Длительное время проблему обращения с отходами игнорировали во всем мире, что привело к накоплению использованных материалов в природе [10]. Результатом служит распространение пластика в каждой биосистеме планеты: в почве и отложениях, в океане, морях и реках, даже в биомассе животного мира и человека [10-14]. При этом, параллельно развивается экологическая грамотность населения и повышается роль государственных регуляторов в данном направлении. На сегодняшний день мусор сортируют и перерабатывают с целью получения вторичного сырья или энергоресурсов, также отходы подлежат захоронению и сжиганию на полигонах и профилированных заводах, соответственно [10,12]. Рециклинг полимерных материалов снижает степень загрязнения окружающей среды, однако процент переработанных отходов все еще значительно ниже, нежели процент захоронения. По данным отечественных исследователей в России такой способ утилизации используется лишь для 3-4% мусора [15], в то время как образуется около 60 млн тонн твердых коммунальных отходов в год, 5% из которых составляет пластик [16]. Полимерное сырье привлекает производителей низкой стоимостью в сочетании с прекрасными механическими характеристиками, а также небольшим весом и длительным сроком использования. За последние 50 лет мировой объем производства пластмасс вырос с 30 до 367 млн т [17]. В то же время по данным европейской ассоциации производителей пластика за последние 3 года в Европе снижается выпуск полимерного сырья и материалов. Такую динамику можно объяснить осуществлением разумной экологической политики [18]. Помимо законодательной поддержки мер по защите окружающей среды, обращению с отходами и постоянной переработке использованных материалов, европейские производители стараются изначально предоставить безвредное сырье. Такая тенденция объясняет снижение поступления привычных полимерных материалов на рынок. Однако в целом прогресс стран Европы не влияет на мировые мощности

производства полимеров. Пластик до сих пор является одним из самых востребованных сырьевых материалов (Рисунок 1.1 и Рисунок 1.2) [18,19].

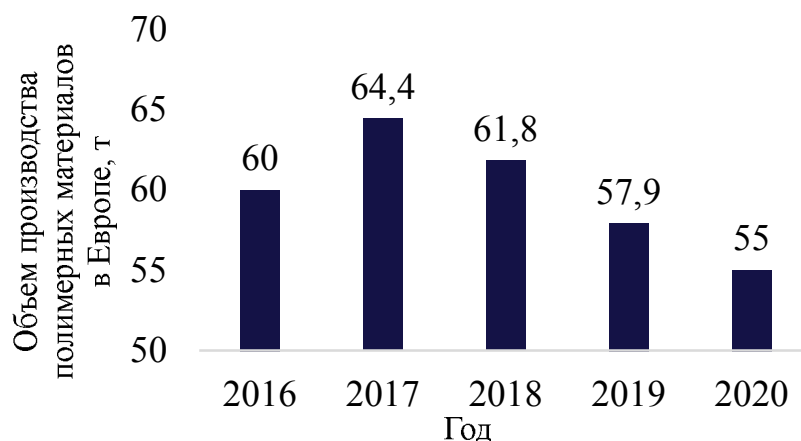


Рисунок 1.1 – Объем производства пластика в Европе, т

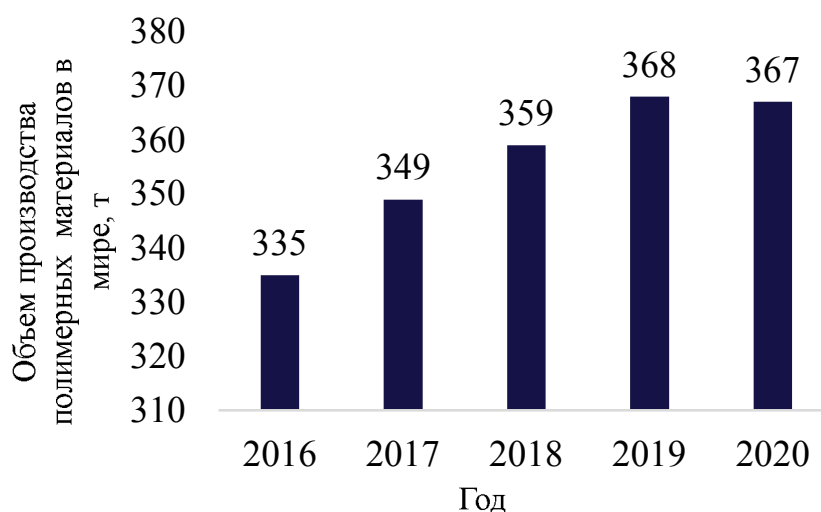


Рисунок 1.2 – Мировой объем производства, т

Исключением стал 2020 год, так как пандемия COVID-19 препятствовала привычной производственной работе. Помимо трудностей с поставками из-за усложнившейся процедуры таможенных проверок, на полимерную промышленность влияли такие факторы, как резкий ажиотажный спрос на медицинские изделия и индивидуальную упаковочную продукцию, в то время как к остальным сегментам рынка заинтересованность населения была практически потеряна. Переносы ремонтных работ, изменения инвестиционных планов и сроков выполнения проектов – все это привело к сбою в налаженной системе

производства, что повлекло уменьшение объема производства некоторых групп технических полимеров [19].

Снижение производственных мощностей из-за пандемии не облегчает уже сложившуюся нагрузку от пластикового мусора. Резко возрос спрос на средства индивидуальной защиты, которые стали необходимой мерой предосторожности. Большинство одноразовых медицинских масок, халатов содержат в составе полиэтилен, полипропилен и полиэтилентерефталат [20]. В России за год пандемии накопилось не меньше 30 тыс. т использованных средств индивидуальной защиты. Обращение с использованными СИЗ происходит также, как и с любыми отходами [21], а значит массивная часть используемых средств защиты захоронена и будет разлагаться в природе в течение десятков лет.

Сегодня биополимеры составляют примерно 1 % от 335 млн т полимеров ежегодно, но по мере роста спроса и появления более совершенных биополимеров рынок постоянно растет.

Согласно последним данным от Европейского института биопластиков (European Bioplastics), научно-исследовательского института nova-Institute (Хюрт, Германия) и научно-исследовательского института новой школы (Хюрт, Германия), производственные мощности по производству пластиков будут увеличены на 20,0 % до 2023 года.

Европейский институт биопластиков в 2018 опубликовал доклад, в котором разделил по материалам все производственные мощности производства биопластиков в мире (Рисунок 1.3).

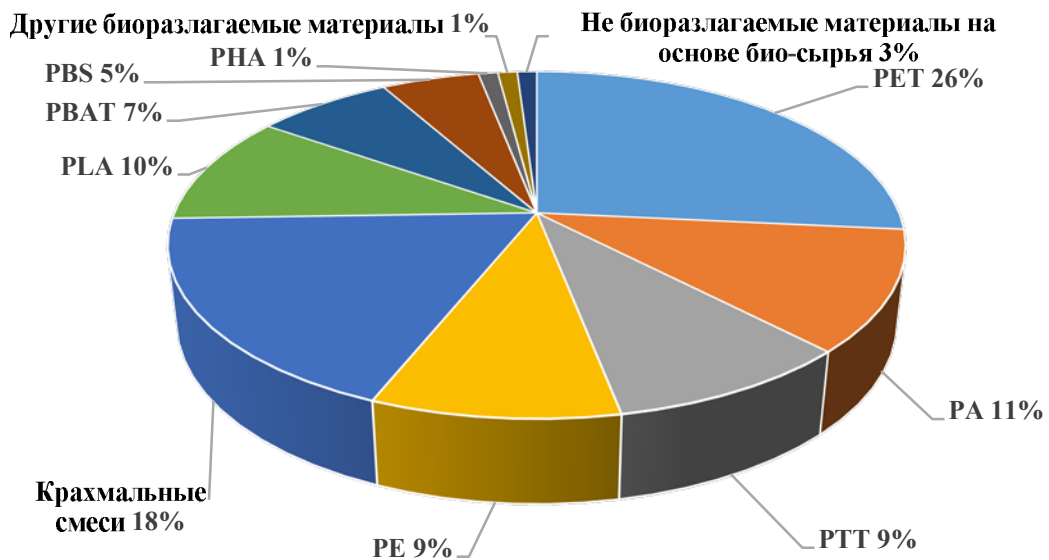


Рисунок 1.3 – Видовое распределение биопластика в мире (2018–2019 гг.)

На сегодняшний день, практически для каждого коммерческого синтетического полимера можно подобрать альтернативный «биоразлагаемый материал», который в большинстве случаев имеет те же свойства, что и традиционные пластики, и обеспечивает некоторые преимущества, например, возможность управления отходами, использование промышленного компостирования и потенциальное уменьшение углеродного следа.

Объем производства биоразлагаемых (биodeградируемых) полимеров по состоянию на 2018 год составляет 1,2 млн т. [13], большую часть которого (около 65%) составляет упаковка для пищевых и непищевых продуктов. Область применения деградируемой упаковки расширяется с каждым годом – от производства бытовой электроники и автомобилей до сельскохозяйственной, пищевой, в частности молочной, промышленности, а также производства игрушек.

В настоящее время в производстве пластмасс очевидна тенденция к инновациям и экологичности продукции [22, 23]. Медицина [24,25] и упаковочная промышленность [26] являются одними из многочисленных отраслей, в которых востребованы различные пластмассы. При этом с каждым годом обостряется проблема загрязнения окружающей среды, в том числе при потреблении этих материалов [27], поэтому активно развивается направление биоразлагаемых полимеров — полимеров, способных к быстрой биodeградации под воздействием

факторов окружающей среды и микроорганизмов, и имеющие свойства, аналогичные традиционным полимерам [5]. Комбинация используемых исходных материалов позволяет получить полимер с высокой гибкостью, отличной ударной вязкостью и относительным удлинением при разрыве (более 500%), хорошей плавкостью (температура плавления 115–125 °С) и хорошей биоразлагаемостью [6,7].

При исследованиях биоразлагаемых материалов [1,6,27-30] ученые уделяли большое внимание их свойствам и структуре, в то время как особенности применения таких материалов в качестве пищевой упаковки недостаточно хорошо изучены. Следует отметить, что многие полиэфиры из-за особенности своих свойств не могут использоваться в качестве полноценной упаковки для молочной и пищевой продукции. Они применяются в виде покрытий на биоразлагаемых полимерных материалах, тем самым придавая дополнительную стойкость к воздействию жиров и влаги, позволяя использовать их в качестве упаковки для любых продуктов, в том числе для продуктов с влажностью более 15,0% [31-33].

Кроме основных задач полимерной упаковки, которые заключаются в обеспечении сохранности молочной и пищевой продукции, на протяжении всего жизненного цикла, необходимо учитывать фактор ее экологичности [34–37]. Следует так же отметить, что введение различных функциональных компонентов в полимерную основу может служить дополнительными факторами риска при обеспечении качества и безопасности упакованной продукции [34,36,38,39]. Это особенно актуально для продукции функциональной направленности и детского питания [38–40].

Полимеры на биооснове или упаковочные материалы на основе биополимеров можно разделить на три основные группы в зависимости от их происхождения и способа производства: природные, синтетические и полусинтетические. По способу производства биоразлагаемые полимерные материалы можно разделить на несколько групп [41,42]:

- «природные» полимеры;
- синтетические полимеры;

- смеси полимеров, полученных путем микробного синтеза;
- наполненные и модифицированные материалы.

Также можно классифицировать биополимеры по технологическим подходам к способам получения (Рисунок 1.4.) [41,42].



Рисунок 1.4 – Классификация биополимеров по способам получения

Биоразлагаемые полимеры по виду используемого сырья для их производства классифицируют на три категории:

- съедобные упаковочные материалы или упаковка из бумаги либо картона (основу которой составляет целлюлоза), производимые из биомассы, полученной от растительных или морских источников. В состав биомассы могут входить белки, жиры, полисахариды и другие аналогичные компоненты [41,42];
- полиэфиры, синтезированные из возобновляемого сырья и нефти. Материалы этой группы по физико-химическим и эксплуатационным свойствам близки к синтетическим пластикам. Они могут перерабатываться традиционными способами без модернизации технологического оборудования;
- полимеры семейства полигидроксиалканатов и аналогичных им, которые получают из бактерий и микроорганизмов. Они считаются наиболее подходящими для изготовления упаковки данного класса [41,42].

Классификация биodeградируемых упаковочных материалов по типу применяемого сырья приведена на Рисунке 1.5.

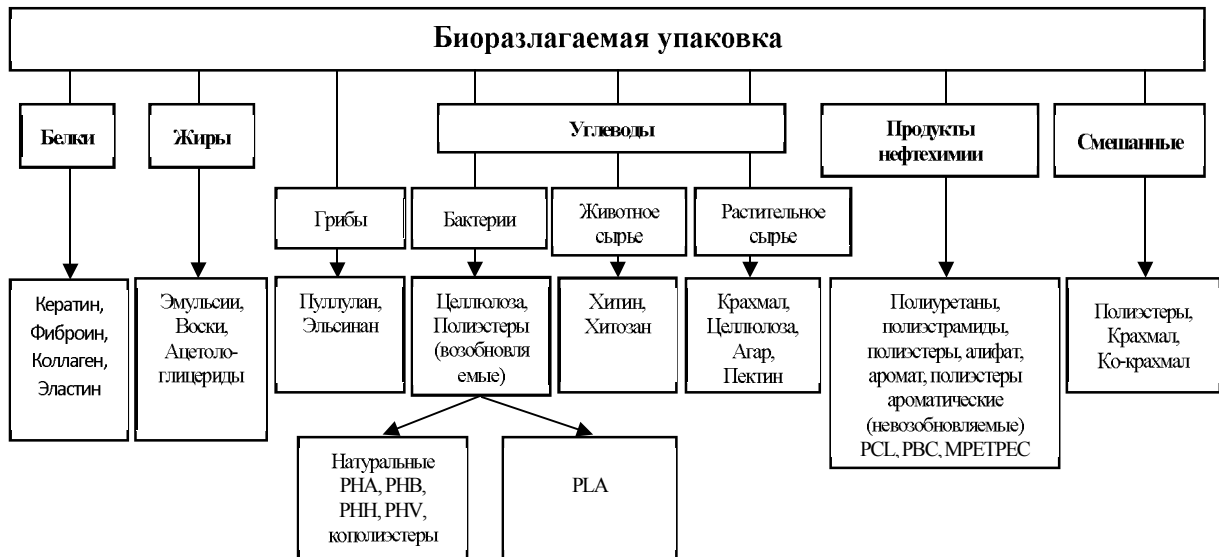


Рисунок 1.5 – Виды биоразлагаемых упаковочных материалов в зависимости от типов применяемого сырья

Полимеры, полученные классическим химическим синтезом из биомономеров

Полилактид (PLA) – это тип алифатического полиэфира, получаемого путем полимеризации лактидного мономера с раскрытием кольца. Мономеры молочной кислоты обычно получают в результате ферментации возобновляемых материалов, таких как кукуруза, сахар, другое сырье. Он пригоден для вторичной переработки, компостирования, разлагается в течение короткого периода, имеет высокую молекулярную массу и обладает высокой прозрачностью [43]. Изменяя соотношение мономеров свойства PLA могут быть изменены от кристаллических до аморфных. Температура стеклования коммерчески доступного PLA составляет 63,0-63,8°С [44]. Начальная кристалличность и содержание мономера изменяют скорость деградации всего полимера, где наименьшая деградация наблюдается при наибольшем содержании мономера из-за высокой кристаллической природы [45].

Мировая практика по предоставлению налоговых льгот на выпуск продукции не наносящей вред окружающей среде стимулирует производителей PLA на наращивание своих производственных мощностей [46,47].

Лидер в производстве L-PLA - компания Nature Works выпускает в среднем 140 000 тонн/год гранул. Классический PLA производится рядом компаний по

всему миру: Toyota (Япония), Hitachi (Япония), Dupont (США), Galactic (Бельгия), Hisun Biomaterials (Китай [46-50].

Обычно PLA используются для получения контейнеров, питьевых стаканчиков, стаканчиков для мороженого и салатов, оберточной пленки и блистерной упаковки, а также является хорошо биосовместимой пластмассой, которая может использоваться в сфере медицины. Также часто встречается использование PLA в композитных пленках [46,49,51–53].

PLA может быть получен полимеризацией циклического лактида с раскрытием кольца. PLA обладает двумя оптически активными и кристаллизующимися изомерными формами: PDLA и PLLA (Рисунок 1.6).

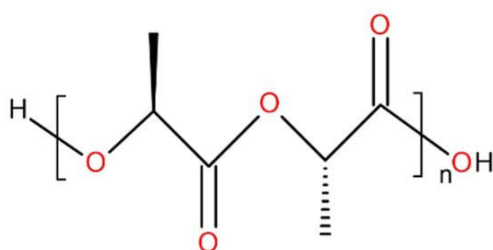


Рисунок 1.6 – Химическая структура PLLA.

Учеными [54] отмечен тот факт, то соотношение L и D изомеров оказывает влияние на конечные свойства PLA. Статистически организованный поли(D,L-лактид) (PDLLA) существует в дополнение к чистым стереоизомерам PLA, поли(L-лактиду) (PLLA) и поли(D-лактиду) (PDLA). В то время как PDLLA обычно аморфен, так как не имеет регулярности цепи для кристаллизации, чистый PLLA и чистый PDLA являются полукристаллическими. LA обладает комплексом перспективных для пищевой упаковки свойств, такими как высокий модуль упругости, высокая прочность, высокая прозрачность (в аморфном состоянии) и простотой обработки, а также хорошей технологичностью [55]. Однако он не обделен и недостатками, среди которых можно выделить высокую хрупкость, низкую температуру тепловой деформации и низкую скорость кристаллизации, что может быть весьма критичным при производстве упаковки для определенных видов продукции [56–58].

РВАТ представляет собой полностью биоразлагаемый полиэфир с двумя типами димеров: ВТ и ВА (Рисунок 1.7). Один димер представляет собой жесткую часть, состоящую из мономеров 1,4-бутандиола и терефталевой кислоты. Другой димер представляет собой гибкую часть, состоящую из мономеров 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты [59], что приводит к высокой гибкости и высокой пластичности [59]. Этот полимер имеет плотность 1,26 г/моль, среднечисловую молекулярную массу (M_n) 52,1 кг/моль и индекс полидисперсности 2,0.

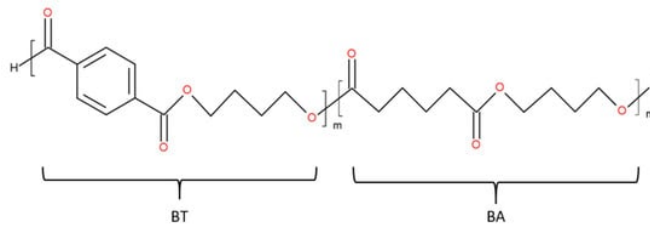


Рисунок 1.7 – Химическая структура РВАТ.

При концентрации терефталевой кислоты более 35% он демонстрирует отличные свойства: гибкость и жесткость [48,48,50,60,61]. При увеличении содержания выше 55% скорость биоразложения РВАТ снижается. РВАТ гибкий и мягкий, как PCL, поэтому он используется в производстве пленок, нитей, бутылок и формованных изделий. РВАТ можно смешивать с целлюлозой, крахмалом и другими биоразлагаемыми полимерами. Для улучшения гидрофобности, механических и термических свойств РВАТ смешивают с целлюлозой. Добавление РВАТ в PHBV снижает степень кристалличности полученной композиции [6,48,62-64].

РВАТ в чистом виде производится компанией BASF под торговой маркой «Ecoflex» и в смеси с PLA под названием «Ecovio». Компании Novamont, Zhuhai Wango Chemical Co Ltd, JinHui Zhaolong и Eastman Chemical выпускают биоразлагаемый компаунд под названием Origo-Bi®, Wango® и Ecoworld®, а также композиции с крахмалом под названием Mater-Bi®, Ecowill® и Eastar Bio®. Кроме того, поставщики в Китае и других странах в настоящее время производят РВАТ, к таким компаниям относятся Zhejiang Biodegradable Advanced Material Co. Ltd.,

Dongguan Xinhai Environmental Protection Material Co., Ltd. (Китай), а также Green Chemical Co., Ltd. и WILLEAP (Южная Корея).

PBAT продается на коммерческом рынке как полностью биоразлагаемый пластик, при этом «Ecoflex» компании BASF показал 90% разложение после 80 дней испытаний [65]. Благодаря своей высокой гибкости и биоразлагаемости, PBAT также продается в качестве добавки к более жестким биоразлагаемым пластикам для придания гибкости при сохранении полной биоразлагаемости конечной смеси.

Экспериментально смеси PBAT/PLA часто готовят путем смешивания в расплаве. При повышенной температуре в течение достаточно длительного времени между двумя полиэфирами может происходить переэтерификация, что приводит к повышенной смешиваемости [66].

Биоразложение (биodeградация) пластмасс — сложный процесс, включающий несколько стадий и направлений [67]. Начальная стадия деградации PLA заключается в расщеплении на мономеры или низкомолекулярные олигомеры, где эфирные связи расщепляются гидролитически. Активное воздействие микроорганизмов при компостировании наступает при существенном уменьшении молекулярной массы материала [67–69]. Компостирование PLA происходит наиболее эффективно при комбинированных процессах гидролиза и микробной активности [70]. Кроме того, повышенные температуры, возникающие при компостировании, ускоряют процесс гидролиза PLA, особенно при температуре выше 50 °C [71]. Смеси полимеров могут иметь различную морфологию в зависимости от соотношения компонентов, что, также, влияет на процессы биоразложения [72]. Кроме того, различные биоразлагаемые полимеры разлагаются с разной скоростью [73,74]. Учеными [48,74] показано, что смеси полимеров PLA/PBAT разлагаются несколько медленнее чем PLA или PBAT. Однако, как отмечалось ранее на скорость разрушения материала оказывает целый ряд факторов, таких как температура, влажность компоста и его микробиологический состав [51,63,75].

Поликапролактон (PCL) – полиэфир, обладает как желательными реологическими свойствами, так и низкой температурой плавления (минус 60°C стеклования, T_g. 60°C плавления, T_m) [76–78].

Он стабилен в диапазоне температур обработки расплава в течение нескольких дней и демонстрирует значительную и быструю термическую деструкцию при температурах выше 170°C.

PCL может быть синтезирован из циклического эфира ε-капролактона (CL) путем кольцевой полимеризации, катализируемой металлоалкоксидами, карбоксилатами металлов или ионными инициаторами при повышенной температуре (>120°C) [79–83]. В качестве альтернативы можно использовать поликонденсацию 6-гидроксигексановой кислоты, хотя при таком синтезе обычно получается продукт более низкого качества [84]. Сложность метода поликонденсации заключается в достижении высоких степеней полимеризации и молекулярных масс, превышающих 10 кДа, поэтому метод полимеризации с открытием кольца является более предпочтительным [84].

Добавление в PCL хитозана увеличивает общую гидрофобность смеси. В смеси наблюдаются низкие значения скорости пропускания водяных паров по сравнению с чистыми пленками. Благодаря этому свойству продукты, хранящиеся в таких пленках, имеют более длительный срок хранения [85]. Изделия из данного материала выпускаются под торговыми названиями Tone® от Union Carbide, Celgreen® от Daicel, CAPA® от Solvay. Производят поликапролактон также компании BASF SE, Sigma-Aldrich Corporation, Polysciences Inc. и некоторые другие.[86]

Полибутиленсукцинат (PBS) - принадлежат к семейству полиалкендикарбоксилатов и получают путем поликонденсации гликолей, таких как 1,4-бутандиол и этиленгликоль, с алифатическими дикарбоновыми кислотами, такими как адипиновая и янтарная. PBS обладает механическими свойствами примерно соответствующими полиэтилену (PE) и полипропилену (PP) [87]. Благодаря высокой кристалличности и хорошим термическим свойствам гомополимеров, сополимер PBS и полибутилакрилата (PBA) может быть

использован в качестве упаковочных материалов [88]. Физические свойства и кристаллическая структура сополимера PBSA сильно зависят от состава полимерных соединений [89].

В 2003 году был реализован проект GS Pla (Green and Sustainable Plastic) с объемом производства 3000т/г. На данный момент на рынке существует несколько крупных производителей PBS, среди которых: Hexing Chemical (Аньхой, Китай), Xinfu Pharmaceutical (Ханчжоу, Китай), IRe Chemical (Южная Корея).

Компании Hexing Chemical и Xinfu Pharmaceutical с 2010 года являются крупнейшими производителями PBS (более 30 000 т/г) в том числе с применением технологии непрерывного производства [86].

PBS можно переработать в пленки, пакеты или коробки как для пищевой, так и для косметической упаковки, а также в одноразовые изделия, такие как посуда или медицинские изделия. В сельском хозяйстве PBS представляет интерес у производителей материалов с отсроченным высвобождением для пестицидов и удобрений, а также лесном хозяйстве, гражданском строительстве или других областях, в которых сбор и переработка материалов после использования проблематичны. В области медицины PBS можно использовать в качестве систем инкапсуляции биоразлагаемых лекарств, а также при производстве имплантатов [77,90,91,91,92].

Алифатический сополимер полилактида (CPLA) - образуется из смеси лактида, который является возобновляемым ресурсом, и дикарбоновой кислоты, которая представляет собой алифатический полиэфир. Он обладает свойствами такими, как у PP и PS, которые зависят от процента полиэфира, присутствующего в смеси. CPLA стабилен до температуры 200°C. При сгорании выделяется очень малое количество CO₂ по сравнению с PE и PP. При сжигании CPLA не образуется токсичных веществ. В естественной среде разложение занимает 5-6 месяцев, а полное разложение - 12 месяцев [93]. Пленка производится в Японии компанией Dainippon Ink Chemicals под торговым названием CPLA™ [94–96].

Полигликолид - или полигликолевая кислота, полученная поликонденсацией гликолевой кислоты. Это один из простейших алифатических полиэфиров с

температурой стеклования (T_g) 35-40°C и температурой плавления (T_m) приблизительно 220-250°C. Он нерастворим в воде из-за высокой кристалличности 40-55%, но растворим в большинстве фторированных растворителей, что позволяет использовать его для формирования высокомолекулярных полимерных пленок. Полимер полностью реабсорбируется организмом в течение 5-6 месяцев [97]. Полигликолид характеризуется гидролитической нестабильностью из-за наличия сложноэфирной связи в его основе. Процесс деградации является эрозийным и происходит в два этапа, во время которых полимер превращается обратно в мономер гликолевой кислоты: сначала вода диффундирует в аморфные (некристаллические) области полимерной матрицы, расщепляя эфирные связи; второй этап начинается после разрушения аморфных областей, оставляя кристаллическую часть полимера восприимчивой к гидролитической атаке. При разрушении кристаллических областей полимерная цепь растворяется [97].

Компания Kureha Chemical Industries коммерциализировала высокомолекулярный полигликолид для применения в пищевой упаковке под торговым названием Kuredux. Производство ведется в Белль, Западная Вирджиния, с предполагаемой мощностью 4000 тон. Его свойства как барьерного материала обусловлены высокой степенью кристаллизации. Предполагается, что данный полимер будет использоваться в качестве прослойки между слоями PET для обеспечения улучшенной барьерной защиты скоропортящихся продуктов, включая газированные напитки и продукты, которые теряют свои потребительские свойства при длительном воздействии воздуха. Более тонкие пластиковые бутылки, сохраняющие желаемые барьерные свойства, также могут быть созданы с помощью технологии полигликолидной прослойки [86,93,96].

Полипропиленкарбонат (PPC) - является наиболее распространенным алифатическим поликарбонатом, который производится из CO_2 и пропиленкарбоната путем сополимеризации. Пленки из PPC имеют ряд преимуществ – лучшая растяжимость и барьерные свойства (пары O_2 и H_2O) по сравнению с PBAT, PE и смесью PE/TPS. Сопротивление разрыву пленок PPC ниже, чем PBAT, но выше, чем у LDPE и смеси PE/TPS. Однако аморфный PPC

имеет ряд недостатков, включая плохую термическую стабильность, высокую усадку, недостаточные механические свойства, низкую температуру стеклования (25-45°C) и изменчивость характеристик полимера в зависимости от типа катализатора, используемого для приготовления PPC [98].

Композиты полипропиленкарбоната с крахмалом (PPC/TPS) используются в качестве биоразлагаемых пластиков. Одним из крупнейших производителей полипропиленкарбоната является компания Empower Materials (Нью-Касл, США) [98–100].

Полимеры, полученные из природных или генетически модифицированных организмов

Полигидроксиалканоаты (РНА) - представляют собой природный полиэфир, получаемый путем бактериальной ферментации сахара, глюкозы или растительного масла. Это один из самых новых и широко используемых биоразлагаемых полимеров для упаковки пищевых продуктов [101]. Его T_m колеблется в пределах 40-180°C в зависимости от мономеров, используемых для синтеза. В зависимости от источника углерода и организма, РНА может быть изготовлен от жесткого хрупкого до резиноподобного полимера [102,103].

РНА полностью биоразлагаемы. Биоразложение происходит под действием эстеразы, разрывающей связи мономера с концами цепи. Наиболее распространенным РНА является полигидроксибутират РНВ, образующийся при полимеризации 3-гидроксибутирата. РНВ известен своей превосходной устойчивостью к ультрафиолетовому воздействию и высокими оптическими свойствами с T_m 180°C и T_g 55°C. Кристалличность РНВ составляет более 50%. Хорошо известно, что РНВ нестабилен выше температуры плавления 180°C, а при хранении даже на 10°C ниже температуры плавления может произойти снижение молекулярной массы, что ограничивает его технологичность [104].

Для повышения технологичности используются различные стратегии, такие как сополимеризация с другими алканоатами, добавление биоразлагаемого полимера или смешивание со вторым полимером. РНВ подвергается деградации

различными бактериями, грибами и водорослями в различных условиях окружающей среды.

Сополимер полигидроксибутиратвалерат (PHBV) синтезируется путем добавления пропионовой кислоты к исходному сырью. Он разлагается в течение 5-6 недель в микробиологически активной среде с образованием CO_2 и H_2O в аэробных условиях. В анаэробных условиях разложение происходит быстрее, с выделением метана [105]. PHB и PHBV продаются под разными торговыми названиями: Biopol™ от Monsanto, Nodax™ от Procter & Gamble и корпорации Kaneka, Eamat™ от Tianan и Biomer-P™ от Biomer.

1.2. Модифицирующие низкомолекулярные компоненты, применяемые в качестве модификаторов обеспечивающие способность к деградации.

Компоненты на основе минерального и органического сырья

Модификация полимеров весьма перспективное направление в области создания материалов с регулируемым комплексом свойств. Благодаря широкому разнообразию полимерных материалов с различной структурой и свойствами можно подобрать те или иные композиции наполнителей, которые не только принесут полимерам дополнительные свойства, но и смогут перерабатываться на стандартном оборудовании практически без изменения технологического процесса. [106–109].

Задачи наполнителей.

- Армирование, для улучшения прочностных свойств конечного полимерного продукта (упаковочные или пленочные материалы).
- Достижение оптимальных термических деформационных свойств пластиковой или полимерной пленки.
- Производство полимерного материала, имеющего свои специфические качества, такие как электропроводность или диэлектрические свойства, трение, антифрикция, теплоемкость или наоборот - теплопроводность, плотность, магнитосопротивление, пористость и ускоренное разрушение.

- Удобство технологической обработки материала. Температура расплава, время полимеризации или затвердевания, достижение оптимальных условий для последующего литья, штамповки, извлечения из литьевых форм и штампов.
- Эстетика.

Для хозяйственных целей используют наполнитель в качестве более дешевого материала, не теряя при этом требуемых качеств [106-110].

Основные неорганические наполнители [108,109]

1) Мел - используется в малых и средних дисперсионных наполнителях, добавляется в полипропилен, который используется для изготовления пластиковой упаковки различного назначения [111–114].

Недостаток: гидрофильность, наличие кристаллизационной воды

2) Сажа - увеличение срока службы, увеличение устойчивости к старению [107,111].

3) Металлические порошковые наполнители обычно добавляются для повышения электрических и теплопроводящих свойств материала [107,109,111].

4) Асбест - для материалов с высокими теплоизоляционными и прочностными свойствами. Он продолжает использоваться для наполнения термо- и, что гораздо шире, термореактивных материалов. Увеличивает прочность пластмасс, повышает их устойчивость к старению и горению [107,111].

5) Вермикулит - это минерал из группы гидрослюд, имеющий слоистую структуру. Продукт вторичного изменения (гидролиз и последующее выветривание) темного слюдяного биотита и флогопита - используется в качестве наполнителя при изготовлении резин, пластмасс, а также при производстве антифрикционных материалов (материалов, имеющих низкий коэффициент трения) [115,116].

6) Пемза - или пумицит - пористое вулканическое стекло, образовавшееся в результате выделения газа при быстром затвердевании кислой и средней лав (имеет хорошую морозостойкость). Он используется крайне редко при производстве полимерных материалов [117,118].

7) Тальк. Введение 40% талька в виде тонкоизмельченного порошка в поливинилхлориде увеличивает его жесткость [111].

8) Каолин с размером частиц до 1 мкм используется в качестве структурирующей добавки полупрозрачных полимеров, а мелкая фракция используется для наполнения полиолефинов и поливинилхлорида [119].

9) Натуральный диоксид кремния. Используется для наполнения и армирования силиконовых каучуков. Данный наполнитель оказывает влияние на прочностные характеристики (увеличивает износостойкость, сопротивление разрыву и проч.) и на эстетические и оптические свойства – обеспечивает высокую прозрачность

10) Мраморный порошок 2 мкм - минеральный мелкий порошок из мрамора. Он используется в качестве белого пигмента и наполнителя в пластиковой промышленности. Обладает скользящим эффектом в производстве и придает блеск готовой продукции [107,109,111].

11) Слюда. Введение наполнителя в термореактивные материалы повышает диэлектрические характеристики материала и повышает его термостойкость [107,109].

12) Полевой шпат или безводный алюмосиликат. Присутствие наполнителя в полимерных материалах существенно повышает химическую стойкость, а также повышает термостабильность изделий, создание оптически прозрачных материалов [107].

13) Кварцевая мука, введенная в термореактивные материалы, повышает физико-механические характеристики, улучшает термостойкость и уменьшает усадку, повышая при этом стабильность размеров изготовленных изделий [111].

Введение дисперсных наполнителей в относительно небольших количествах (до 10%), как правило, помогает поддерживать или даже увеличивать прочность полимерного материала. При добавлении наполнителя > 10% физико-механические свойства композита аддитивно снижаются [108,109].

В большинстве случаев используются твердые неорганические и органические наполнители, которые делятся на три группы: порошкообразные

(дисперсные), волокнистые и листовые. Иногда также выделяют объемные наполнители, которые включают объемные ткани и каркасные системы: натуральное дерево или системы, полученные путем вспенивания или спекания керамических, металлических или полимерных порошков [110]. Следует отметить, что дисперсные, волокнистые и листовые наполнители могут быть получены из одного и того же материала, например, стекла.

Наполнители должны хорошо сочетаться или диспергироваться в полимере, хорошо смачиваться раствором или расплавом полимера, быть не склонными к агломерации, иметь однородный размер частиц и низкую влажность [120,121].

Наиболее распространенные порошковые наполнители включают минеральные, органические и металлические [121].

Классификация и виды наполнителей

Минеральные наполнители используются, главным образом, для уменьшения усадки и повышения прочностных характеристик, кроме того они повышают огнестойкость материала, и стойкость к растрескиванию [121,122]. Практически у каждого минерального компонента есть особые свойства, которые дают преимущества в тех или иных случаях. Например, CaCO_3 или мел благодаря своей низкой твердости легко обрабатывается в материалах на основе полипропилена и полистирола и при этом еще и является одним из самых дешевых минеральных наполнителей.

Каолин способствует значительному увеличению вязкости, а также увеличивает модуль упругости, улучшает электрические свойства и повышает влагостойкость. Каолин плохо диспергируется в большинстве полимеров и в основном используется для армированных волокнами полиэфирных связующих [122].

Введение талька в полимерные композитные материалы существенно повышает жесткость материала [107,108,123]. Тальк в основном применяется для наполнения полиолефинов.

Кварц (кварцевая мука, аэросил, плавленный кварц, микрокристаллический кварц и осажденный диоксид кремния) благодаря своей степени кристалличности

и диспергируемости в полимерах уменьшает усадку и увеличивают прочность термопластов [108,109,124].

В качестве органического наполнителя широкое применение в промышленности нашла древесная мука [108,109,121,122,124]. Она хорошо сочетается с минеральными наполнителями при этом увеличивает модуль упругости при изгибе и оказывает влияние на увеличение вязкости.

Наряду с древесной мукой используются органические дисперсные наполнители из различных видов сельскохозяйственных отходов. Их использование обусловлено прежде всего низкой стоимостью и возможностью получения биоразлагаемых полимерных материалов [120]. Широко используются крахмал (важнейший компонент картофеля и зерновых культур), а также полученные из него хитин и хитозан, близкие по структуре и свойствам к целлюлозе [108,109,121,122,124].

Органические дисперсные наполнители также представляют собой углеродные материалы - сажу, технический углерод и графит. В ряде источников технический углерод и графит являются синонимами, но технический углерод является побочным продуктом процессов сжигания углеводородов, а графит - это промышленный продукт, полученный термическим разложением в контролируемых условиях [106,108,109,123]. В качестве наполнителей технический углерод и графит характеризуются интенсивностью черного и размером частиц. В основном, крупнозернистая сажа используется в качестве наполнителя, который не сильно увеличивает вязкость композиций.

В качестве светостабилизаторов хорошо зарекомендовали себя такие наполнители как пищевая сажа и технический углерод [121,122].

Графит снижает коэффициент трения, обладает хорошей термической и электрической проводимостью.

Кокс и антрацит также используются в качестве углеродсодержащих наполнителей полимерных матриц [121,122,124].

Характеристики свойств дисперсных наполнителей

Для оценки свойств дисперсных наполнителей известно более 40 различных показателей, включая физические, механические, электрические, тепловые, оптические характеристики. Основные свойства: форма частиц, распределение частиц по размерам (дисперсия и полидисперсность), объемная плотность, максимальная объемная доля (g_{max}), рН поверхности и т. д.

Оптимальным считается наполнитель с размерами частиц от 70 до 400 мкм [107,108].

Выбор формы и оптимального размера частиц определяется: размером и формой изделий, поэтому в случае изделий небольшой толщины и сложной конфигурации предпочтительнее использовать мелкодисперсные наполнители, поскольку они легче распределяются в связующее, сохраняющее первоначальное распределение при формовании изделия; уровень свойств материала; скорость оседания и склонность к агломерации; метод литья, скорость осаждения (расслаивания состава) наполнителя увеличивается с уменьшением вязкости полимера, увеличением плотности и размера частиц наполнителя. Агломерация (адгезия) частиц наполнителя наблюдается в композициях с низкой вязкостью с размерами частиц <10 мкм. [106–108].

Реологические свойства наполненных полимеров

При выборе условий переработки полимерных материалов в изделия с органическим и неорганическим компонентами следует уделить особое внимание реологическим свойствам расплавов [107,108,121,124]. Изменение вязкости расплава напрямую зависит от физико-химических и физико-механических показателей наполнителя, от его вносимой доли и размера частиц [125,126].

Введение небольших добавок (0,5-1,0 об.%) наполнителей различной природы в полимерные расплавы приводит к заметному (до 10-40% от вязкости незаполненного полимера) снижению вязкости и только с дальнейшим увеличением содержания наполнителя вязкость начинает увеличиваться [31,127-130].

Модифицирующие антимикробные органические компоненты

За последние десятилетия разработано множество упаковочных материалов на основе полимеров и покрытий с антимикробными свойствами [131–137]. В качестве противомикробных средств используют вещества природного [135,138,139] и синтетического [140,141] происхождения, в том числе наночастицы [131,142]. Материалы на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) часто используются в качестве барьерной упаковки. Однако полиэтиленовые и полипропиленовые пленки не обладают присущими им антимикробными свойствами [131]. Для придания антимикробных свойств полимерным материалам на основе полиолефинов используются различные подходы: обработка поверхности полимерного материала антимикробными добавками (напыление на поверхность) с последующей фиксацией антимикробного агента на поверхности упаковки [131] или модифицирование, то есть непосредственное введение антимикробных компонентов в полимерную матрицу [138,140,141,143–145]. Использование подхода поверхностной обработки упаковочных материалов антимикробными средствами имеет существенный недостаток, заключающийся в риске миграции антимикробного компонента в пищевой продукт, что может изменить его органолептические показатели. Преимуществом этого метода является возможность использования термически нестойких антимикробных добавок. При использовании данного вида упаковочного материала необходимо строго контролировать концентрацию и возможные условия миграции антимикробной добавки в продукт.

Технология модифицирования полимерных материалов [146–148] основывается на принципах совмещения в расплаве базового полимера (в работе использовали полиэтилен низкой плотности) и модифицирующей добавки природного происхождения [149–162]. Применение данного метода не всегда успешно, так как существующие модифицирующие компоненты не термостойки и могут потерять свои ингибирующие свойства при высоких температурах [163–165]. Создание полимерных пленок с антимикробными свойствами с использованием

технологии совмещения в расплаве возможно только при условии, что температурный диапазон плавления модифицирующих компонентов и базового полимера сопоставимы [166–173].

Для интенсификации процесса получения полимерных материалов с заданным комплексом свойств, в том числе с антимикробными свойствами, целесообразно использовать суперконцентраты (или маточные смеси) [137,174,175]. Данная технология предполагает получение упаковочного материала с модификатором в два этапа: получение суперконцентрата, последующее смешивание его с полимерной основой и получение пленки. Такой подход позволяет получать полимерные материалы с более равномерным распределением добавок в полимерной матрице. Однако при высоких концентрациях антимикробной добавки увеличивается вероятность ее агломерации и, как следствие, возможно неравномерное распределение. Формирование структур с равномерным распределением компонентного состава может быть достигнуто за счет дополнительного механического перемешивания, применения диспергаторов и т. д.

Одной из распространенных термостойкой антимикробной модифицирующей добавкой является экстракт коры березы. В его состав входят ряд тритерпеновых пентоциклических соединений, состоящих из: бетулина (бетулинола), бетулиновой кислоты, лупеола и др. [176-179]. Структурная формула основного действующего вещества экстракта представлена на рисунке 1.8.

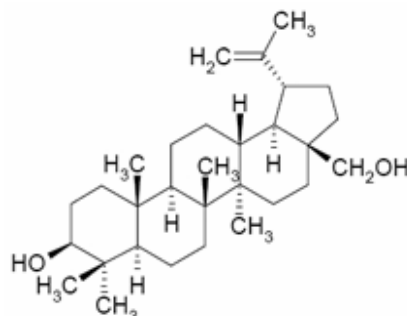


Рисунок 1.8 – Структура молекулы бетулинола

Бетулин, встречающийся в природе тритерпен, обычно получают из коры березы *Betula L* [180]. Содержание бетулина и лупеола во внешней коре

варьируется от 10 до 40 % в зависимости от вида березы, места и условий ее произрастания, возраста дерева и сезона [181,182]. Зависимость бетулина от вида и сорта березы приведена в следующей Таблице 1 [183].

Таблица 1.1 – Зависимость бетулина от типа березы

№	Береза	Массовая доля бетулина, %
1	<i>Betula costata</i>	5
2	<i>Betula mandshurica</i>	27
3	<i>Betula pendula</i>	14
4	<i>Betula pubescens</i>	44

Бетулин – малотоксичное соединение (4 класс токсичности): полuletальная доза бетулина при приеме внутрь составляет 9000 мг/кг. Бетулин не проявляет аллергенного, кожнораздражающего, сенсибилизирующего, канцерогенного, мутагенного, эмбриотоксического или кумулятивного эффектов. Структура тритерпеноида обуславливает его сродство к биологическим мембранам клеток человека. Многочисленные биологические исследования свидетельствуют о высокой биологической активности бетулина [184,184,185].

Как соединение, относящееся к классу тритерпеноидов, бетулин обладает поверхностной активностью, проявляет свойства эмульгатора и структурообразователя. Бетулин мало растворим в органических неполярных растворителях (бензоле, бутаноле), жирных маслах. К недостаткам этого соединения следует отнести его низкую растворимость в полярных растворителях (этанол, изопропанол, вода) [186]. В последнее время проводятся исследования, направленные на увеличение растворимости бетулина различными способами.

Используемый экстракт коры березы разрешен для контакта с пищевыми продуктами, безопасен для человека, имеет нейтральный вкус и запах. В литературных источниках довольно подробно описаны свойства бетулина, его антибактериальные противовоспалительные и другие функциональные свойства [151,166,167,187-189].

Практически, процесс получения различных упаковочных материалов с выбранным экстрактом может быть реализован с использованием приема экструзии, либо соэкструзии [148,167].

Применение антимикробной упаковки в молочной и пищевой промышленности позволит решить несколько основных задач: продлить срок хранения продуктов питания, сократив при этом пищевые отходы [176], а также позволить стабилизировать в хранении продукцию на протяжении ее жизненного цикла. Антимикробная упаковка может быть изготовлена путем добавления в системы антимикробных агентов, таких как хитозан, эфирное масло и другие [174,175,187,190–194]. В литературе описаны различные типы синтетических противомикробных агентов, такие как металлические наночастицы серебра и меди [195], в том числе их оксиды [196], наночастицы глины [197] и др. Тип выбранных противомикробных агентов может различаться в зависимости от того, для какого применения используется упаковочный материал.

Биоразлагающие добавки

Следующее направление решения вопросов переработки и утилизации пластиков основан на идее создания из традиционных полимеров, уже доступных на рынке, биоразлагаемых вариантов, за счет использования в их составе катализаторов окисления или биоразлагаемых добавок. Такой подход направлен на провоцирование ускоренного окисления обычного полиолефина, снижение его молекулярной массы с сопутствующим образованием соединений с оксигенированными группами, которые потенциально могут усваиваться микроорганизмами [198]. Указанные материалы называют «Оксоразлагаемые пластики». Они первоначально и до сих пор позиционируются производителями, как «оксо-биоразлагаемые пластики», как определено CEN/TR 15351:2006 и ГОСТ 33747-2016 Оксо-биоразлагаемая упаковка.

Придание традиционным синтетическим материалам ускоренной способности к деградации возможно с применением различных проксидантов (добавок ускоряющих процесс окисления полимера) на основе ионов переходных

металлов Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , изменяющих степень окисления, поглощая ультрафиолетовый свет и тепло, способствуя образованию свободных радикалов, которые в сочетании с атмосферным кислородом приводят к образованию пероксидов и гидропероксидов в полиолефиновых материалах [199–201,201–203].

Большинство добавок, способствующих разложению, представляет собой органические комплексы переходных металлов, способные давать два иона металлов, различающихся степенью окисления на одну единицу. В настоящее время разлагающие агенты на основе ионов переходных металлов с органическими лигандами были разработаны различными компаниями для продажи в виде маточных смесей под разными торговыми марками (TDPA от EPI Environmental Plastics Inc. [204], d2w от Symphony [49]) для потенциального использования в сельскохозяйственных пластмассовых изделиях [205].

Опубликовано несколько статей и обзоров, посвященных влиянию прооксидантных соединений на полиолефины. В обзоре [206] сообщают о влиянии ионов переходных металлов на механизмы фотоокисления и биodeградации полиолефинов. Согласно [203,207,208], микроорганизмы способны частично потреблять низкомолекулярные цепи, образующиеся при фотоокислении за относительно короткий промежуток времени около одного года [203,207,208]. Однако возможное образование сшитых структур в полиэтилене, о чем широко сообщается в литературе, может привести к образованию окисленных цепей, которые трудно поддаются биоразложению. Например, Фонтанелла и др. использовали три вида полиэтиленовых матриц (пленки HDPE, LDPE и LLDPE) и три различные прооксидантные добавки, названные комплексом P1 (Mn + Fe), комплексом P2 (Mn + Fe) и комплексом P3 (Mn + Fe + Co), для изучения их влияния на биodeградацию полимерных пленок [209].

О биodeградации полиэтилена сообщалось в нескольких исследовательских статьях, опубликованных за последние 30 лет. Однако существует общее мнение, что этот процесс в нормальных условиях протекает крайне медленно [210].

Сейчас на рынке присутствует большое разнообразие биоразлагаемых упаковочных решений с разной стоимостью и трудоемкостью производства,

качеством и свойствами. По мнению экспертов [204,205,209,211], наиболее распространенным решением является использование оксо-биоразлагаемой добавки. Популярность данного производства обусловлена его относительной дешевизной, а также служит хорошим маркетинговым ходом при продвижении продукции на рынке, позиционируя упаковку из таких материалов как биоразлагаемую.

В качестве прооксидантов, или по-другому инициаторов фотоокисления синтетических полимерных материалов, применяются соли кальция в виде карбонатов и карбоксилаты металлов [212].

Наименьшее влияние на окружающую среду наносит биodeградируемая композиция на основе полипропилена и карбоксилата железа [213].

Наибольшей популярностью на мировом рынке оксо-биоразлагаемых полимеров является прооксидант d2w – который в определенных условиях температуры и влажности является катализатором деструктивных процессов полимера. Крупнейшим поставщиком добавки является компания *Symphony environmental technologies plc*.

Компоненты, ускоряющие разрушение пластика в виде продеградантов и прооксидантов различного состава, производят десятки компаний по всему миру (ЕС, США, Канада, Великобритания, Норвегия).

В Европейском союзе с 2020 года ввели запрет на производство ряда пластиковых изделий, а также планируется отказаться от синтетического пластика в тех отраслях промышленности, где возможно провести замену на аналогичные или близкие по своим свойствам биоразлагаемые материалы. Кроме того, на ряд пластиков уже установлены целевые показатели в отношении переработки пластиковых бутылок, которые необходимо достигнуть к 2025 г и 2030 г [214].

Минприроды РФ предлагает сокращать потребление пластика в России на 10-20% ежегодно. Окончательно запретить производство одноразовых товаров и упаковки из пластика в России планируется в 2024 году [215].

Разлагаемые пленки на основе биосырья

В качестве органических дисперсных наполнителей применяют различные виды сельскохозяйственных отходов. Их использование обусловлено прежде всего низкой стоимостью и возможностью получения биоразлагаемых полимерных материалов [32,216,217-220]. Широко используются крахмал, а также полученные из него хитин и хитозан, близкие по структуре и свойствам к целлюлозе [42,217,218,220].

Крахмал в чистом виде не является термопластом и не пригоден для переработки в изделия на оборудовании для производства традиционных полимерных материалов, но при добавлении различных пластификаторов, например, сорбитола или глицерина, он может быть переработан практически любым способом (экструзией, литьем под давлением и пр.) [221].

Пластифицированный крахмал (TPS) – состоит из амилопектина (поли- α -1,4-D-глюкопиранозид и α -1,6-D-глюкопиранозид) и амилозы (поли- α -1,4-D-глюкопиранозид). Сырьевые источники - пшеница, рис, картофель и кукуруза. При изменении источника меняется содержание амилозы и амилопектина [218,220,221]. Удлинение и прочность материалов на основе TPS увеличиваются по мере увеличения содержания амилозы [222,223]. TPS очень чувствителен к влажности, термические свойства изменяются в зависимости от содержания воды [224-226]. Биоразложение происходит путем гидролиза ацетальной связи. Амилазы разрушают α -1,4-связь, а глюкозидазы расщепляют α -1,6-связь.

Ученым Rouilly и его коллегами опубликован большой обзор по применению и переработке биоразлагаемых композиций на основе крахмала, в том числе основанных на принципах модификации смесей с синтетическими и природными полимерами [220,227,228].

Учеными [229] в своих исследованиях рассмотрена возможность модификации крахмала, непосредственно в экструдерах с получением различных эфиров. Примеры некоторых коммерчески доступных крахмалов и их смесей включают Ecofram™ от National starch, solanyl™ от Rodenburg bio-polymers,

Biocool™ от Novamont, Bioplast™ от Biotec и Plantic™ от Plantic Technologies. В России: ООО «Парус», ООО «Фуд Пак» «Эко Флексо», ООО «Тарра» [86].

Хитин и Хитозан – присутствуют в панцирях насекомых, крабов и креветок. В основном используются в медицине. Растворимость хитина очень низкая, поэтому его смешивают для получения упаковочных решений в виде барьерных покрытий продуктов [72,91,230].

Хитин и хитозан применяются для производства различных биоразлагаемых пленок для упаковки, чаще используется в качестве съедобного покрытия для продления срока хранения свежих фруктов и овощей [231–233]. Они обладают хорошими антимикробными свойствами по отношению к различным грибкам, дрожжам и бактериям, встречающимся в пищевых продуктах. Лидер производства – Япония. В России около 100 т. в год производят из различных видов крабов [234].

Целлюлоза — это линейный полимер, образованный из повторяющихся единиц целлобиозы. Она кристаллическая и нерастворимая в органических растворителях. Из-за своей нерастворимости и низкой текучести она трансформируется в различные формы [5,221,235,236].

Ацетаты целлюлозы (СА) являются производными целлюлозы с прочностью на разрыв как у полипропилена. Высокая температура стеклования (Tg) ограничивает применение СА в термической обработке. Коммерчески доступные пленки СА включают Bioceta™, разработанную компанией Mazzucchelli, и EnviroPlastic Z™, разработанную компанией Planet Polymer. Биоразложение СА осуществляется бактериями и грибами с помощью ферментного окисления, в частности, пероксидазами, выделяемыми грибами [237]. Коммерчески доступные полимеры марок Tenite™ от Eastman, Fasal™ от IFA и Natureflex™ от UCB содержат в своем составе ацетаты целлюлозы.

На диацетатные пленки (DCA) хорошо наносится печатный рисунок, что позволяет применять их в качестве износостойкого наружного слоя в многослойной упаковке. Пленки на основе DCA довольно чувствительны к изменению влажности при этом обладают хорошими прочностными

характеристиками, блеском и прозрачностью [237,238]. Основная область применения таких материалов: упаковка для сухих сыпучих материалов.

Коллаген и желатин – это белки соединительной ткани, состоящие из различных полипептидов, в состав которых входят гидроксипролин, пролин, глицин и лизин. Содержание глицина отвечает за гибкость коллагена [239].

Более высокомолекулярный полипептид, образующийся в результате химической деградации коллагена - желатин. Он обладает отличной пленкообразующей способностью и состоит из 19 аминокислот. Распределение молекулярной массы, состав аминокислот и тип используемого пластификатора значительно влияют на барьерные и механические свойства пленки [240]. Термическая стабильность при обработке является важным фактором, ограничивающим ее применение. Для улучшения или изменения механических и барьерных свойств пленки применяют/вносят различные добавки, чтобы получить функциональные пленки для упаковки пищевых продуктов [239,241].

1.3. Влияние внешних факторов на деградацию биоразлагаемых полимерных материалов

Биопластики на нефтяной основе и изготовленные с применением биосырья, (PLA, PHA, на основе крахмала, PBS, PES и PCL), подвержены биоразложению компостом в определенных условиях окружающей среды [242].

Немаловажную роль в интенсификации этого процесса играют также условия компостирования. Скорость деградирования в домашнем и промышленном компосте различны. Учеными Rudnik и Briassoulis в 2011 году проводились исследования скорости разрушения PLA в условиях домашнего компостирования. Результаты эксперимента показали, что в течение 11 месяцев компостного хранения материал проявляет низкую биodeградацию. Это может быть объяснено следующим образом: в домашнем компосте образцы хранятся как правило при более низкой температуре, чем при испытаниях в промышленном масштабе. Таким образом можно регулировать скорость протекания процесса биодеструкции [242,243].

Ультрафиолет

По сравнению с другими материалами полимеры более подвержены деструкции своей основы, чем, например, минералы или металлы. Полимеры быстро утрачивают прочность и эластичность под воздействием внешних факторов окружающей среды или других физических, или химических воздействиях [244,245].

Полимерные материалы разрушаются как правило по двум основным механизмам: разрушение полимерной цепи полимера, в результате которого происходит отщепление от конца макромолекулы радикала и разрушение под действием применяемой к материалу энергии от различных источников, при котором происходит разрушение двойных связей [246–249]. Любое применение энергии в любой форме (химическая, физическая термическая, радиационно-химическая (гамма) и пр.) вызывают деструкцию или «старение» полимерного материала в том или ином виде [246,249].

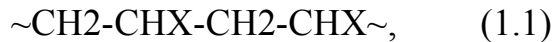
Как правило деструкция полимерных материалов протекает под воздействием не одного, а целого комплекса воздействий и выделить явное влияние того или иного довольно затруднительно [244,245].

Под действием вышеперечисленных факторов полимерный материал может разрушаться или «стареть». «Старение» или деструкция полимерных материалов представляют собой комплекс различных процессов (химических либо физических), приводящих к обратимым и необратимым изменениям в структуре полимерной основы под воздействием энергии от различных источников [244,245].

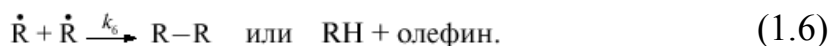
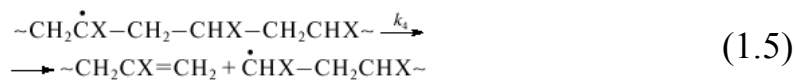
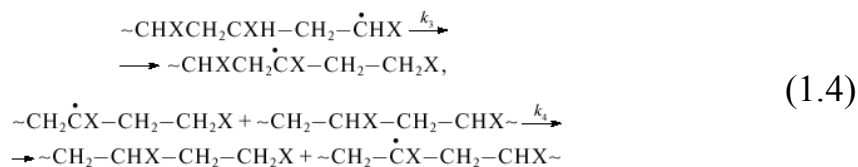
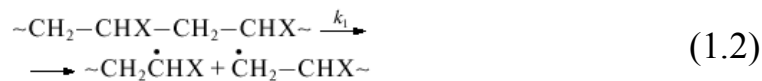
Деструкция полимеров при воздействии температур

Существуют два основных типа разрушения полимерной цепи под воздействием температуры: карбоцепной процесс (процесс аналогичный деполимеризации) и равновесный или равновероятный процесс: когда разрыв любой связи в полимерной цепи протекает с образованием двух радикалов [249-256].

Обобщенную формулу классического полимера класса полиолефинов можно представить так:



Распад полимера по равновесному процессу начинается со стадии инициирования, после чего образуется два радикала, которые в дальнейшем могут подвергаться деполимеризации с образованием больших мономеров. Следующие две стадии процесса термодеструкции или «старения» - это внутримолекулярное разрушение и непосредственно само разрушение полимерной цепи [244,245,249,257].

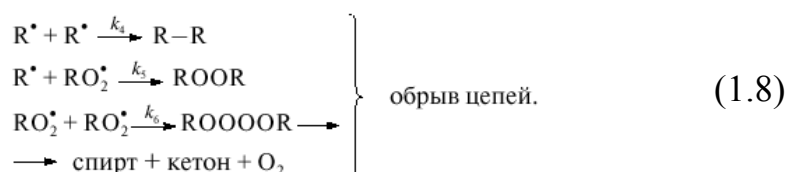
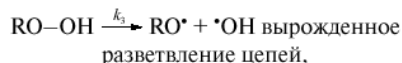
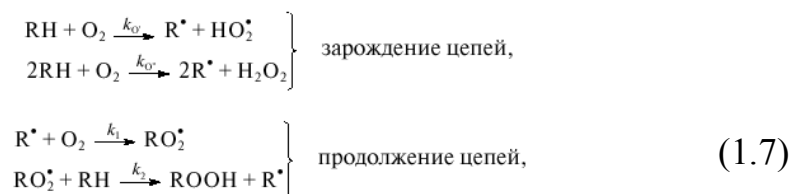


Радикальная деструкция в отличие от ионной протекает в большинстве случаев.

Ионный и молекулярный распад, как правило, протекает в гетероцепных макромолекулах. Примером такого распада является полиформальдегид, где распадающиеся ионы представляют собой большие части макромолекул [257–260].

Термоокислительная деструкция

Пример термоокислительной деструкции, при которой образуются только гидропероксиды выглядит следующим образом [249,252,261–263]:



Где k_1 и k_2 это константы скорости, которые непосредственно влияют на образование пероксидных радикалов. Скорость окисления полимеров можно рассчитать по следующей формуле:

$$W = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{w_i}, \quad (1.9)$$

где: w_i – скорость иницирования процесса окисления полимерных цепей.

Скорость окисления полимеров непосредственно влияет на интенсивность протекания процессов «старения» и деструкции полимеров.

Фотодеструкция полимеров. Влияние ультрафиолетового излучения

УФ- излучение при определенных режимах облучения оказывает существенное влияние на скорость фотодеструкции и разрушения материала [249-251,253-256,259].

УФ- излучение, несмотря на то, что оказывает значительный антимикробный эффект по отношению к большинству известных микроорганизмов, может вызывать образование заряженных ионов, электронов, возбужденных молекул, радикалов и атомов водорода [252,263–267].

При облучении полипропилена УФ – излучением происходит накопление свободных радикалов. Вероятнее всего фотохимическую деструкцию инициируют побочные продукты полимеризации и переработки практически всех

промышленных полимеров, применяемых для производства молочной и пищевой упаковки [244,245,264].

Ученые [249,254,264] установили, что при больших дозах облучения полипропиленовых пленок протекают процессы деструкции. Механизм процессов деструкции и сшивания полипропиленовой пленки изменяется в зависимости от дозы облучения.

При воздействии на полимерные упаковочные материалы УФ-излучения при определённых длинах волн и интенсивности воздействия могут инициироваться процессы фотодеструкции или фотоокислительной деструкции [244,245,264,268–270].

Основная реакция фотодеструкции – это разрыв макромолекул. Механизм этого процесса определяется в основном строением главной цепи макромолекулы, а также присутствием в составе полимера посторонних компонентов различной природы. Известно, что скорость протекания процесса фотодеструкции зависит не только от состава и свойств полимерного материала, но и от длины волны, при которой проводится облучение. При длине волны ниже 270 нм процессы фотодеструкции протекают более интенсивно [244,245,249,264].

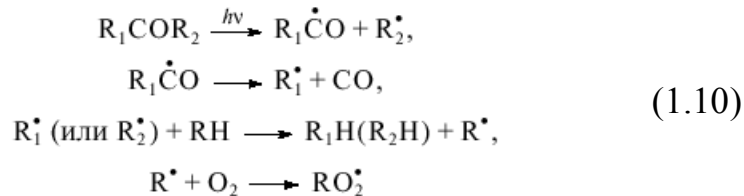
Применительно к полимерным материалам важно выявить процессы деформации химических связей макромолекул в основном и в возбужденном состоянии на поверхности, в объеме и граничных слоях полимеров и полимерных композитов под воздействием таких внешних факторов как облучение в области УФ – и ВУФ – излучения [270,271].

Деструкция полимеров под воздействием излучения происходит на низких длинах волн, способными поглощаться материалом (200 нм и менее).

Исходя из того, что все полимерные материалы имеют довольно высокий коэффициент поглощения в различных зонах излучения, в различных полимерах, можно предположить, что процессы «старения» будут происходить в сравнительно тонких поверхностных слоях полимера [244,245,271].

Под действием фотонов света и УФ-излучения в полимерных материалах протекают процессы, которые могут приводить к его разрушению, сопровождающимся образованием радикалов [266,270–272].

Присутствующие в полимерной основе продукты его окисления (такие как альдегиды или кетоны) являются инициатором процесса разрушения материала:



Энергия радиации, в отличие от фотометрического излучения УФ и ВУФ, поглощается всеми молекулами и переводит их в активное состояние [267,271,273].

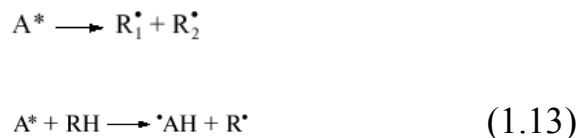
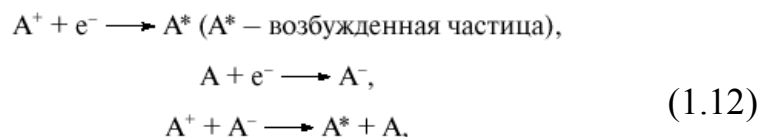
Ионизирующее излучение делят на две основные группы: корпускулярное и электромагнитное излучение, которое в свою очередь состоит из рентгеновского и γ излучения.

Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом А можно изобразить следующим образом: [267,271] :



где: A^+ - представляет собой заряженную частицу, а e^- - электрон.

Затем происходит распад иницированной частицы на радикалы и отрыв атома водорода от полимера с образованием активного радикала. После облучения активный радикал и иницированная частица подвергаются окислению, а макромолекулы не только рвутся, но и сшиваются.



Кроме перечисленных выше способов деструкции под воздействием внешних факторов в некоторых полимерных упаковочных материалах может протекать процесс нежелательной миграции вредных веществ [267,271,273].

1.4. Микропластики: особенности появления, методы идентификации.

В процессе разрушения у полимерного материала постепенно наблюдается потеря массы, межмолекулярные связи теряют свою силу под действием внешних факторов, что приводит к фрагментации материала. Разобщенные полимерные частицы в свою очередь подвергаются микробной деградации [274]. Каждый этап разложения пластмассового мусора занимает длительное время, особенно микробная деградация мелких фрагментов, что приводит к их массовому распространению [275,276].

Частицы пластика делят на 3 группы по их размеру: микропластик (<5 мм), мезопластик (5-20 мм) и макропластик (>20 мм). Такие фрагменты легко оседают в почве, по сточным водам попадают в реки и моря и даже присутствуют в воздушной среде [277].

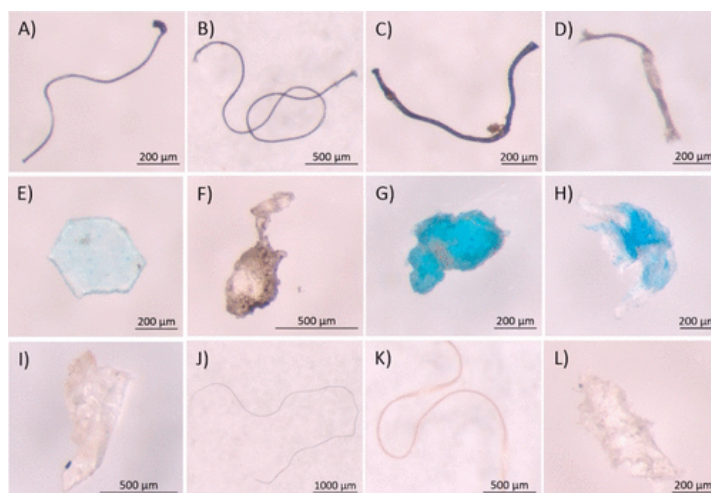


Рисунок 1.9 – Волокна и частицы микропластика под микроскопом [278]

Первые научные исследования появились еще в 1970-х [279]. Мировое научное сообщество стало проявлять интерес к проблеме микропластика, увеличилось количество исследований по его распространению в окружающей среде. Стали подниматься вопросы про влияние микрочастиц на природные процессы, на здоровье людей и животных. На сегодняшний день доступно большое

количество статей, исследующих степень загрязнения городов, рек и почв. Доступно много отчетов и материалов с конференций, рассматривающих степень влияния микропластика на флору и фауну планеты. [274,276,278,279].

Микроскопические полимерные частицы, попадающие в окружающую среду, образуются двумя способами: как фрагменты уже готовой полимерной продукции и в качестве промышленно созданных микрочастиц (рисунок 1.9). Большие города заполнены микропластиком из-за стирания автомобильных шин, например в Нидерландах, по оценкам, ежегодно в окружающую среду выбрасывается 17 000 тонн износа резиновых шин [280]. В Германии выбросы могут достигать 92 594 т в год. Расчетный глобальный средний показатель выбросов шин на душу населения составляет 0,81 кг в год [281]. Микропластик оседает в городской пыли, высвобождается из синтетических тканей, предметов домашнего обихода, строительных материалов, образуется при сжигании отходов и на свалках. Строительные материалы, 3D-печать и даже фильтрующие оборудование выделяют микропластик в окружающую среду [274,282]. Также сельскохозяйственная деятельность способствует проникновению полимерных частиц в почву через удобрения, орошение водой и др. [283]. Все вышеперечисленные источники загрязнения способствуют возникновению в природе вторичного микропластика [274,278,281,282].

Первичный микропластик изначально представляет гранулы полимеров, которые используются в различных производственных отраслях. Такие добавки применяются в качестве промышленных адгезивов и при производстве косметических средств [284]. Производители шампуней, гелей, лаков, дезодорантов, различных кремов и масок, зубных паст используют микропластик как добавку для придания необходимых свойств продукции. Добавление полимерных частиц позволяет регулировать вязкость продукта, создавать пенящийся эффект, повысить сроки годности. Также микропластик используется в качестве скрабов, фильтров от солнца и др. [284,285].

Масштабы распространения пластикового мусора и его фрагментов внушают значительные опасения. Внимание научного сообщества и различных

экологических организаций в большей степени направлено на изучение загрязнения мирового океана. Микроскопические полимерные фрагменты попадают в водную среду различными путями. Загрязнение прибрежных территорий, речные и атмосферные переносы частиц, последствия морской деятельности (краска с кораблей, фрагменты рыболовных снастей и др.) – все это источники микропластика в океанических водах [286]. За последние 10 лет было проведено большое количество исследований, направленных на расчет вклада рек в загрязнение водного пространства. Самый масштабный выброс пластика (86% от мирового объема) осуществляется азиатскими реками, их ежегодный вклад составляет диапазон 1,00-2,06 млн. тонн. Высокая плотность населения, большое количество полимерных отходов и сильные осадки выводят азиатский континент на лидирующую позицию по загрязнению мирового океана. Самым крупнейшим водосборным бассейном является китайская река Янцзы. Речной поток транспортирует в Восточно-Китайское море от 0,31 до 0,48 млн. тонн в год, обгоняя реку Ганг (0,10-0,17 млн тонн в год). Индонезия является одним из основных источников загрязнения на азиатском континенте. Реки Брантас, Прого, Сераю и Соло в среднем выбрасывают около 0,2 млн тонн, что составляет 14,2% от общемирового объема. Оставшиеся 14% распределяются по миру следующим образом: из Африки 7,8%, из Южной Америки 4,8%, из Центральной и Северной Америки 0,95%, из Европы 0,28% и оставшиеся 0,2% из Австралийско-Тихоокеанского региона [287].

Таким образом, по оценкам ученых речные системы вносят в мировой океан от 0,8 до 2,7 млн тонн пластика в год [288]. Длительное пребывание в морской среде в сочетании с воздействием ультрафиолета запускают процессы деградации, которые ведут к увеличению концентрации микропластика в воде. Исследование восточной части Тихого океана показало, что концентрация в международных водах значительно выше, чем в юго-восточных и северо-западных районах. Анализ проб воды выявил наивысшее содержание частиц размером 150-500 мкм (71% от общего количества обнаруженных частиц) [289]. На рисунке 1.10 визуальным образом представлен микропластик, обнаруженный в Баренцевом море в 2019 году.

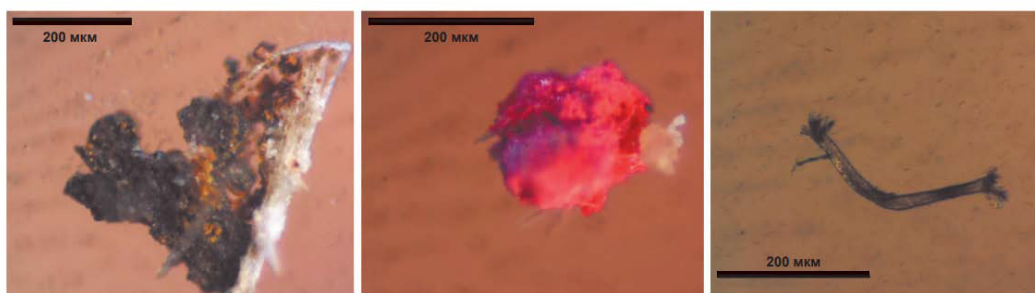


Рисунок 1.10 – Полимерные фрагменты в пробах из Баренцева моря, 2019 г.

Такое количество микроскопических частиц пластика не может не влиять на нормальное функционирование природных систем и процессов. Известно, что почти 700 морских видов и более 50 пресноводных видов проглотили или запутались в макропластике [290]. У 220 различных видов морских обитателей от беспозвоночных до рыб был обнаружен микропластик, так как животные заглатывают частицы по случайности, либо путая их с пищей. Из всех выявленных видов 55% относятся к промысловым, например, мидии, анчоусы, атлантическая треска, карп, коричневая креветка, норвежский омар, атлантическая сельдь, сардины и др. [284,288,290]. В 2018 году было проведено исследование на содержание микропластика в мидиях, продаваемых в английских супермаркетах. Полимерные фрагменты были обнаружены во всей продукции, причем в полуприготовленных мидиях содержание значительно превышало количество частиц в свежем продукте [291]. Заглатывание микроскопических частиц чревато блокировкой пищевых путей, что в свою очередь вызывает истощение. Есть вероятность нарушения работы пищеварительного тракта, дыхательных органов, снижения плодовитости и смертности [292]. Помимо механического вмешательства в функционирование морских организмов микропластик способен вызывать токсическое воздействие из-за переносимых загрязнителей [293–295]. Сорбционная способность полимерных гранул [296] способствует поглощению различных веществ из морской среды, в том числе и полихлорированных бифенилов (ПХБ) [297] оказывающих повреждающее воздействие на органы (печень, почки, кожа, нервная система), накапливающихся в жировых тканях, имеющие канцерогенное влияние и значительно подавляющие иммунитет у

человека [298]. Некоторые загрязнители изначально находятся в полимерной матрице. Красящие вещества, матирующие агенты, бисфенол А (для создания поликарбонатов и эпоксидных смол), антимикробные агенты, УФ-стабилизаторы и другие добавки, используемые в промышленности для придания материалу необходимых качеств, остаются связанными с полимерными гранулами даже в процессе биоразложения [299]. Таким образом, загрязнитель остается в структуре полимера, переносится вместе с частицами на значительные расстояния, попадая во все экосистемы и оказывая токсическое воздействие на биоту и природные среды.

Даже теоретические количественные оценки концентраций микропластика в окружающей среде вызывает необходимость исследования всех потенциальных зон его распространения. По данным исследований на суше содержание частиц пластика может быть в 4-23 раза больше, чем в океане [300]. Только по оценкам 2016 года европейские жители производят объем микропластика, соответствующий 43-63 тыс. тоннам микропластика, поступившего через ил в сельскохозяйственные агрокомплексы за год [301]. Жизнедеятельность человека способствует вариативности распространения микропластика. Неправильное обращение с отходами в городах, свалки, очистительные сооружения, осаждение частиц пластика из воздуха – все это непосредственные источники загрязнения. Примерно 32% пластиковых отходов находят свое первое местонахождение в почве или континентальных водных экосистемах [302]. Фактически, исследование, рассматривающее производство, использование и управление отходами пластиковых материалов, оценило, что было произведено приблизительно 6300 миллионов тонн пластиковых отходов, из которых ~4977 миллионов тонн скопилось на свалках и в природной среде [303].

При попадании в почву, фрагменты полимерного загрязнителя подвергают физико-химическому воздействию почвенный слой и всех его живых организмов [304]. Большинство используемых полимерных соединений и добавок, содержащихся в них известны своей эстрогенной активностью и дальнейшими потенциальными эндокринными нарушениями у позвоночных и некоторых видов

беспозвоночных [305]. Распад микропластика на еще более мелкие частицы увеличивает отношение поверхности к объему в геометрической прогрессии. Такой процесс оказывает значительное воздействие на здоровье биотических элементов почвенной среды. Микроскопические частицы пластика также взаимодействуют с биологическими мембранами, органеллами и молекулами, что вызывает эффекты воздействия токсичного химического вещества: повреждение клеток из-за окислительных процессов, воспаления и другие [306–309]. Исследования показывают, что микрофрагменты полимерного мусора влияют на биоразнообразие почвенных микроорганизмов [304], способны пересекать высокоселективные мембраны, такие как барьер мозг-кровь, а также плацента человека [43] и вызывает поведенческие изменения при попадании в мозг у рыб [310].

Количественная оценка переноса частиц по трофической цепи в почвенной среде показала, что содержание частиц в почве (~0,9 частиц/г) значительно ниже, нежели в дождевых червях (~14 частиц/г) или куриных фекалиях (~129 частиц/г) [311], что говорит об активном поглощении микропластика организмами, его свободном перемещении по пищевой цепи. Аккумуляция частиц затрагивает все виды планеты, включая как человека, так и организмы, поглощающие пищу нетривиальными способами, например, микропластик размером менее 0,5 мкм накапливаются в дрожжах и нитчатых грибах [309,312]. Поскольку точных количественных исследований недостаточно, сложно предположить степень негативного влияния микропластика на здоровье и разнообразие живого и неживого мира планеты.

Помимо оседания в почвенном слое, микропластик может представлять собой и атмосферные частицы, перемещающиеся на значительные расстояния [313]. За последние годы были проведены исследования наличия микропластика в воздушном пространстве различных городов. Анализ синтетических волокон в атмосфере Парижа и прилегающих к нему городов показал, что из атмосферы осаждается от 29 до 280 частиц на квадратный метр в день [314]. Китайские ученые сообщили, что в городе Дунгуань скорость осаждения частиц в день, варьируется

от 175 до 313 частиц на квадратный метр [315]. Также было проведено исследование потенциальных источников и пространственного распределения атмосферных частиц в Шанхае. Объем синтетических фрагментов в пробах воздуха составлял 54% [316]. При анализе атмосферы Лондона было выявлено 15 различных видов полимеров, скорость осаждения которых составляет от 575 до 1008 частиц на квадратный метр в день [317]. В иранском городе Асалуе анализ уличной пыли из 15 разных мест выявил наличие частиц от 2 мкм до 100 мкм с концентрацией одна частица на квадратный сантиметр [318]. Оценка дорожной пыли центрального района Тегерана (Иран) выявила от 88 до 605 частиц микропластика в каждом 30 г. Размер частиц варьируется от 250 мкм до 500 мкм [319].

Важным аспектом исследования загрязнения атмосферы полимерными частицами является анализ воздуха в помещении, так как в современных реалиях люди большую часть времени находятся в зданиях: работа, дом и др. В британском исследовании 2018 года сообщается, что частицы, находящиеся в комнатных помещениях, оказывают большее воздействие на человека. Сравнивая количество микропластика, попадающего в человеческий организм из мидий и клетчатки, содержащей полимерные частицы из воздушной среды, авторы исследования пришли к заключению, что осаждение частиц из пыли в домашних условиях составляет 13 731 – 68 415 частиц в год на душу населения. [288,291,292,294]. Оценка воздействия микропластика на человека в помещении проводилась датскими учеными с помощью манекена, имитирующего дыхание человека. Полимерные частицы, 81% которых составлял полиэстер, был обнаружен в каждом образце. Концентрация микропластика составила от 1,7 до 16,2 частиц на кубический метр [320]. Французские исследователи провели похожий эксперимент. В пробах из воздушного пространства частных квартир Парижа обнаружили концентрации полимерных частиц от 3 до 15 частиц на квадратный сантиметр [321]. Исследование пыли, собранной обычным пылесосом, также показало высокую концентрацию микропластика – от 190 до 670 волокон на миллиграмм [322]. Наличие микропластика в воздушной среде, как и во все других

средах, объясняется исключительно антропогенными факторами, однако содержание волокон в исследованиях городского воздуха и пыли значительно выше. Урбанистические районы страдают обилием синтетических тканей и предметами домашнего обихода, выделяющими волокнистые частицы микропластика. Однако исследования показывают, что перенос частиц в природе достигает повсеместного масштаба [313,314,317,321,322]. Исследование отдаленного горного водосборного бассейна во Франции показало наличие осажденных из воздуха частиц. Анализ проводился путем исследования сухого и влажного атмосферного осадения. В течение пяти месяцев эксперимента в испытуемых образцах были выявлены волокна до 750 мкм длиной и частицы не более 300 мкм. По относительным суточным подсчетам в водосборном бассейне осаждается 249 гранулированных фрагментов и 44 волокна на один квадратный сантиметр [323].

Высокие концентрации в помещениях могут быть объяснены наличием нескольких источников микропластика (предметы домашнего обихода и одежда из синтетических тканей) и различными механизмами, участвующими в их рассеивании, такими как скорость вентиляции, воздушный поток, перегородка комнаты и климатические условия [313,324].

Загрязнения микропластиком окружающей среды затрагивает не только вопросы экологии, но и непосредственно сохранности здоровья людей. На сегодняшний день с уверенностью можно сказать, что полимерные фрагменты поступают в организм человека через дыхание, употребление инфицированной продукции, питьевую воду и даже через непосредственный контакт пластика с кожей. Наибольшее количество наночастиц пластика поступает в организм через продукты питания и воду [288,291,300,308,325].

Американские ученые Ш. А. Мейсон, В. Г. Уэлч и Дж. Нератко протестировали 259 образцов бутилированной воды [326]. Образцы принадлежали одиннадцати разным брендам из девятнадцати разных мет в девяти странах. В 93% проб показали признаки загрязнения микропластиком. Средняя концентрация микропластика в обработанной воде составила 10,4 частиц размером более 100 мкм

на литр. Исследования морфологии загрязнения и ее природы показали 66% частиц и 34% волокон, половина которых являлась полимерами, 54% которых составил полипропилен. Для исследования частиц менее 100 мкм ученые использовали краситель Нильский Красный. Адсорбция наночастицами красителя дает возможность предположить их принадлежность к пластикам. Если учитывать все обнаруженные частицы (6,5-100 мкм) ученые заявляют, что в среднем концентрация загрязнения составляет 325 частиц микропластика на литр при диапазоне от 0 до более 10 000 частиц на литр. Вероятнее всего источником попадания микропластика в бутилированную воду является упаковка. [326] Анализ подземных вод Германии показал, что пробы, взятые на разных этапах поставок воды, демонстрируют наличие микропластика от 0 до 7 частиц в кубическом сантиметре [327]. Крайние значения соответствуют необработанной воде из источника и питьевой воде соответственно. Средняя концентрация микропластика составила 0,7 частиц на кубический сантиметр. Исследование показало наличие таких полимеров, как полиэтилен, полиамид, полиэстер, эпоксидная смола и поливинилхлорид. Размер частиц варьировался от 50 до 150 мкм. Наличие микропластика в пробах данного исследования вероятнее всего объясняется истиранием пластикового оборудования, применяемого для очистки воды либо их транспортировки из других источников [327].

На Рисунке 1.11 проиллюстрированы средние концентрации микропластика в водопроводной воде по всему миру. Аналитические данные всемирного фонда дикой природы демонстрируют, что в Ливане содержание микропластика в пробах водопроводной воды составляет около 98% с концентрацией в среднем 4,5 волокна на 500 мл. Ниже всего показатель у Европейского континента – 72%, где на 500 мл приходится около 1,9 волокна.

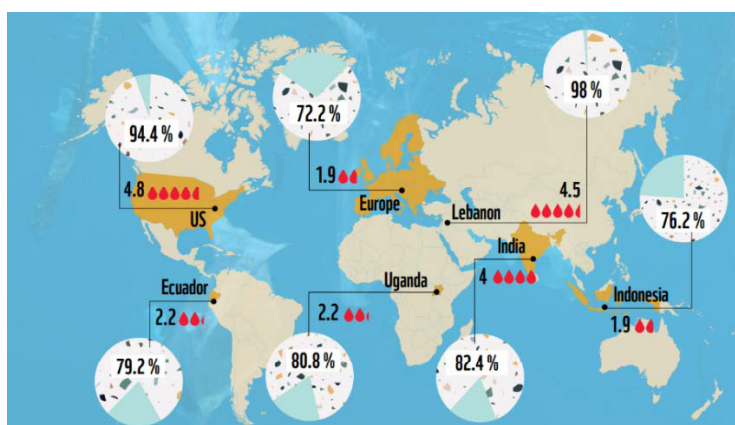


Рисунок 1.11 – Процентное содержание образцов в водопроводной воде по всему миру (круги) с учетом среднего количества волокон на 500 мл (красные капли)

Полимерные фрагменты накапливаются и распространяются по трофическому пути, в конечном итоге попадая в организм человека [328]. Наличие микропластика было обнаружено в мидиях, креветках, двустворчатых моллюсках и во многих видах промысловых рыб: атлантической треске, карпе, сельди, сардинах и др. Однако микропластик находится не только в живых организмах, потребляемых в пищу [320][329–331]. Сахар, соль, мед и пиво по данным исследований также содержат полимерные фрагменты [332–334]. Дать количественную оценку загрязнению микропластиком пищевых продуктов невозможно, так как масштаб исследований еще недостаточно большой, но учитывая данные исследований о содержании полимерных фрагментов в воде, почве и воздухе, можно предположить, что практически каждый продукт содержит в себе микрочастицы пластика.

Через кожный покров в организм человека поступает не так много микропластика, так как полимерные частицы обладают гидрофобностью. Однако проникновение возможно через волосяные фолликулы, выходы потовых желез и травмированные участки кожи [335]. В 2004 году было проведено исследование фолликулярных отверстий свиньи после нанесения на кожу животного флуоресцентных частиц полистирола размером 20 и 200 нм. Результаты анализа показали, что проникновение частиц происходит, однако дальнейшее движение в глубокие ткани кожи не наблюдалось [336]. Аналогичное исследование

подтвердило проникновение частиц полистирола диаметром 20-200 нм в поверхностные слои кожи примерно на 2-3 мкм [337]. Миграция полимерных фрагментов наиболее вероятна из косметических средств, использующих гранулы в качестве функциональных добавок. При тестировании скрабов для лица в состав которых входит полиэтиленовые шарики диаметром около 0,2 мм были обнаружены наночастицы в размерном диапазоне от 18 нм до 68 нм. Спектроскопический анализ доказал, что состав частиц соответствовал полиэтилену [338].

Проникновение полимерных частиц в организм из разных источников имеет отличие в большей степени в путях распространения, так как итог нахождения инородных фрагментов в системе функционирования человека несет либо нейтральный, либо негативных характер. При вдыхании пластиковых фрагментов есть вероятность их попадания на альвеолярную поверхность легких. Тканевый барьер этой поверхности имеет толщину менее 1 мкм [339] и не затрудняет проход наночастиц в кровеносную систему, которая разносит загрязнитель по всему телу [340,341]. Исследование альвеолярных эпителиальных клеток показало, что нанопластиковые частицы поглощаются ими, причем скорость поглощения зависит от размера фрагментов. Исследования [342,343] показали, что наночастицы полистирола могут вступать в про-воспалительные реакции и влиять на функционирование эпителиальных клеток и физиологических процессов. Проглатывание микропластика чревато его скоплением в пищеварительном тракте, что приводит к появлению пластического безоара (инородное образование в пищеварительном тракте) [344]. Статьи из различных источников демонстрируют его накапливание в пищеварительном тракте рыб, вероятно из-за плохого всасывания микропластика через пищеварительный тракт в ткани [345–347]. Также учеными было предположено, что острое пероральное воздействие положительно заряженных наночастиц полистирола может нарушить транспорт железа в кишечнике и его поглощение клетками [348].

По данным отчета Всемирной Организации Здравоохранения [349] проведенные исследования абсорбции показывают, что микропластики >150 мкм,

скорее всего, выводятся из организма. Ожидается, что поглощение более мелких частиц будет ограниченным, хотя поглощение и распределение очень мелких микропластичных частиц, включая наночастицы, могут быть выше. Токсикологические исследования на крысах и мышах показали некоторые последствия, включая воспаление печени. Тем не менее, эти несколько исследований имеют сомнительную надежность и актуальность, при этом сообщается о результатах при очень высоких концентрациях, которые не наблюдались бы в питьевой воде. Для оценки рисков для здоровья, связанных с химическими веществами, связанными с микропластиком, была проведена оценка пределов воздействия (отношение уровня его отсутствия наблюдаемых побочных эффектов к теоретической, прогнозируемой или предполагаемой дозе или концентрации, поступающей в организм человека [350]) для химических веществ, которые были обнаружены в микропластике, представляют токсикологическую опасность и имеют адекватные или приемлемые токсикологические характеристики. Загрязнение микропластиком воды, поступающей в быт человека, не несет особой озабоченности.

Однако на сегодняшний день можно быть уверенными, что, хотя бы одна частичка микропластика содержится в каждом человеке. Исследование [351] обнаружило микропластик в плаценте человека. Проанализированные образцы демонстрируют наличие пластика как со стороны плода, так и на материнской стороне, и на хориоамниотических мембранах (внешние мембраны плода). Размер выявленных частиц составил около 10 мкм, что соответствует размерам частиц, переносимых кровотоком.

Исследования загрязнения окружающего мира поставили вопрос о детальном анализе микропластика, сфер его распространения и влияния на живые организмы. Обнаружение наночастиц является непростой задачей из-за их малого размера и принадлежности химической природы к органическим веществам [352].

На сегодняшний день используется пять методов: окрашивание частиц (как правило, нильским красным) с последующим анализом флуоресцентной микроскопией; растровая электронная микроскопия с рентгеновским

энергодисперсионным спектральным анализом (РЭМ-ЭДА); инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) с преобразованием Фурье (FT-IR); рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния, КР-спектроскопия); пиролиз с последующей газовой хроматографией и масс-спектрометрией (ГХ/МС) [353–356].

Исследование при помощи метода окрашивания не способно дать количественных данных по типам полимеров. Также отсутствует химическая идентификация частиц, однако метод является самым быстрым простым и дешевым способом анализа. Он дает возможность получить морфологическую информацию и определить число частиц, однако данный способ анализа может дать ложноположительные результаты. РЭМ-ЭДА позволяет проводить анализ вплоть до нанометровых частиц и разделять органические и неорганические материалы, а также проводить элементный анализ. Недостатками этого метода являются дополнительная пробоподготовка, отсутствие химической идентификации и высокая стоимость.

Инфракрасная и рамановская спектроскопии дают более детальную картину. Использование ИК- дает морфологическую информацию, возможность определения состава и определения количества частиц, типов полимеров. Надежность и простота использования в сочетании с разумной стоимостью делает FT-IR-спектроскопию достаточно распространенным методом определения пластика. Неразрушающий анализ успешно используется для обнаружения микропластика в пробах воды и отложениях [357–360]. Определяемое химическое вещество поглощает инфракрасный свет, что дает набор диапазонов, так называемый спектр или «молекулярный отпечаток». По таким характеристикам как поглощение и его интенсивность определяют группы атомов и их концентрации [361]. Сочетание FT-IR-спектроскопии и микроскопии отлично подходит для определения частиц непосредственно на мембране фильтра и не требует длительной пробоподготовки [362]. Анализ микро-FT-IR-спектроскопии может быть выполнен как в режиме передачи (дает высококачественные спектры) [363,364], так и в режиме отражения (быстрый анализ толстых и непрозрачных

образцов) [364]. Возможности, предоставляемые режимами, прекрасно подходят для определения микропластика в образцах окружающей среды. Несмотря на значительные преимущества, методика не приспособлена для исследования крупных частиц в просвечивающем режиме, а фрагменты менее 10 мкм и вовсе не подвергаются анализу. На рисунке 1.12 изображены визуальные результаты анализа микропластика методом FTIR-спектроскопии.

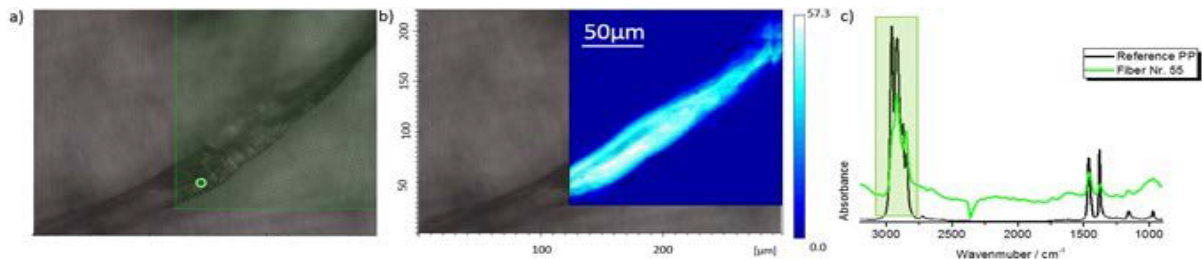


Рисунок 1.12 – Оптическое изображение полипропиленового волокна (а), химическое изображение, полученное методом FTIR (b) и спектр волокна (зеленая линия) в соответствии со спектрами полипропилена (черная линия)

Спектроскопия комбинационного рассеяния представляет собой бесконтактный, неразрушающий метод анализа. Его использование дает возможность получения морфологической информации, химического состава. Рамановская спектроскопия, в отличие от ИК, способна анализировать частицы размером до 1 мкм и менее и дает информацию о внутримолекулярных и межмолекулярных колебаниях. Также метод предполагает определение количества частиц и типов полимеров. Единственным недостатком является сложность с флуоресцирующими материалами. Рисунок 1.13, представленный ниже, демонстрирует спектр полипропиленовой микрочастицы, определяемой рамановской спектроскопией.

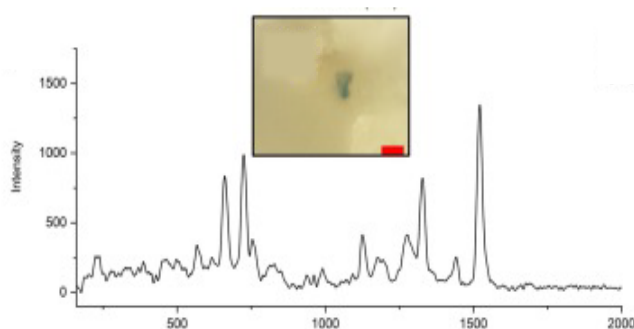


Рисунок 1.13 – Микроснимок и рамановский спектр частицы полипропилена

При использовании пиролиза с ГХ/МС возможен количественный анализ (масс частиц) и частичное определение химического состава, однако такой метод является разрушающим и не дает морфологической информации. Образец вводится в нагретую среду и разбивается на более мелкие стабильные фрагменты, известные как пиролизаты, для анализа. Затем пиролизаты разделяют хроматографически. Как только пиролизаты разделены, данные анализируются. Когда образец вводится в установку пиролиза, он мгновенно нагревается от температуры окружающей среды до желаемой температуры в инертной атмосфере. При использовании данного инструмента образец разрушается под воздействием высоких температур и провести повторное измерение представляется невозможным.

Для достоверной идентификации микропластика и подтверждения его химического состава его материала необходимо комбинировать представленные выше методы [365]. Новые подходы могут включать внедрение спектроскопии поглощения нано-FTIR и спектроскопии комбинационного рассеяния, а также комбинированной атомно-силовой микроскопии и инфракрасной спектроскопии (AFM-IR), которые демонстрируют возможности в области определения химических характеристик на наноуровне [366–368]. Комбинированный подход, использующий оптические и множественные методы химической характеристики, может устранить некоторые из методологических ограничений [369,370]. Применяются передовые методы картирования FTIR для разработки автоматизированных методов [371]. Такие методы будут иметь решающее значение для новых исследований микропластика (< 100 нм), которые все больше распространяются в окружающей среде, поскольку их использование увеличивается в тенденциях производства и по мере того, как макро- и микропластиковые отходы продолжают разлагаться [372].

Прогресс не всегда бережен к природе и человеческому здоровью. Обилие поступающих загрязнителей в окружающую среду влияет на здоровую жизнедеятельность растений, животных и людей. Грамотное обращение с отходами и экологическая грамотность населения нашей планеты позволят уменьшить давление на природу, однако не ликвидирует ее. Частицы

загрязнителей, такие как микропластики имеют множество источников, благодаря этому их количество в природе накапливается и способствует глобальному распространению. Частицы микропластика были обнаружены в водах Арктики и изолированных водоемах Франции, в офисах и жилых помещениях, в дорожной пыли и придорожной почве, даже в пище: морская продукция, мед, сахар, соль. Питьевая вода после прохождения очистительных систем также содержит небольшое количество микропластика. Современные исследования не способны составить полную картину распространения микропластика, однако даже по разрозненным данным понятно, что данная проблема требует немедленного включения. Контроль источников микропластика и очистка загрязненных территорий поспособствует решению проблемы загрязнения окружающей среды. Во многих странах были введены законодательные меры по регулированию количества микропластика. Например, в США использование микропластика в косметической продукции с 2017 года запрещено. Также государства ограничивают потребление одноразовых пластмасс, в основном соломинок и пластиковых пакетов [373]. Евросоюз использует комбинированный подход к проблеме. Просветительская деятельность, сокращение производства пластиковой упаковки за счет вторичного использования переработанных полимеров и различные законодательные меры регулирования грамотного обращения с отходами являются эффективными мерами по контролю пластикового загрязнения [374].

Развитие биоразлагаемых полимерных материалов способствует сокращению попадаемого в окружающую среду пластика, однако на сегодняшний день спектр предоставляемых биоразлагаемых материалов небольшой. Высокая стоимость таких полимеров значительно тормозит их повсеместное распространение, поэтому для полноценного перехода мирового производства на биоматериалы необходимы инвестиции и материальная поддержка правительства. Также немаловажный аспект борьбы с микропластиком – очищение океанских вод. Плавающие системы, захватывающие океанский мусор, применяются для очистки большого тихоокеанского мусорного пятна и по прогнозам исследователей могут

ликвидировать до половины пластика за 5 лет [365,366,373,374]. Формирование мер по уменьшению производства микропластика в окружающую среду и информативные методы анализа способствуют сдерживанию негативного влияния микропластиков, однако избавиться природу от загрязняющих полимерных фрагментов полностью до сих поря является проблемой, над решением которой работают ученые во всем мире.

1.5. Компостируемые пластики

Огромное количество пластиковых отходов выбрасывается на свалки, что в конечном итоге приводит к образованию парниковых газов и фильтрата. Такой метод обращения с отходами не приемлем в условиях современного мира. Методы компостирования и рециклинга более предпочтительны для решения экологических проблем [375]. При компостировании микроорганизмы при контакте с органической основой образуют CO_2 и почвогрунт (гумус) [376].

Компостируемым пластиком принято считать материал, который подвергается разложению при воздействии биологических объектов во время компостирования, при этом процесс обусловлен выделением образованием углекислого газа, воды, неорганических соединений и биомассы. Следует отметить тот факт что не все биоразлагаемые материалы подвергаются компостированию [377,378]. Таким образом, биоразлагаемый пластик является биоразлагаемым, тогда как биоразлагаемый пластик не всегда поддается компостированию [376]. В последние десятилетия были проведены ряд исследований по изучению возможности биodeградации полимеров различных условиях при компостировании полученные результаты представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Биodeградация пластиков в различных средах [376]

Наименование биопластика	Среда	Условия	Метод биоразлагаемости / способности к разложению	Способность к биоразложению (%)	Срок биоразлагаемости, дни	Ссылка
Полилактид (PLA)	Компост	Температура 58 °С	Выделение CO ₂	13	60	[379]
Полилактид (PLA)	Компост	Температура 58°С, pH-8.5, влажность 63%	Выделение CO ₂	84	58	[377]
Полилактид (PLA)	Компост	Температура 55 °С влажность 70%	Выделение CO ₂	70	28	[73]
Полилактид (PLA)	Компост	Аэробное хранение температура 58 °С, влажность 60%	Потеря массы	60	30	[380]
Полилактид (PLA)	Синтетический материалы содержащий компост	Аэробное хранение температура 58 °С	Потеря массы	63.6	90	[381]
Полилактид (PLA)	Синтетический материалы содержащий компост	Температура 58 °С	Потеря массы	100	28	[382]
Полилактид (PLA)	Почва/грунт	Влажность 30%	Потеря массы	10	98	[383]
Полилактид (PLA)	Инокулят с городской станции очистки сточных вод	Аэробное хранение 30 °С	Потеря массы	39	28	[384]
Полилактид (PLA) порошкообразный	Почва/грунт	Температура 25 °С, влажность 60%	Потеря массы	13.8	28	[385]
Полилактид/ полипропиленовые фибриллированные волокна/ крахмал (PLA/PFF/starch) в соотношении (80/5/15%)	Компост	Температура 58 °С	Выделение CO ₂	53	60	[379]
Полилактид/азотные удобрения (PLA/NPK) в соотношении (63.5/37.5%)	Почва/грунт	Температура 30 °С, влажность 80%	Потеря массы	37.4	56	[386]
Полилактид/азотные удобрения и волокна масляничной пальмы (PLA/NPK/EFB) в соотношении (25/37.5/37.5%)	Почва/грунт	Температура 30 °С, влажность 80%	Потеря массы	43	56	[386]
Полилактид/древесное волокно (PLA/Soft wood) в соотношении (70/30%)	Компост	Температура 58 °С влажность 60%	Потеря массы	40	30	[380]
Полилактид/ кукуруза (PLA/corn) в соотношении (90/10%)	Синтетический материалы содержащий компост	Температура 58 °С	Потеря массы	79.7	90	[381]
Полилактид и зизалевые волокна (PLA/sisal fiber (SF)) в соотношении (60/40%)	Почва/грунт	Влажность 30%	Потеря массы	>60	98	[383]
Полилактид/полигидроксидибутират (PLA/PHB) в соотношении (75/25%)	Синтетический материалы содержащий компост	Температура 58 °С	Потеря массы	100	35	[382]
Полигидроксидибутират (PHB)	Почва/грунт	–	Потеря массы	64.3	180	[387]
Полигидроксидибутират (PHB)	Микробная культура из почвы	–	Потеря массы	18	18	[388]
Полигидроксидибутират (PHB)	Почва/грунт	Реальные условия температуры и влажности	Потеря массы	98	300	[389]
Полигидроксидибутират (PHB)	Почва/грунт	Температура 35 °С	Потеря массы	35	60	[390]
Полигидроксидибутират (PHB)	Почва/грунт + компост в соотношении 90/10%	Температура 25 °С, влажность 65%	Выделение CO ₂	40–50	15	[391]
Полигидроксидибутират (PHB)	Почва/грунт	Температура 20 °С, влажность 60%	Выделение CO ₂	48.5	280	[392]
Полигидроксидибутират (PHB)	Компост	Температура 58 °С	Выделение CO ₂	79.9	110	[393]
Полигидроксидибутират (PHB)	Компост	Температура 55 °С, влажность 70%	Выделение CO ₂	80	28	[73]
Полигидроксидибутират (PHB)	Морская вода	Температура 25 °С	Биологическое разложение	80	14	[394]
Полигидроксидибутират (PHB)	Морская вода	Статическая инкубация при температуре 21°С	Потеря массы	99	49	[395]
Полигидроксидибутират (PHB)	Морская вода	Динамическая инкубация при температуре 12–22 °С, pH 7.9–8.1	Потеря массы	30	90	[395]
Плигидроксидибутиратвалерат (PHBV)	Морская вода	Статическая инкубация при температуре 21°С	Потеря массы	99	49	[395]
Плигидроксидибутиратвалерат (PHBV)	Морская вода	Динамическая инкубация при температуре 12–22 °С, pH 7.9–8.1	Потеря массы	30	90	[395]

Полигидроксибутират (PHB)	Речная вода	Условия обычного конденсирования при температуре 20°C	Потеря массы	43.5	42	[396]
Полигидроксибутират (PHB)	Осадок соленой воды	Температура 32 °С, pH = 7.06	Потеря массы	100	56	[396]
Полигидроксибутират (PHB)	Морская вода	Температуре 28.75 °С, pH = 7–7.5	Потеря массы	58	160	[397]
Полигидроксибутират / Бутират ацетата целлюлозы (PHB/CAB) в соотношении (50/50%)	Почва/грунт	–	Потеря массы	31.5	180	[387]
Полигидроксибутират/ Полигидроксибутиратвалерат (PHB/PHBV)	Микробная культура из почвы	–	Потеря массы	41	18	[388]
Полигидроксиалканат / рисовая шелуха PHA/RH в соотношении (60/40%)	Почва/грунт	Температура 35 °С	Потеря массы	Более 90	60	[390]
Биопластик изготовленный из отходов сельхоз продукции	Компост	Аэробное хранение, температура 58°C	Потеря массы	85	90	[387]
Биопластик на основе крахмала	Почва/грунт	Температура 20 °С, влажность 60%	Выделение CO ₂	14.2	110	[392]
Биопластик	Морская вода с осадком	Комнатная температура	Биологическое разложение	68.9	236	[398]
Биопластик на основе крахмала (60% крахмал + 40% смола)	Компост	Температура 23 °С, влажность 55%	Потеря массы	26.9	72	[399]
Ацетат целлюлозы из волокон льна	Смесь твердых бытовых отходов	–	Потеря массы	44	14	[400]
Ацетат целлюлозы из волокон хлопка	Смесь твердых бытовых отходов	–	Потеря массы	35	14	[400]
Губчатая ткань на целлюлозной основе	Синтетический материалы содержащий компост	Аэробное хранение, температура 58°C	Потеря массы	Более 80	154	[401]
Нейлон с биоразлагаемой основой	Морская вода	Температура 25 °С	Потеря массы и биологическая деградация	80/30	25/21	[394]
Нейлон с биоразлагаемой основой	Компостируемая земля	Температура 25 °С, влажность 80% ph = 7.5–7.6	Потеря массы	100	120	[402]
Полибутиленисукцинат (PBS)	Компост	Аэробное хранение, pH 7–8, температура 58–65 °С, влажность 50–55%	Выделение CO ₂	90	160	[403]
Полибутиленисукцинат (PBS) (пленки)	Почва/грунт	Температура 25 °С, влажность 60%	Потеря массы	1	28	[385]
Полибутиленисукцинат (PBS) (порошок)	Почва/грунт	Температура 25 °С, влажность 60%	Потеря массы	16.8	28	[385]
Полибутиленисукцинат/ соевая мука (PBS/soy meal) в соотношении (75/25%)	Компост	Аэробное хранение, pH 7–8, температура 58–65 °С, влажность 50–55%	Выделение CO ₂	90	100	[403]
Полибутиленисукцинат / мука из канолы (PBS/Canola meal) в соотношении (75/25%)	Компост	Аэробное хранение, pH 7–8, температура 58–65 °С, влажность 50–55%	Выделение CO ₂	90	100	[403]
Полибутиленисукцинат / кукурузная мука (PBS/Corn gluten meal) в соотношении (75/25%)	Компост	Аэробное хранение, pH 7–8, температура 58–65 °С, влажность 50–55%	Выделение CO ₂	90	100	[403]
Полибутиленисукцинат / трава (PBS/switch grass) в соотношении (75/25%)	Компост	Аэробное хранение, pH 7–8, температура 58–65 °С, влажность 50–55%	Выделение CO ₂	90	170	[403]
Полибутиленисукцинат / крахмал (PBS/Starch) (пленки)	Почва/грунт	Температура 25 °С, влажность 60%	Потеря массы	7	28	[385]
Полибутиленисукцинат / крахмал (PBS/Starch) (порошок)	Почва/грунт	Температура 25 °С, влажность 60%	Потеря массы	24.4	28	[385]
Поликапролактон (PCL)	Инокулят с городской станции очистки сточных вод	Аэробное хранение, температура 30°C	Потеря массы	7.6	28	[384]
Крахмал/ поликапролактон (Starch/PCL)	Инокулят с городской станции очистки сточных вод	Аэробное хранение, температура 30°C	Потеря массы	53	28	[384]
Поликапролактон (PCL)	Компост	Температура 55 °С	Выделение CO ₂	38	6	[404]

Анализ, представленный в таблице данных, показывает, что сроки биодegradации материалов зависят не только от их состава, но и от условий проведения эксперимента и среды. Различия в условиях домашнего и промышленного компостирования могут привести к значительной разнице в биодegradации биопластиков [376]. Изучение биодegradации биопластика PLA в условиях домашнего компостирования в течение 11 месяцев показало очень медленную биодegradацию. При проведении испытаний в промышленных условиях при более высоких регулируемых температурных режимах биодegradация протекает быстрее [405].

Немаловажную роль при компостировании играет микробиологический состав почвы и компоста. На скорость протекания могут влиять более 90 видов микроорганизмов: аэробы, анаэробы, фотосинтезирующие бактерии, археобактерии и низшие эукариоты. Данные группы микроорганизмов широко распространены в почвогрунте и компосте в различных регионах [406–410].

Так же стоит отметить, действие микроорганизмов на биопластики неодинаково и сильно зависит от условий окружающей среды [407,411].

В другом исследовании из разных сред был получен 31 изолят, способный расщеплять PES, PNB и PCL. Проведенные эксперименты показали, что использование излятов из почвы так же эффективно, как и применение чистого компоста [408,412].

Анализ почвенного грунта показал, что в зависимости от региона в нем содержится базовые 16 из 79 микроорганизмов которые способны разлагать все биопластики на основе PLA, PLC и PBS [413].

В таблице 1.3 представлен перечень микроорганизмов способных к биоразложению различных биополимеров, выделенных из компоста и грунта, например, *Stenotrophomonas*, *Penicillium*, *Thermomyces*, *Fusarium*, *Clonostachys*, *Verticillium*, *Lecanicillium*, *cladosporium*, *Mortierella* и *Doratomyces*, и *Streptomyces* [376].

Таблица 1.3 – Разлагающие биопластики микроорганизмы, выделенные из различных сред [376]

Название биопластика	Тип микроорганизмов	Название микроорганизмов	Среда	Ссылка
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Amycolatopsis sp.</i> , <i>Amycolatopsis thailandensis</i> , <i>Thermomactinomyces sp.</i> , <i>Laceyella sp.</i> , <i>Nonomuraea sp.</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Actinomadura keratinilytica</i> , <i>Micromonospora sp.</i> , <i>Streptomyces sp.</i> , <i>Bortetella petrii</i> , <i>Paenibacillus amylolyticus</i> , <i>Paenibacillus sp.</i>	Земля	[414] [415][416][417] [413]
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Amycolatopsis sp.</i>	Земля	[418]
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Saccharothrix sp.</i>	Земля	[418]
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Lentzea sp.</i>	Земля	[418]
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Kibdelosporangium sp.</i>	Земля	[418]
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Streptoalloteichus sp.</i>	Земля	[418]
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Burkholderia capacia</i>	Земля	[419]
Полилактид (PLA)	Грибы	<i>Thermomyces lanuginosus</i> , <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Mortierella sp.</i> , <i>Doratomyces microsporus</i>	Земля/компост	[420]
Полилактид (PLA)	Грибы	<i>Fennellomyces linderi</i> , <i>Fusarium solani</i> , <i>Purpureocillium sp.</i> , <i>Cladosporium sp.</i>	Земля	[413][420]
Полилактид (PLA)	Грибы	<i>Verticillium sp.</i> , <i>Lecanicillium saksenae</i> , <i>Cladosporium sp.</i>	Компост	[420]
Полилактид (PLA)	Грибы	<i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium verrucosum</i> , <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Aspergillus Sydowii</i> , <i>Paecilomyces lilacinus</i>	Компостируемая земля	[421]
Полилактид (PLA/крахмал)	Бактерии	<i>Laceyella sacchari</i>	Земля	[422]
Полилактид (PLA)	Бактерии	<i>Bacillus stearthermophilus</i>	Земля	[423]
Полилактид/азотные удобрения (PLA/NPK) биокомпозит	Грибы	<i>Trametes versicolor</i>	Земля	[386]
Полилактид кокосовое волокно (PLA/green cocconut fiber (GFC)) в соотношении 90%/10%	Бактерии	<i>Burkholderia capacia</i>	Земля	[419]
Полигидроксибутират (PHB)	Бактерии	<i>Streptomyces sp.</i> , <i>Burkholderia capacia</i> , <i>Bacillus sp.</i> , <i>Cupriavidus sp.</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>Nocardiopsis sp.</i>	Речной ил	[424][389]
Полигидроксибутират (PHB)	Бактерии	<i>Streptomyces bangladeshensis</i>	Земля	[258]
Полигидроксиалканат (PHA)	Бактерии	<i>Pseudomonas aerogusina</i> , <i>Bacillus subtilis</i>	Земля	[425]
Полигидроксиалканат (PHA)	Бактерии	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Leptothrix sp.</i> , <i>Variovorax sp.</i>	Речная вода	[396]
Полигидроксиалканат (PHA)	Бактерии	<i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Pseudomonas sp.</i>	Земля	[426][427]
Полигидроксиалканат (PHA)	Грибы	<i>Candida albicans</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>	Земля	[425]
Полигидроксибутират (PHB)	Бактерии	<i>Pseudomonas lemoignei</i>	Земля	[409]
Полигидроксибутират (PHB)	Грибы	<i>Aspergillus niger</i>	Земля	[409]
Полигидроксибутират (PHB)	Грибы	<i>Penicillium sp.</i> , <i>Aspergillus sp.</i>	Компост/земля	[410]
Полигидроксибутират (PHB)	Бактерии	<i>Enterobacter sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i> , <i>Gracilibacillus sp.</i>	Морская вода	[397]
Полигидроксибутират (PHB)	Грибы	<i>Penicillium sp.</i> , <i>Trichoderma pseudokoningii</i> , <i>Paecilomyces lilacinus</i> , <i>Cogronella Acremonium recifei sp.</i>	Земля	[389]
Плигидроксибутиратвалерат (PHBV)	Бактерии	<i>Actinomadura sp.</i>	Земля	[428]
Плигидроксибутиратвалерат (PHBV)	Бактерии	<i>Micrococcus sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i>	Активный ил	[429]
Крахмал	Грибы	<i>Aspergillus sp.</i>	Компост/ земля	[408]

Крахмал	Грибы	<i>Aspergillus niger</i>	Компост/ земля	[329]
Крахмал	Бактерии	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	Земля	[430]
Полилактид /крахмал (PLA/крахмал)	Бактерии	<i>Laceyella sacchari</i>	Земля	[422]
Нейлон (РА)	Бактерии	<i>Stenotrophomonas</i>	Компостируемая земля	[431]
Нейлон (РА)	Грибы	<i>Fusarium sp., Fusarium solani, Fusarium oxysporum, Clonostachys rosea</i>	Компостируемая земля	[431][402]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Amycolatopsis sp., Streptomyces sp., Streptomyces thermovioaceus, Paenibacillus sp.</i>	Земля	[413]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Streptomyces therrmonitrificans</i>	Компост	[404]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Streptomyces sp.</i>	Речной ил	[424]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Bacillus pumilus</i>	Свежая вода	[407]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Leptothrix sp.</i>	Земля /свежая вода	[432]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Pseudomonas sp., Tenacibaculum sp., Alcanivorax sp.</i>	Морская вода	[433]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Psychrobacter sp., Pseudomonas sp., Moritella sp., Shewanella sp.</i>	Морской грунт	[434]
Поликапролактон (PCL)	Бактерии	<i>Paenibacillus amylolyticus</i>	Земля	[414]
Поликапролактон (PCL)	Грибы	<i>Purpureocillium sp., Cladosporium sp.</i>	Земля	[413]
Полибутиленисукцинат (PBS)	Бактерии	<i>Amycolatopsis sp., Streptomyces sp., Paenibacillus sp., Paenibacillus amylolyticus</i>	Земля	[414][413]
Полибутиленисукцинат (PBS)	Грибы	<i>Purpureocillium sp., Cladosporium sp., Aspergillus fumigatus, Aspergillus niger, Fusarium solani</i>	Земля	[406][411]
Полибутиленисукцинат (PBS)	Грибы	<i>Aspergillus oryzae</i>	Земля	[413][435]
Полиэтиленисукцинат (PES)	Бактерии	<i>Streptomyces sp.</i>	Речной ил	[424]
Полиэтиленисукцинат (PES)	Бактерии	<i>Bacillus pumilus</i>	Свежая вода	[407]
Полиэтиленисукцинат (PES)	Бактерии	<i>Paenibacillus amylolyticus</i>	Земля	[414][407]
Полиэтиленисукцинат (PES)	Бактерии	<i>Leptothrix sp.</i>	Свежая вод/земля	[432]
Полиэтиленисукцинат (PES)	Грибы	<i>Aspergillus clavatus</i>	Земля	[436]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) (PBSA)	Бактерии	<i>Azospirillum brasilense</i>	Земля	[437]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) (PBSA)	Бактерии	<i>Paenibacillus amylolyticus, Pseudomonas aeruginosa, Burkholderia capacia, Bacillus pumilus</i>	Земля	[414][407][438]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) (PBSA)	Бактерии	<i>Leptothrix sp.</i>	Свежая вод/земля	[432]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) (PBSA)	Бактерии	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Почва с активным илом	[438]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) (PBSA)	Грибы	<i>Rhizopus Oryzae</i>	Почва с активным илом	[439]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) (PBSA)	Грибы	<i>Aspergillus oryzae</i>	Почва с активным илом	[435]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) и жом сахарного тростника (PBSA)/ SCB в соотношении 60%/40%	Грибы	<i>Rhizopus Oryzae</i>	Почва с активным илом	[439]
Поли-(бутиленисукцинаткоадипат) и рисовая шелуха (PBSA/Rice Husk (RH) в соотношении 60%/40%	Бактерии	<i>Azospirillum brasilense</i>	Почва с активным илом	[437]

Обоснование основных направлений исследований

Основная проблема использования синтетических материалов заключается в их длительном периоде разрушения после окончания жизненного цикла. Это наносит существенный вред окружающей среде.

Анализ отечественной и зарубежной литературы выявил существенный интерес отечественных и зарубежных ученых к вопросам биоразлагаемых материалов и создания синтетических материалов с ускоренной биodeградацией за счет внесения низкомолекулярных компонентов в полимерную матрицу.

Модификация таких полимеров может с одной стороны влиять на скорость разрушения материала после ее утилизации и придавать дополнительные функциональные свойства, потенциально влияющие на хранимоспособность молочной и пищевой продукции, а с другой может влиять на ухудшение прочностных характеристик модифицированных изделий и даже оказывать негативное влияние на организм человека.

В настоящее время существует значительное количество биоразлагаемых материалов которые могут применяться в качестве упаковочных материалов.

Однако следует отметить, что идеального решения в направлении упаковки продуктов питания на данный момент не существует. Пищевая продукция представляет собой сложные системы, требующие набора особых физико-химических, микробиологических, санитарно-химических и эксплуатационных характеристик и исходя из этого использование биополимеров может быть существенно ограничено [440–444]. Для молочной продукции эта проблема стоит еще более актуально, так как молоко – это живая сложносоставная система с различной кислотностью и комплексом биохимических свойств, которые в процессе хранения могут оказывать

негативное влияние на сохранность продукта в биоразлагаемых композициях [224].

Результаты обзора экологических аспектов использования полимерных материалов, подходов к их утилизации и рециклингу позволили акцентировать внимание на существующей проблеме образования микропластика в окружающей среде и биообъектах. Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является использование в качестве альтернативы традиционным синтетическим полимерам, биоразлагаемых материалов, которые при правильной утилизации разрушаются без образования микро и нанопластика.

На основании проведенного литературного поиска в качестве перспективных биоразлагаемых материалов были выбраны синтезируемые из растительного сырья полилактид и полиадипатерефталат, а в качестве модифицирующих органических и неорганических компонентов, потенциально влияющих на скорость биodeградации: Бетулин (экстракт коры березы), и карбонат кальция (CaCO_3).

Проведенный анализ опубликованных работ отечественных и зарубежных исследователей позволили сформулировать цель диссертационной работы: теоретическая и практическая реализация технологии модифицирования синтетических и биоразлагаемых полимерных материалов для молочной промышленности.

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей главе рассмотрена организация проведения теоретических и экспериментальных работ, описаны объекты и основные методы исследований.

2.1. Методология выполнения работы

Теоретические и экспериментальные исследования были выполнены в соответствии с поставленными задачами в лаборатории технологий упаковки Федерального государственного автономного научного учреждения Всероссийского научно-исследовательского института молочной промышленности в рамках государственного задания: 0587-2014-0012 по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020гг по направлению «Научные основы управления биохимическими и технологическими процессами хранения продовольственного сырья и пищевых продуктов с целью сокращения потерь, стабилизации качества и повышения хранимоспособности продукции»; 0587-2019-0023 «Совершенствование технологии модифицирования синтетических упаковочных объектов различного состава комплексом функциональных свойств природного происхождения»; 0577-2019-0002 «Провести теоретический анализ и разработать с учетом экологических факторов и ресурсосбережения биотехнологии и материалы для выпуска продукции на предприятиях молочной отрасли»; FNSS-2022-0005 «Развитие научных принципов глубокой переработки и обеспечения длительного хранения молочного сырья и продукции с применением малоотходных ресурсосберегающих технологий».

Общая схема проведения исследований представлена на Рисунке 2.1. В рамках **Теоретического** блока проводили анализ отечественной и зарубежной

литературы по исследуемой тематике, а также была сформулирована цель и поставлены задачи собственных исследований.

Экспериментальный блок состоял из нескольких этапов. *Первый* этап включал в себя разработку рациональных композиций упаковочных материалов с ускоренной деградацией на основе синтетических высокомолекулярных компонентов на базе полиэтилена и низкомолекулярных органических и неорганических соединений. Были изучены физико-механические (разрушающее напряжение при разрыве МПА, относительное удлинение при разрыве %, прочность сварных соединений), микробиологические характеристики полученных материалов, а также проведена оценка изменения структуры поверхности модифицированных материалов с применением оптических и рентгеноструктурных методов анализа.

На *втором* этапе проводили разработку методологии создания модифицированных биоразлагаемых пленок на основе PLA и PBAT обладающих ускоренной деградацией включающую в себя: изучение органолептических, физико-механических и эксплуатационных характеристик биоразлагаемых пленок на основе биоразлагаемой матрицы и оценка ее биodeградируемости; создание модифицированного пленочного материала для направленной интенсификации процесса биodeградации; изучение динамики изменения органолептических, физико-механических и эксплуатационных характеристик, модифицированных биоразлагаемых пленок на основе биоразлагаемой матрицы; изучение особенностей изменения структуры разработанных модифицированных биоразлагаемых пленок в динамике деградации; исследование влияния УФ- облучения на динамику изменения прочностных свойств и структуры образцов на основе биоразлагаемой матрицы; исследование динамики образования микропластиков в образцах на основе биоразлагаемой матрицы.



Рисунок 2.1 – Схема проведения исследований

На *третьем* этапе была проведена оценка комплексной интегральной санитарно-химической безопасности опытных образцов модифицированных и биоразлагаемых пленок с ускоренной деградацией в различные модельные среды. Были проведены исследования по миграции летучих органических соединений, формальдегида и бромлирующих веществ из разработанных материалов в том числе при компостировании.

Практический блок исследований связан с разработкой технологий, предложен универсальный алгоритм технологических процессов; разработкой документов по стандартизации.

Проведено ранжирование физико-механических, органолептических и санитарно-химических показателей синтетических и биоразлагаемых материалов, изменяющихся при компостировании.

С применением метода интерполяций разработана прогностическая модель деградируемости пленочной упаковки, а также проведена сопоставимость полученных расчетных и экспериментальных значений.

2.2. Объекты исследований

В качестве объектов исследований были выбраны следующие материалы и модификаторы:

- Бетулин (Экстракт коры березы - ЭКБ) по ТУ 9197-034-58059245-08
- Полимерная пленка на основе полиэтилена марки 15803-020 по ГОСТ 16337-2022
- Полимерная пленка на основе полиэтилена модифицированная CaCO_3 с концентрацией 50,0% по СТО 00419785-077-2024
- Полимерная пленка на основе полиэтилена модифицированная CaCO_3 с концентрацией 70,0% по СТО 00419785-077-2024
- Контейнеры из полиэтилена ГОСТ 33756-2016

- Контейнеры из полиэтилена модифицированные антимикробной добавкой на основе бетулина 0,5%масс по СТО 00419785-032-2017
- Контейнеры из полиэтилена модифицированные антимикробной добавкой на основе бетулина 1,0%масс по СТО 00419785-032-2017
- Контейнеры из многослойного полиэтилена модифицированные антимикробной добавкой на основе бетулина 0,5%масс по СТО 00419785-041-2019
- Контейнеры из многослойного полиэтилена модифицированные антимикробной добавкой на основе бетулина 1,0%масс по СТО 00419785-041-2019
- Бутылки из полиэтилена модифицированные антимикробной добавкой на основе бетулина 0,5%масс по ТУ 2245-15-00419785-2015
- Бутылки из полиэтилена модифицированные антимикробной добавкой на основе бетулина 1,0%масс по ТУ 2245-15-00419785-2015
- Биоразлагаемые пленки на основе полилактида полибутиленаддипаттерефталата и крахмала по ТУ 22.21.30-089-00419785-2022
- Биоразлагаемые пленки на основе полилактида и полибутиленаддипаттерефталата по ТУ 22.21.30-087-00419785-2022
- Культуры микроорганизмов – бактерии группы кишечных палочек (БГКП), дрожжи, плесневые грибы.
- Сметана массовой долей жира 20% по ГОСТ 31452-2012
- Творог обезжиренный по ГОСТ 31453-2013
- Творог массовой долей жира 9,0% по ГОСТ 31453-2013
- Масса творожная массовой долей жира 18,0%
- Пищевые модельные продукты на основе творога обезжиренного, творога 9,0% и массы творожной 18,0%.

- Сливки высокожирные массовой долей жира 30,0% по ГОСТ 31451-2013
- Жировой продукт массовой долей жира 60,0%

2.3. Методы исследований

Исследования в рамках данной работы состоят из следующих экспериментальных и практических блоков: выпуск образцов полимерных синтетических и биоразлагаемых материалов, проведение физико-механических исследований, проведение органолептических исследований, проведение санитарно-химических исследований, проведение микробиологических исследований, проведение микроструктурных исследований, исследования хранимоспособности молочной продукции в опытных образцах разработанных упаковочных материалов.

Выпуск опытных образцов.

Однослойные, многослойные контейнеры из полиэтилена и выдувные бутылки из полиэтилена, модифицированного органическими компонентами на основе бетулина в концентрации от 0,5 и 1,0% проводили на технологическом оборудовании на предприятиях ООО «ЮМТ-Индастри», ООО «Бластор» и ООО «Эра Водолея» (Москва и Московская область).

Пленочные материалы на основе полиэтилена, в том числе модифицированные бетулином, карбонатом кальция изготавливали на лабораторном экструдере модели SJ-28 из полиэтилена высокого давления марки 15803-020 по ГОСТ 16337-2022 высшего сорта. Показатель текучести расплава ПТР (г/10 мин) 0,917 - 0,921 (изготовитель ООО «СИБУР»).

Биоразлагаемые пленки на основе смеси PLA и PBAT, в том числе модифицированные крахмалом и бетулином, также изготавливали на лабораторном экструдере с раздувом рукава. Температура переработки составляет 140 - 165°C с варьированием по зонам экструдера. Толщина полученных биоразлагаемых пленок составляла 20 мкм и 45 мкм.

Внешний вид экструзионной линии и ее технические характеристики представлены на Рисунке 2.2.

При производстве образцов пленки температура экструзии по зонам составила: (145-150-153-157) °С.

Технологический процесс производства модифицированных пленок на основе полиэтилена, а также биоразлагаемых пленок на основе PLA и PBAT не отличаются от традиционно применяемых режимов экструзионно-выдувного формования.



Технические характеристики

Диаметр шнека	28 мм
Максимальная ширина рукава	200 мм
Диаметр дорна (фильеры)	40 мм
Толщина пленки	0,010-0,050
Отношение длины к диаметру	34:1
Зоны температурного контроля	4

Рисунок 2.2 – Внешний вид и технические характеристики лабораторного экструдера SJ-28

Физико-механические испытания

В качестве исследуемых физико-механических показателей для опытных образцов разработанной полимерной упаковки были выбраны: разрушающее напряжение при разрыве, МПа; относительное удлинение при разрыве, %; прочность при сжатии МПа; прочность сварных швов, МПа; краевой угол смачивания, град; коэффициент трения; толщина, мкм; масса, г и др.

Определение прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве, и прочности сварных соединений проводили по ГОСТ 14236-81 и ГОСТ 12302-2013 на универсальной испытательной машине Shimadzu EZ-LX (с максимальной мощностью установленного детектора силы 2 кН, длиной хода траверсы 920 мм) с использованием профессионального программного обеспечения «TRAPEZIUM X». Для увеличения массива экспериментальных данных проводили испытания с увеличенной повторностью испытаний (20 повторных испытаний каждого образца в продольном и поперечном направлениях).

Сварные швы формировали термоконтakтным методом с использованием ручного сварщика пленки CAS CNT-400 OZ0CZ7204GCI0501. Данное оборудование предназначено для пленок толщиной до 500мкм и позволяет регулировать температуру сварки за счет пяти предустановленных режимов.

Для определения *краевого угла смачивания* был применен метод растекающейся капли, который рассчитывается как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости и поверхности твердого тела. Метод относится к статическим способам определения краевого угла смачивания, при полном смачивании поверхности угол равен 0 градусов, а при полном несмачивании 180 градусов соответственно, и является основным при определении гидрофобности или гидрофильности поверхности материала. В качестве жидкости, смачивающей поверхность, использовали

дистиллированную воду. Измерение краевого угла смачивания проводили с применением системы KRUSS серии DSA25S с применением пакета программного обеспечения. (Рисунок 2.3).

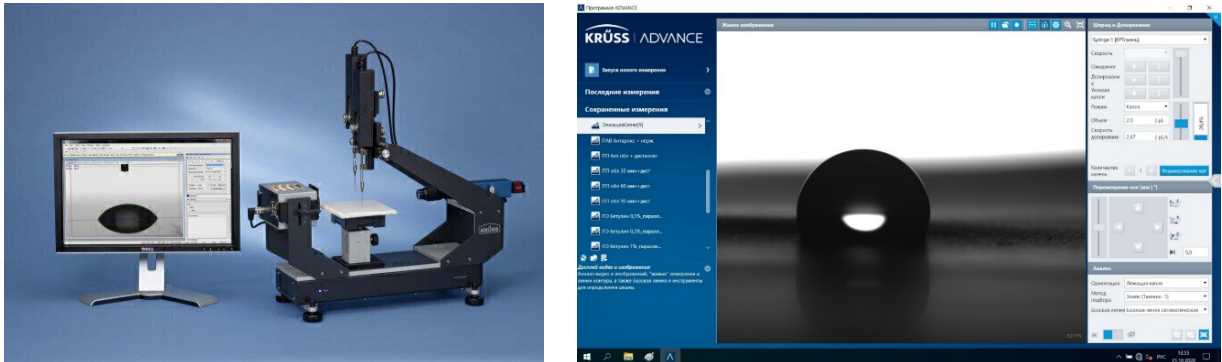


Рисунок 2.3 – Внешний вид оборудования для определения краевого угла смачивания и пример окна программы интерфейса

Оценку изменения краевого угла смачивания проводили в соответствии с ГОСТ 10354-82 «Пленка полиэтиленовая». Образцы размером 60x120 мм вырезали в размере 3 единиц. Результатом испытания считалось среднее арифметическое трех измерений.



Рисунок 2.4 – Оборудование для определения коэффициента трения статического

Образцы кондиционировали при условиях 23 ± 2 °C, влажность не более 85%. В ходе работы применяли оборудование для определения коэффициента

трения статического представленным на Рисунке 2.4. Образцы закрепляли таким образом, чтобы материал плотно прилегал к поверхности опорной плиты, после начала движения испытательного бруска фиксировали тангенс угла наклона для каждого испытаний.

Определение *массы* полимерных пленок проводили по весовому методу с применением весов неавтоматического действия GH-252 (аналитических), A&D, Япония. Предварительно образцы кондиционировали в термошкафу.

Измерения *толщины* пленочных материалов проводили по ГОСТ 17035-86, с применением электронного микрометра МКЦ-25 т. м. «Калиброн» с цифровым отсчетным устройством.

Органолептическая оценка

Оценка запаха, привкуса, цвета, мутности и осадка дистиллированной воды после контакта с полимерной упаковкой позволяет довольно быстро получить объективную картину о возможности использования материалов для контакта с пищевыми продуктами. Органолептическую оценку исследованных образцов высоконаполненных минеральными компонентами пленок проводили в соответствии с требованиями инструкции Министерства здравоохранения МИ 880-71.

В основу метода положен метод закрытой дегустации, а также современные способы анализа полученных данных, которые позволяют получить быстрые и объективные результаты. Оценка полученных данных проводится по интенсивности запаха водных вытяжек, представленных в Таблице 2.1.

Для оценки запаха, привкуса, цвета, мути и прозрачности модельной среды, в которых в течении 10 суток выдерживали опытные образцы полимерных высоконаполненных пленок использовали дистиллированную воду. Органолептическую оценку водных вытяжек осуществляли при 20, 40 и 60 °С.

Если органолептические показатели превышают 1 балл, то исследуемый образец признается непригодным для использования в пищевой промышленности без дальнейших исследований. В случае отсутствия органолептических изменений проводят химическое исследование вытяжки.

Таблица 2.1 – Интенсивность запаха и привкуса водных вытяжек из полимерных материалов

Характеристика показателей	Интенсивность запаха, привкуса, балл	Проявление запаха и привкуса
1	2	3
Никакого запаха и привкуса	0	Отсутствие ощутимого запаха и привкуса
Очень слабый	1	Запах, привкус, обычно не замечаемые, но обнаруживаемые опытным дегустатором,
Слабый	2	Запах, привкус, обнаруживаемый неопытным дегустатором, если обратить на это его внимание
Заметный	3	Запах, привкус легко замечаемые, могут вызвать неодобрительные ощущения
Отчетливый	4	Запах, привкус, легко обращающие на себя внимание и вызывающие отрицательное ощущение
Очень сильный	5	Запах, привкус настолько сильные, что вызывают неприятные ощущения

Санитарно-химические исследования

Молочные и пищевые продукты представляют собой сложные системы, в которых трудно, а порой и невозможно установить степень миграции летучих органических соединений из упаковки. Для получения объективной картины испытания по санитарно-химическим показателям проводят с использованием различных сред, максимально приближенных по своему составу к упаковываемым продуктам. Такие среды называют модельными и в соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 005/2011 для каждой группы пищевой продукции они индивидуальны.

С пищевым продуктом контактируют внутренние поверхностные слои полимерного материала упаковки, которые и определяют ее безопасность. В

полимерную упаковку могут попадать тяжелые металлы с различными добавками, такими как стабилизаторы, активаторы, наполнители, ингибиторы, инициаторы полимеризации, при контакте с технологическим оборудованием, а также из загрязненных компонентов и реактивов. При проведении санитарно-химическим исследований и их интерпретации имеет место фактор неопределенности, поскольку многие факторы и условия миграции не известны либо не контролируются, не учитываются, хотя играют большую роль.

Исследования проводили на пяти модельных средах: раствор молочной кислоты 3,0%; раствор молочной кислоты 0,3%, раствор лимонной кислоты 2,0%, раствор уксусной кислоты 2,0% и дистиллированная вода. Исследования проводились в соответствии с МУК 4.1.3166-14, МУК 4.1.3167-14, МУК 4.1.3168-14, 4.1.3169-14, 4.1.3170-14, ГОСТ 34174-2017 и 34175-2017 с применением газового хроматографа Кристаллюкс 4000М с программным комплексом Netchom 2.1. Образцы для проведения исследования находились на экспозиции в течение 10 суток, с последующим концентрированием паровой фазы в дозаторе равновесного пара ДРП-10. Объем анализируемой пробы 8 мл.

Метод определения *формальдегида* основан на его реакции с хромотроповой кислотой РД 52.54.492-2006 «Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетил ацетоном».

Проведение испытания: 200 мл вытяжки помещают в систему для отгона и перегоняют 25 мл пробы. Затем в колбу с отгоном добавляется 3 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора (рН буфера от 5,9 до 6,2) и 1 мл 5,0% раствора ацетилацетона. Колбу помещают в водяную баню на 30 минут при температуре $40 \pm 3^\circ\text{C}$. При охлаждении пробирки перемешивают ее

содержимое и определяют оптическую плотность полученной пробы и по калибровочному графику определяют концентрацию формальдегида в пробе.

Определение бромлирующихся веществ

С помощью определения бромлирующихся веществ можно получить представление о миграции из изделия из полимерного материала в модельную среду, контактирующую с ним, фенола, непредельных соединений и других веществ, присоединяющих бром, т. е. о суммарном количестве органических веществ, реагирующих с бромом.

Проведение испытания: в коническую колбу с притертой пробкой помещают 50 мл вытяжки, 25 мл 0,05 н. раствора бромидброматной смеси, 10 мл H_2SO_4 . Содержимое перемешивают и помещают в темное место на 30 минут. В колбу добавляют 10 мл 10% раствора KI. Через 5 минут титруют выделившийся йод 0,005 н. раствором тиосульфата натрия до слабожелтого цвета. Добавляют 2 мл 0,5% раствора крахмала (раствор переходит в фиолетовый цвет) и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Содержание бромлирующихся веществ рассчитывается следующим образом:

$$x = 399,6 \cdot \frac{a-b}{50} \quad (2.1)$$

где a - объем раствора тиосульфата натрия, использованного на титрование контрольного опыта, мл;

b - объем раствора тиосульфата натрия, использованного на титрование исследуемого материала, мл;

Оценку содержания металлов в модельных средах проводили с методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Spectr AA-220 (Австралия, Varian Optical Spectroscopy Instruments) и спектрометра эмиссионного с индуктивно-

связанной плазмой 5110 ICP-OES, (Малайзия, Agilent Technologies Bayan Lepas Free,).

Определение *миграции модифицирующей добавки* дигидрокверцетина проводили с использованием следующего лабораторного оборудования: хроматограф жидкостной Gilson, оснащенный спектрофотометрическим детектором; колонка ReproSil Pur ODS- 3,5 мкм 150*4,6; элюент ацетонитрил; вода; ортофосфорная кислота (22:78:0,5), скорость потока 1 мл/мин. Исходя из физических свойств дигидрокверцетина в качестве модельных сред для проведения исследований был выбран этиловый спирт. Вытяжки для проведения исследований готовили следующим образом: образец полимерной термоформованной тары разрезали на 4 части и заливали 250 мл 96% раствора этилового спирта и выдерживали 10 суток. После экспозиции с использованием ротационного испарителя ИКА RV проводили концентрирование вытяжки в 10 раз.

Оценку *структуры* поверхности разработанных опытных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) который представляет собой метод, создающий изображения образца путем сканирования его поверхности, точно сфокусированным лучом электронов. Элементный анализ проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) — аналитический метод элементного анализа твёрдого тела, основанный на анализе энергии излучения его рентгеновского спектра, вариант рентгеноспектрального анализа. Анализ энергетического спектра такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца. Анализ структурных исследований проводили на растровом электронном микроскопе Vega 3 (Tescan, Чехия) и детекторе для МРСА с дисперсией по энергии – X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Перед исследованием образцы были покрыты платиной толщиной ~ 20 нм. Спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Симекс ФТ-801 с алмазным кристаллом

в режиме НПВО (Нарушенное полное внутреннее отражение), каждый спектр набирался из 32 сканирований. Раман-спектры снимались на Раман-микроскопе Thermo DXR с зеленым (532 нм) лазером.

Микроскопические исследования проводились с использованием микроскопа Olympus BX50 с объективом Ach 20x/0,40 Phz/ (разрешающая способность 0,84 мкм) и ИК-Фурье микроскопа Bruker LUMOS (Германия). Микроскоп не требует подключения к ИК-Фурье спектрометру благодаря наличию интерферометра и источника ИК-излучения, встроенных в корпус микроскопа. LUMOS оснащен объективом с 8-ми кратным оптическим увеличением и высоким значением числовой апертуры для инфракрасного излучения – 0,6. В объектив встроен полностью автоматизированный кристалл для проведения измерений в режиме НПВО с различной возможной степенью прижима к поверхности образца. Датчик степени прижима находится непосредственно в объективе под НПВО кристаллом, что позволяет исследовать образцы с неоднородной по высоте поверхностью.

Для визуализации антимикробной добавки в массе полимера использовано следующее аналитическое оборудование: микроскоп стереоскопический для проходящего света Stemi 200 - Carl Zeiss, Germany, микроскоп для проходящего света Axio Imager. A1., Carl Zeiss, Germany, криомикротом Microm HM 525.

Микробиологические исследования

Для изучения антибактериальной чистоты полимерных плёнок и контейнеров, модифицированных бетулином в различных концентрациях нами была предложена методика принудительной контаминации поверхности полученных пленочных материалов. Необходимость такого методического подхода обусловлена тем, что определение микробной обсемененности упаковочных объектов осуществляют методом смывов бактерий с поверхностей. Для оценки антимикробной активности поверхности

разработанных образцов были выбраны следующие наиболее показательные микроорганизмы поверхностной порчи: *Escherichia coli*, БГКП, дрожжи и плесневые грибы.

После нанесения суспензии с микроорганизмами на поверхность исследуемых образцов и выдержки в течение 2 часов производили посев на соответствующие микробиологические группы с определением их остаточного содержания на поверхности, выраженном в виде десятичного логарифма.

Бактерицидную эффективность - уровень снижения микробной обсемененности поверхности, выраженный в % как отношение числа погибших микроорганизмов к их начальному числу, определяли по формуле:

$$J_{\text{бк}} = \left(1 - \frac{N_{\text{o}}}{N_{\text{к}}}\right) \cdot 100\% \quad (2.2.)$$

где $N_{\text{к}}$ – количество микроорганизмов на поверхности контрольной тары после выдержки, КОЕ/см³;

N_{o} - количество микроорганизмов на поверхности модифицированной термоформованной тары после выдержки, КОЕ/см³.

Оценка биодegradуемости

Изучение изменения скорости деградации испытанных пленочных материалов проводили в лабораторных условиях без применения промышленного компостирования (Рисунок 2.5). Температурные условия эксперимента составляли 20±2°С, влажность 65-80%. При вышеуказанных режимах была проведена закладка в компост, состоящий из классического грунта и ускорителя компостообразования в состав которого входят не менее 30%: пшеничные отруби, натрий двууглекислый; 5% почвенные микроорганизмы.



Рисунок 2.5 – Опытные образцы биоразлагаемой пленки, помещённые в КОМПОСТ

В зависимости от объектов исследований время экспозиции в компосте составляло от 4 до 12 месяцев.

Для моделирования условий компостирования использовали почвенную смесь следующего состава: азот – не менее 230 мг/л; фосфор - не менее 300 мг/л; калий – не менее 350 мг/л.

Оценка микрофлоры ускорителя компостообразования проводилась с применением метода ПЦР диагностики с идентификацией видовых групп микроорганизмов.

С появлением современных методов молекулярной биологии и развитием биоинформатики, таких как полимеразная цепная реакция и секвенирование, стала возможна достоверная идентификация микроорганизмов, даже не выделяемых в чистые культуры. Одним из удобных генетических маркеров для идентификации микроорганизмов является ген рибосомальной 16S РНК, присутствующий в геномах всех известных на сегодняшний день бактерий и архей.

Суммарную ДНК из навесок «ускорителя компостирования» массой 200 мг выделяли 8-ми кратной повторности с использованием коммерчески доступного набора для выделения ДНК из образцов почв «МетаГен/MetaGen» (ООО «НПФ Синтол», Россия) согласно рекомендациям производителя.

Образцы выделенной ДНК использовали для постановки ПЦР с применением реакционной смеси 5x ScreenMix (ЗАО «Евроген», Россия) и стандартных праймеров для амплификации фрагментов бактериальной 16S рРНК V4 5'- AYTGGGYDTAAAGNG-3' и V5 5'- CCGTCAATTYYTTTRAGTTT-3'. Объем реакционной смеси составлял 25 мкл. ПЦР проводили на приборе MiniAmp («ThermoFisher Scientific», США) по следующей программе: начальная денатурация, первичная денатурация 94°C в течение 10 минут; 35 циклов следующего вида: денатурация при 94°C в течение 1 минуты; отжиг праймеров в течение 1 минуты при температуре 52°C; элонгация цепей при 72°C в течение 1 минуты; финальная элонгация цепей в течение 10 минут при 72°C.

Электрофорез для визуализации и учёта результатов ПЦР проводили в 2% агарозном геле (VWR International LLC, США) при напряжении электрического поля 7 В/см геля. В качестве стандартных маркеров длин ДНК были использован «100+ bp DNA Ladder» (ООО «НПФ Синтол», Россия). Для детекции амплифицированных фрагментов гели были приготовлены с добавлением раствора бромистого этидия. Документирование осуществляли с использованием системы гель-документирования «Vilber E-Box-CX5.TS» (Vilber, Франция) на трансиллюминаторе «Vilber Super-Bright» (Vilber, Франция) с длиной волны 312 нм.

Экспериментальный стенд для проведения искусственного состаривания полимерных материалов

Из литературных источников известно, что при воздействии на полимерные упаковочные материалы УФ-излучения при определённых

длинах волн и интенсивности воздействия могут инициироваться процессы фотодеструкции или фотоокислительной деструкции [244,259,260,266,445,446].

Основная реакция фотодеструкции – это разрыв макромолекул. Механизм этого процесса определяется в основном строением главной цепи макромолекулы, а также присутствием в составе полимера посторонних компонентов различной природы. Скорость протекания процесса фотодеструкции зависит не только от состава и свойств полимерного материала, но и от длины волны при которой проводится облучение. При длине волны ниже 270 нм процессы фото(окислительной)деструкции протекают более интенсивно [110,245,249,262,264], что приводит к сравнительно быстрому ухудшению физико-механических свойств: разрушающее напряжение при разрыве, относительное удлинение при разрыве резко падают, материал становится хрупким и т.д. [126,244,259]. При этом следует отметить, что интенсивность взаимодействия кислорода с полимером прямо пропорциональна интенсивности облучения и температуре [244,245,262,264,447,448]. Из литературных источников известно, что характер воздействия УФ- излучения на полимерные материалы класса полиолефинов неодинаковый [244,245,262,264,448,449]. Так, например, по стойкости к УФ- излучению полимерные материалы класса полиолефинов располагаются в следующей последовательности: полипропилен/полиэтилен низкого давления/сополимер этилена и пропилена / полиэтилен высокого давления [449]. Следует также отметить, что разветвленная полимерная структура материала влияет на скорость протекания процесса фотодеструкции. Кроме этого, введение органических и неорганических компонентов в полимерные материалы также может оказывать влияние на стойкость материала к воздействию ультрафиолета [447,448,450,451].

В рамках настоящей работы интерес представлялся в проведении сравнительных исследований динамики изменений свойств синтетических и биоразлагаемых материалов. Для этого был использован экспериментальный стенд, позволяющий искусственно состарить поверхность полимерных пленок, запустив процессы фотоокислительной деструкции [252,447,448,453]. Стенд состоит из блока питания, пульта управления и источника УФ-излучения (бактерицидная лампа TUV 15W/G 15 T8 LONG LIFE фирмы Philips.), с возможностью регулирования расстояния между источником излучения и поверхностью облучаемого материала. Внешний вид экспериментального стенда представлен на Рисунке 2.6.

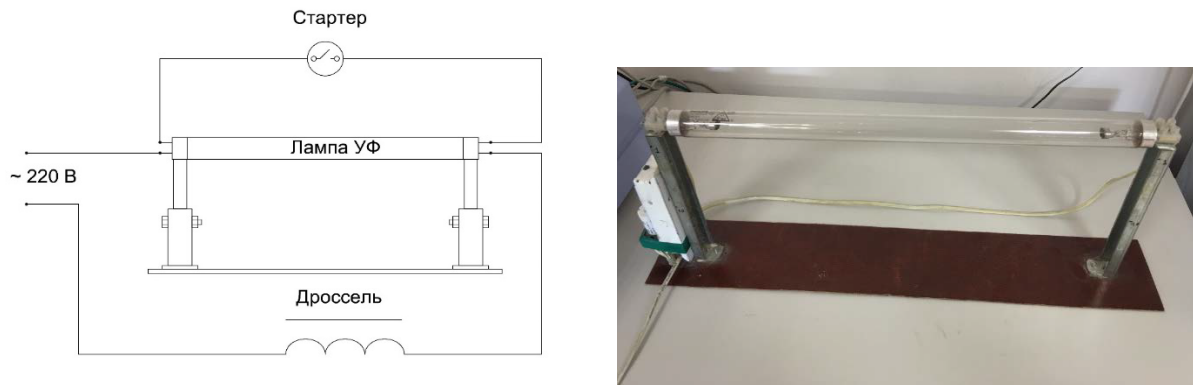


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема и внешний вид экспериментального стенда для искусственного состаривания полимерных материалов

Опытные образцы пленок на основе LDPE, PLA/PBAT, PLA/PBAT с крахмалом и LDPE модифицированной CaCO_3 подвергали облучению в течение 20 суток. Через каждые 5 суток облучения проводили измерение физико-механических показателей образцов и после окончания эксперимента были проведены структурные исследования поверхности полимеров с применением методов ИК спектроскопии (МНПВО и Рамановской) и сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Оценку влияния разработанных опытных образцов упаковочных материалов на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов

проводили в лабораторных условиях. В отобранные образцы термоформованной упаковки и полимерных пленок в стерильных условиях были упакованы образцы творога, творожных продуктов и сметаны и хранились в условиях бытового холодильника при температуре $4\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Выбор продуктов обусловлен особенностью модифицирующих компонентов. Так, например, модифицирующая добавка бетулин по своим физико-химическим свойствам не растворима в воде, однако частично растворима в жировой фазе. Кроме того, молочные и пищевые продукты имеют сложный состав, поэтому, представляло интерес провести исследования по изучению возможного влияния пищевых продуктов на этого влияния были использованы смоделированные по физико-химическому составу пищевые системы (сбалансированные по содержанию жира, белка, влаги и с варьируемым диапазоном кислотности и pH). В качестве исследуемых показателей пленочных материалов после контакта с пищевыми и модельными системами выбраны: разрушающее напряжение при разрыве, МПа; относительное удлинение при разрыве, %; прочность сварных соединений, МПа.

Динамику изменения свойств молочной продукции и пищевой системы определяли по следующим группам показателей: органолептические (внешний вид, вкус, запах, цвет и др.), физико-химические показатели (изменение содержания жира, белка, влаги, кислотности и pH), показатели окислительной порчи (изменение анизидинового числа).

Методы контроля показателей хранимоспособности упакованных продуктов применены в соответствии с требованиями нормативной документации (ГОСТ 31452-2012, ГОСТ 31453-2013) и ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции» и представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Методы контроля упакованной молочной продукции

Наименование показателя	Метод контроля	Оборудование
1	2	3
Массовая доля белка, %	ГОСТ 34454-2018	Полуавтоматическая система определения азота (белка), Китай, «Nanon instruments» в комплекте: автоматизированный дистиллятор по методу Кьельдаля «Nanon K9840»
Массовая доля жира, %	ГОСТ 5867-90	Центрифуга SuperVario-N, Германия, Funke-Gerber Баня водяная Labtex LT-TW/30 Жиromeры бутирометры) стеклянные исполнения 1-40 по ГОСТ 23094 или ТУ 25-2024.019
Массовая доля влаги, %	ГОСТ Р 54668-2011	Установка для измерения влажности воздушно-тепловая EM10, Франция, Chopin Technologies,
Массовая доля сухих веществ, %	ГОСТ Р 54668-2011	
Титруемая кислотность, °Т	ГОСТ Р 54669-2011	Термометр стеклянный лабораторный ТЛ-2 No 2 исп.2, Россия, ОАО «Термоприбор», Секундомер механический СОСпр-26-2-010, Россия, ОАО «Златоустовский часовой завод», Баня водяная Hydro H 24, Германия, Lauda,
Активная кислотность, ед рН	ГОСТ 32892-2014	Анализатор многопараметрический настольный Edge HI 2030 с рН-электродом HI 11310, Германия, HANNA Instruments,
Перекисное число, ммоль акт О/кг	ГОСТ Р 51453-99	Весы лабораторные электронные DX-300 Ротационный испаритель R10 control V auto
Анизидиновое число у.е.	ГОСТ 31756-2012	Электродуховка низкотемпературная лабораторная СНОЛ 67/350 Спектрофотометр сканирующий Biowave II

Результаты экспериментальных исследований обрабатывали с применением методов математической статистики и использованием программного обеспечения Statistica 10.0 (StatSoft Inc., США).

Визуализацию данных производили с использованием прикладного пакета программ Microsoft office (MS Word, MS Excel).

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава посвящена изучению физико-механических, структурно-механических, органолептических и микробиологических свойств полимерной упаковки на основе полиэтилена и модифицирующих компонентов на основе органических компонентов (бетулин и дигидрокверцетин) и неорганических компонентов (карбонат кальция) в различных концентрациях.

3.1. Изучение влияния наполнения синтетических материалов на основе полиолефинов растительными компонентами на комплекс их характеристик и деградируемость

Оценка внешнего вида разработанных образцов модифицированных синтетических материалов

Внешний вид разработанных модифицированных полимерных упаковочных материалов представлен на Рисунке 3.1. Полученные образцы имеют слегка золотисто-бежевый или насыщенный коричневый оттенок, обусловленный концентрацией и составом введенного модификатора. На поверхности не наблюдаются трещины, проколы и визуальные дефекты. По внешнему виду изделия соответствуют требованиям ТР ТС 005/2011 и требованиям ГОСТ 33756-2013.

Исследуемые полимерные материалы предназначены для изготовления и упаковывания молочных и других пищевых продуктов, сметаны, творога, йогуртов, домашнего сыра, мороженого и др.



Рисунок 3.1 – Внешний вид полученных образцов синтетических модифицированных материалов на основе полиэтилена

Органолептические исследования

Водные вытяжки из разработанных образцов модифицированной выдувной и термоформованной тары при всех температурах и сроках экспозиции не содержат мути или осадка и не изменяют цвета. С увеличением температуры наблюдается усиление запаха вытяжек опытных образцов.

Органолептические исследования показали, что при всех температурах оценка запаха водных вытяжек исследованных образцов не превышает 1 балла, т.е. по органолептическим показателям полученные образцы тары соответствуют требованиям Роспотребнадзора к полимерным материалам, предназначенным для контакта с пищевыми продуктами. Результаты проведенных органолептических исследований представлены на Рисунке 3.2.

Контрольные образцы
бутылок:

- 1 ПЭ контроль
- 2 ПЭ + 0,5% Б
- 3 ПЭ + 1,0% Б
- 4 ПЭ + 0,5% Б + 0,5% Д
- 5 ПЭ + 1,0 % Б + 1,0% Д

Контрольные образцы
контейнеров:

- 1 ПЭ контроль
- 2 ПЭ + 0,5% Б
- 3 ПЭ + 1,0% Б
- 4 ПЭ + 0,5% Б + 0,5% Д
- 5 ПЭ + 1,0 % Б + 1,0% Д

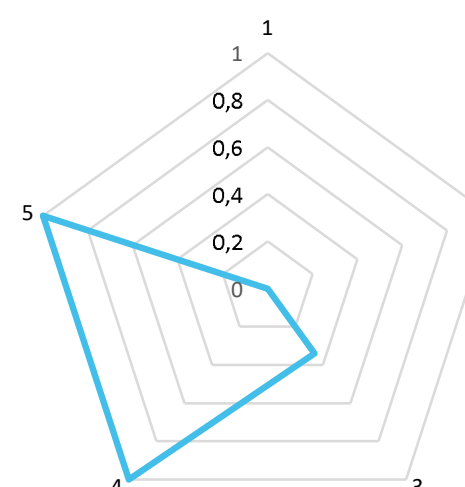
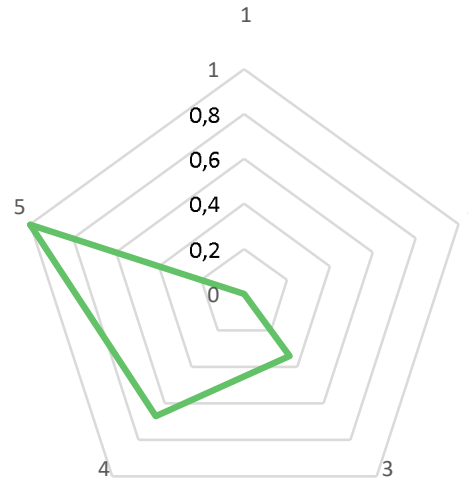
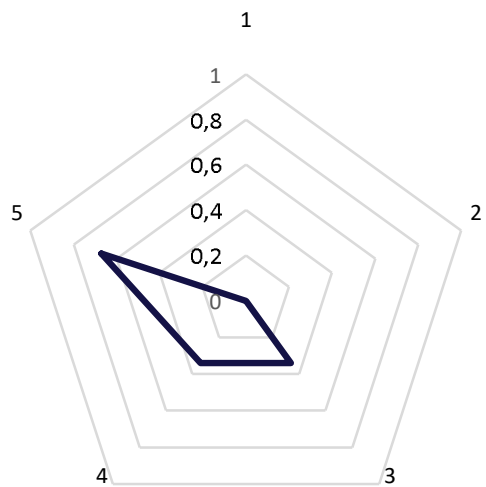
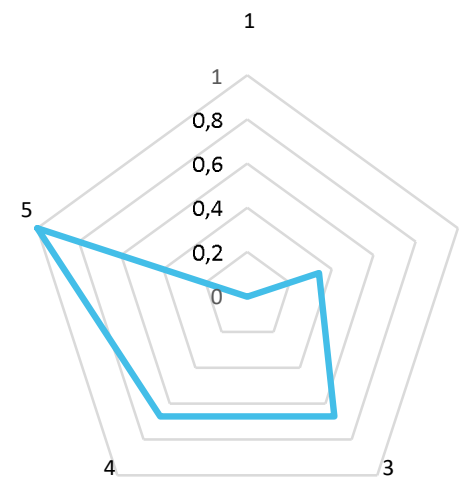
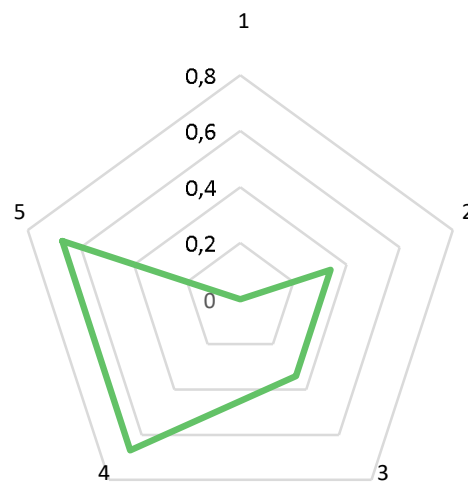
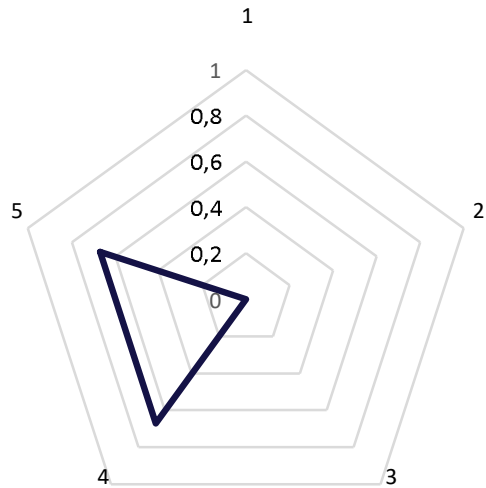


Рисунок 3.2 – Результаты органолептических исследований, модифицированных образцов термоформованной и выдувной упаковки с различным содержанием органических компонентов при 20°C, 40°C и 60°C

Определение физико-механических показателей

Все полученные опытные образцы модифицированной термоформованной и выдувной тары из полиэтилена с различным содержанием органических компонентов были подвергнуты комплексным испытаниям по прочностным, физико-механическим и эксплуатационным показателям в соответствии с требованиями ГОСТ 51760-2011 «Тара потребительская полимерная. Общие технические условия» и требованиям технического регламента Таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки».

Все образцы тары выдерживают установленное количество ударов при свободном падении (более 2). А также соответствуют требованиям к усилию сжатия в осевом направлении (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Результаты исследований выдувной тары с различным содержанием природных модификаторов

Наименование образца	Сжимающее усилие в осевом направлении, Н	
	Норма по ГОСТ 33756-2016	Фактическое значение
1	2	3
Выдувная упаковка		
ПЭ контроль	Не менее 98	654,1
ПЭ + 0,5% Б		630,9
ПЭ + 1,0% Б		523,1
ПЭ контроль		325,7
ПЭ + 0,5% Б+ 0,5% Д		297,3
ПЭ + 1,0% Б+ 1,0% Д		272,4
Термоформованная упаковка		
ПЭ контроль	Не менее 49	190,2
ПЭ + 0,5% Б		188,5
ПЭ + 1,0% Б		175,3
ПЭ контроль		131,2
ПЭ + 0,5% Б+ 0,5% Д		129,5
ПЭ + 1,0% Б+ 1,0% Д		128,1

Результаты физико-механических испытаний полимерной ленты из полипропилена с различным содержанием антимикробной добавки представлены в Таблице 3.2 и на Рисунке 3.3.

Таблица 3.2 – Результаты физико-механических испытаний

Показатель	Фактическое значение			Метод исследования
	ПЛ-контроль	ПЛ-0,5%	ПЛ-1,0%	
Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	34,7	35,1	38,1	ГОСТ 11262-2017
Относительное удлинение при разрыве, %	1045,0	1025,0	940,0	ГОСТ 11262-2017

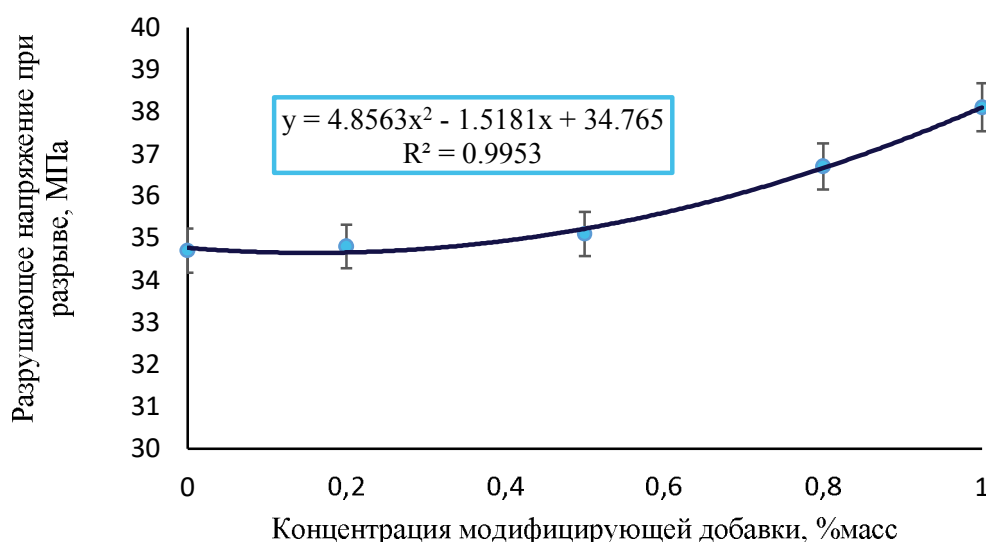


Рисунок 3.3 – Результаты физико-механических исследований полимерной ленты, модифицированной антимикробной и антиоксидантной добавкой в различных концентрациях

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введенная антимикробная и антиоксидантная добавка не оказывает существенного влияния на изменение физико-механических показателей полимерной ленты. Изменения разрушающего напряжения при разрыве в абсолютных значениях составляют 3,0-3,5 МПа, в относительных значениях составляют 9-10%, по сравнению с контрольным материалом без модифицирующей добавки.

Стойкость к горячей воде

Задача упаковки сохранить свою целостность и механические свойства в процессе горячего розлива продукта и при дальнейшей реализации товара.

После заполнения бутылок водой температурой (70 ± 5) °С и выдержки в течении 10-15 мин, бутылки остались без видимых изменений, а вода, после эксперимента, не изменила цвет.

Теплостойкость

Бутылки после выдержки в климатической камере (сушильный шкаф) при температуре (40 ± 2) °С. не изменились. Образцы не деформировались и не начали растрескиваться, сохранили внешний вид, окраску, параметры, размеры и механические свойства.

Это позволит сократить затраты на оборудование и электроэнергию, так как не нужно устанавливать дополнительные охлаждающие агрегаты.

Морозостойкость

Поскольку, хранение молочной продукции на складах и ее транспортирование до места дальнейшей реализации возможно при низких и даже минусовых температурах важным показателем является морозостойкость упаковочного материала.

Исследуемые образцы после выдержки в морозильной камере не деформировались и не растрескивались, сохранили внешний вид, окраску, параметры, размеры и механические свойства.

Результаты микроскопических исследований поверхности разработанных образцов

Невооруженным взглядом наличие добавки в полученных образцах упаковочных материалов не определяется, поэтому представляло интерес проведение серии исследований по визуализации добавки в пленках.

Визуализация микроструктуры образцов, с использованием метода светлого поля позволила получить более детальную картину структуры поверхности модифицированной ПЭНП-пленки при разном увеличении, представленную на Рисунке 3.4. При этом, использовано увеличение от 100 до 1000 крат.

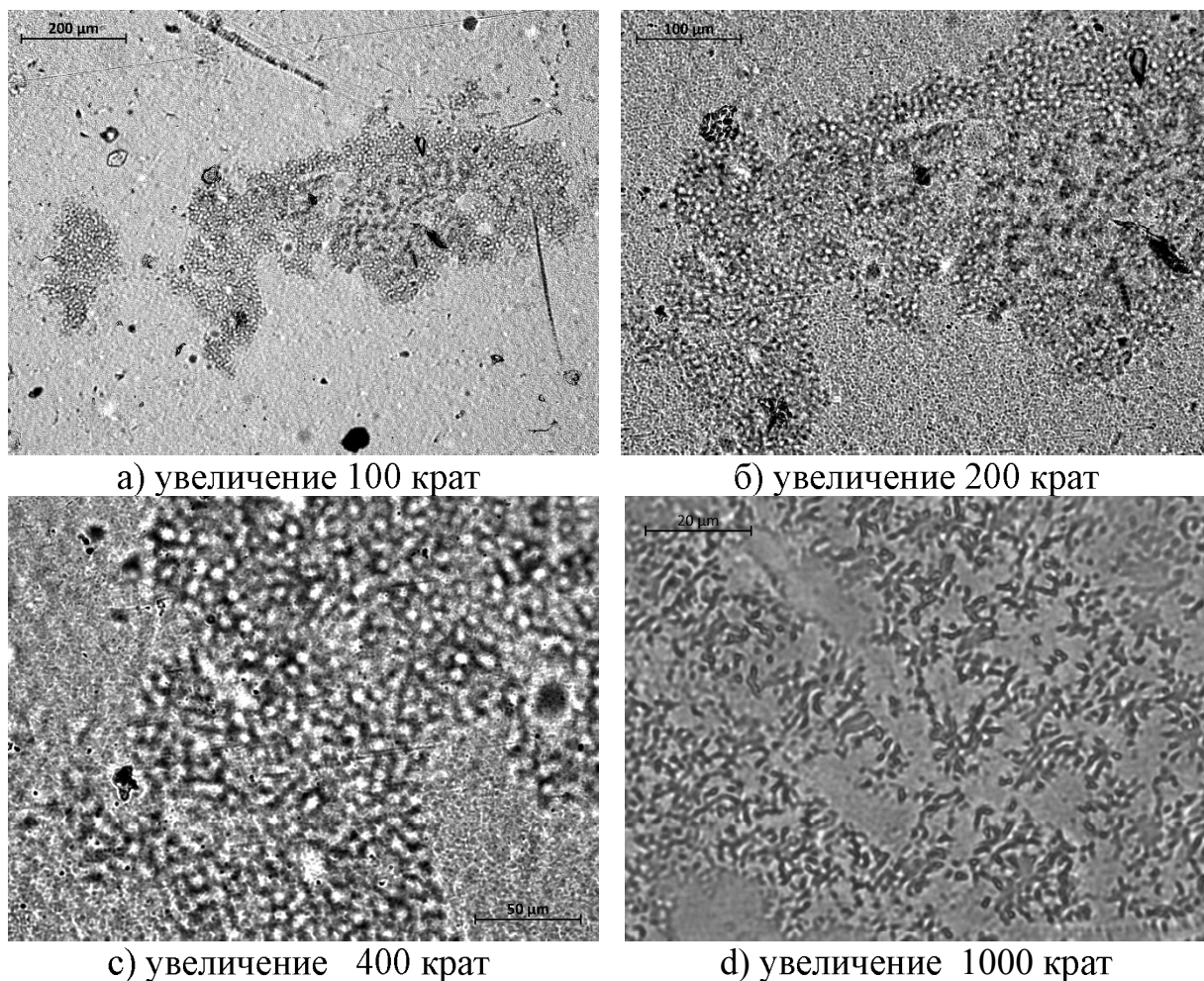


Рисунок 3.4 - Микрофотографии поверхности образцов модифицированной бетулином ПЭНД пленки при разном увеличении

Рассмотрение полученных микрофотографий поверхности модифицированной пленки показало, что введенная добавка визуализируется при всех вариантах увеличения и, что увеличения от 200 до 400 крат, в принципе, достаточно, для обнаружения ее в массе полимера.

Опираясь на полученные результаты, для определения изменения характера микроструктуры поверхности модифицированных пленок, содержащих различное количество модификатора, была использована более простая оптическая техника и увеличение в 300 крат.

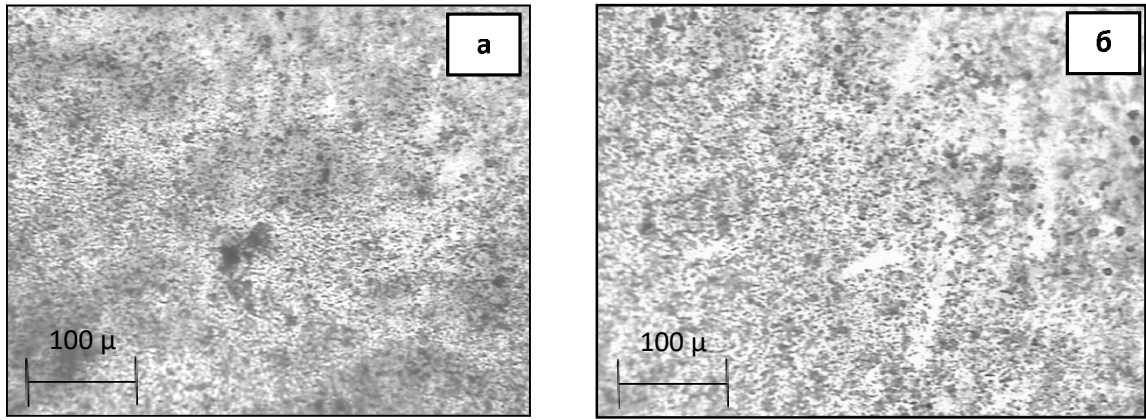


Рисунок 3.5 – Микроструктура поверхности разработанных образцов выдувной тары, модифицированной природными антимикробными компонентами: а- концентрация добавки 0,5%; б- концентрация антимикробной добавки 1,0%

На микроснимках заметно изменение поверхностной микроструктуры поверхности образцов с ростом концентрации добавки, связанной с ее миграцией на поверхность. Приведенные снимки подтверждают наличие антимикробной добавки на поверхности упаковки, потенциально контактирующей с продуктом.

На снимках, представленных на Рисунке 3.5 видно, что при увеличении концентрации экстракта на поверхности материалов более отчетливо заметны дополнительные включения в виде микрохлопьев светло-желтого цвета. Это может быть связано с усилением миграции компонентов экстракта на поверхность.

Для визуализации антимикробной добавки в массе полимера использован трансформированный метод ГОСТ 31796-2012 «Мясо и мясные продукты. Ускоренный гистологический метод определения структурных компонентов состава». При исследовании использовано следующее аналитическое оборудование: микроскоп стереоскопический для проходящего света Stemi 200 - Carl Zeiss, Germany, микроскоп для проходящего света Axio Imager. A1., Carl Zeiss, Germany, криомикротом Microm HM 525. Данные визуализации представлены на Рисунке 3.6. и Рисунке 3.7. Следует отметить,

что данный метод для исследования объектов из синтетических полимеров использован впервые.

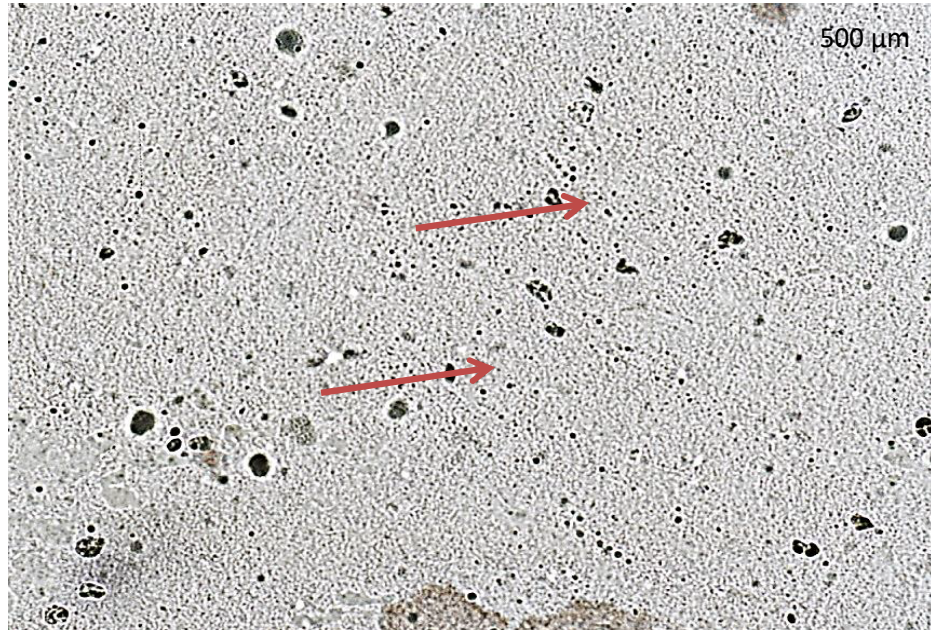


Рисунок 3.6 – Внутренняя поверхность тары с диффундировавшим из полимера и кристаллизованным бетулином (стрелка). Ув.Об.10х

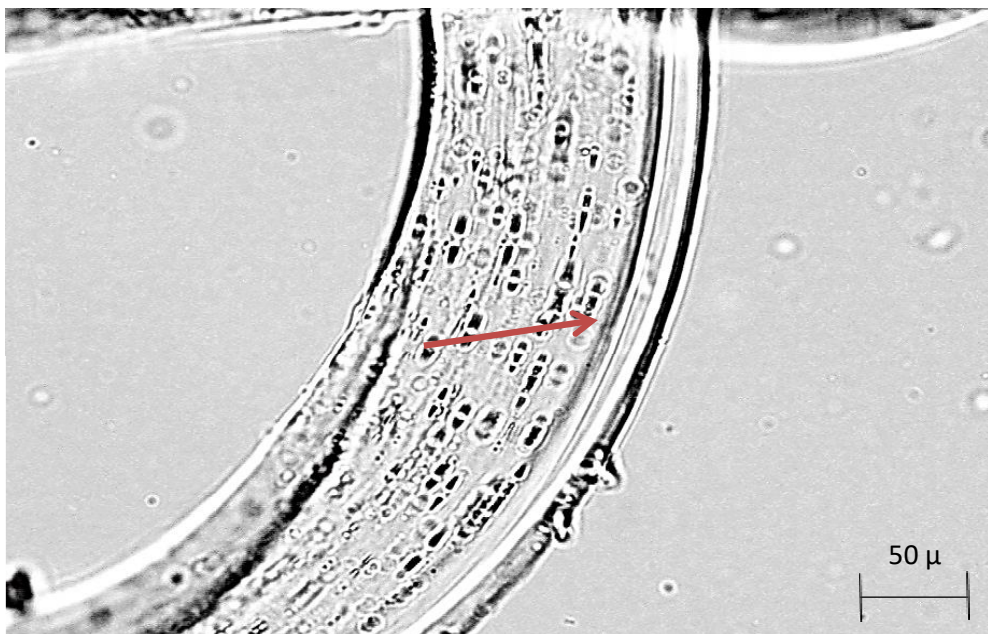


Рисунок 3.7 – Поперечный срез через модифицированную поверхность тары. Слева - справа - с включенными гранулами бетулина (стрелка). Ув. Об. 63х

На Рисунке 3.7 представлен образец полимерной тары, разрезанный поперек. Толщина среза 15 мкм. Видны гранулы бетулина, отдельные или формирующие цепочки. Отдельные гранулы имеют длину около 2 мкм,

цепочки могут быть длиной до 10 мкм. Толщина гранул от 1 до 1,5 мкм. Распределение антимицробной добавки в срезе достаточно равномерное.

Из представленных данных следует, что:

- А) метод позволяет определить и визуализировать наличие бетулина как на поверхности, так и в массе полимера,
- Б) анализ поперечного среза доказывает наличие добавки в массе,
- В) наличие отдельных гранул и цепочек бетулина свидетельствует о протекании процесса его кристаллизации в массе.

Спектрометрические исследования

С помощью автоматизированного ИК-Фурье микроскопа Bruker LUMOS были проведены исследования распределения добавки на основе бетулина в полимерных опытных образцах. Цель исследования – определить насколько равномерно распределен бетулин в полимерной упаковке. Было проанализировано два образца с различным массовым содержанием добавки – 0,5% и 1%. Для исследования образцы крепились на предметный столик с помощью двухслойной адгезивной ленты. Измерение проводилось методом НПВО. На Рисунке 3.8 показана поверхность образца с содержанием добавки 1,0% со стороны непосредственно контактирующей с продуктом. Зеленым квадратом показана область измерения – 12x12 позиций с апертурой 75x75 мкм (автоматическое НПВО-картирование по поверхности образца). Точками отмечены отдельные позиции измерения. Спектр с позиции, отмеченной синей точкой, идентичен спектру полиэтилена низкой плотности. На спектре с позиции, отмеченной, зеленой точкой, проявляются линии поглощения добавки бетулина в областях 880 и 1030 см⁻¹. Для определения распределения бетулина в полимерных образцах было произведено автоматическое интегрирование под пиком в области 880 см⁻¹. Вычисленное распределение добавки представлено на Рисунке 3.9. В исследованной области присутствуют как участки, не содержащие добавки бетулина, так и области с повышенным ее содержанием.

Результат исследований распределения бетулина в образцах с массовым содержанием добавки 0,5% представлены на Рисунке 3.10 и Рисунке 3.11.



Рисунок 3.8 – Поверхность опытного образца со стороны непосредственно контактирующей с продуктом, с содержанием модифицирующей добавки 1%.

Зеленый квадрат – область автоматического НПВО картографирования.

Синяя и зеленая точки – отдельные позиции измерения

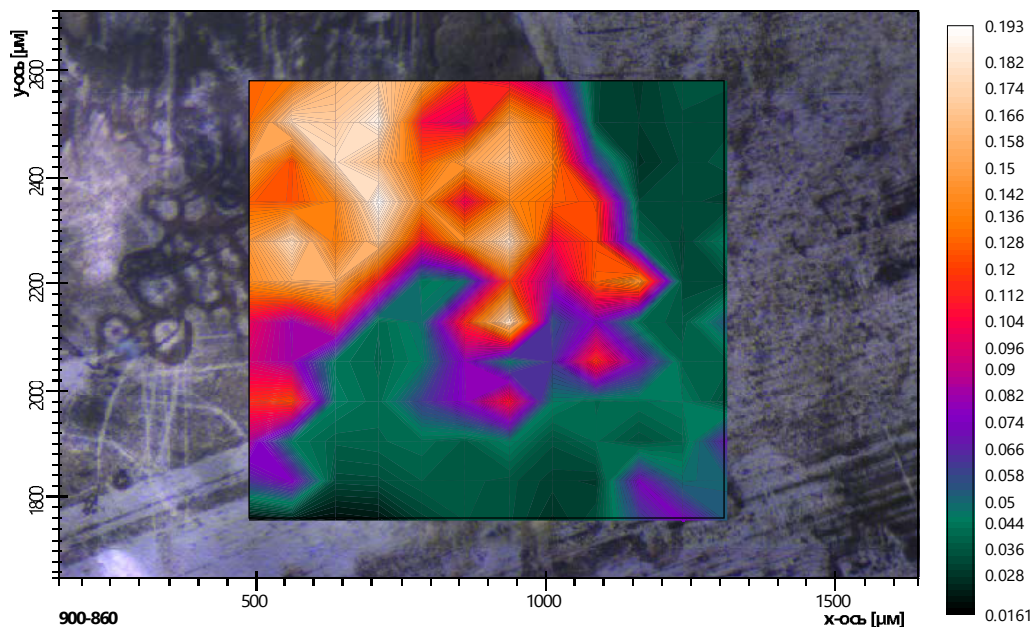


Рисунок 3.9 – 2D ИК участок над видимым изображением образца с содержанием модифицирующей добавки 1%. Область интегрирования: 900-860 cm^{-1} . Бело-оранжевые участки – высокое содержание бетулина, черно-зеленые – низкое

зеленые – низкое

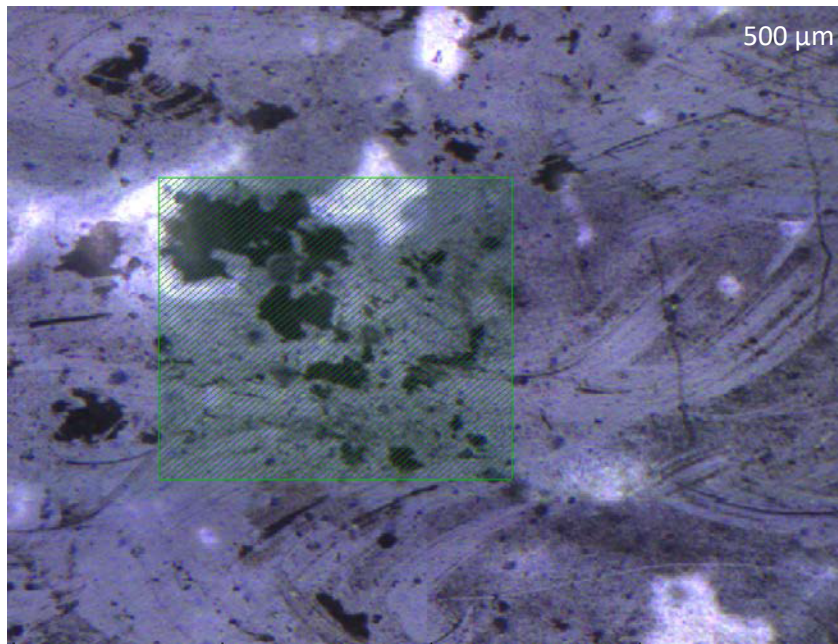


Рисунок 3.10 – Поверхность опытного образца со стороны непосредственно контактирующей с продуктом, с содержанием модифицирующей добавки 0,5%. Зеленый квадрат – область автоматического НПВО картографирования

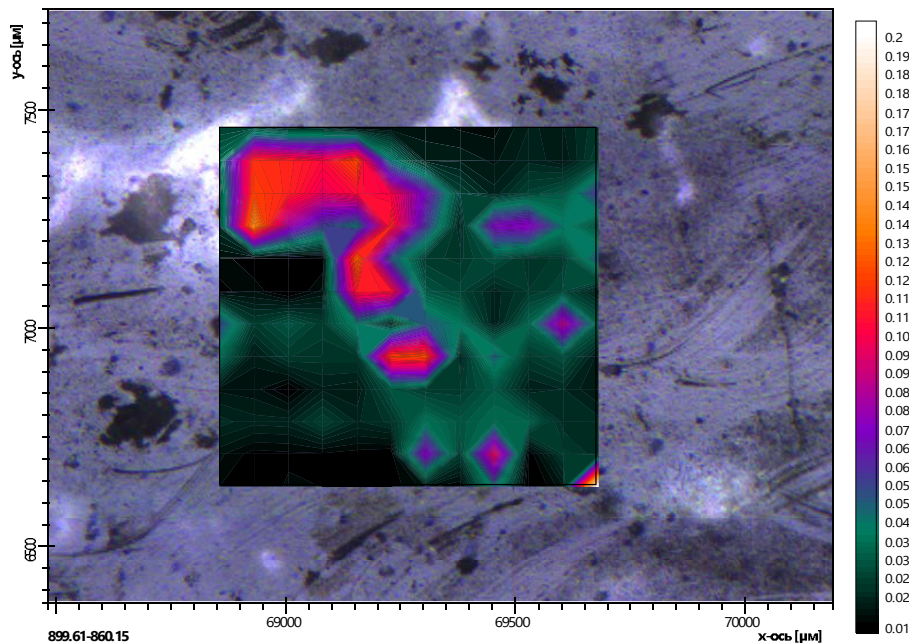


Рисунок 3.11 – 2D ИК участок над видимым изображением опытного образца с содержанием добавки 0.5%. Область интегрирования: $900-860\text{ cm}^{-1}$. Бело-оранжевые участки – высокое содержание бетулина, черно-зеленые – низкое

Из представленных результатов видно, что модифицирующая добавка с комплексом антимикробных и антиоксидантных свойств в полимерной основе распределяется неоднородно. Для достижения однородности распределения

добавки в полимерной основе при производстве опытных образцов использовали более интенсивное перемешивание основного сырья и суперконцентрата.

Микробиологические исследования

В качестве санитарно-показательных микроорганизмов были выбраны БГКП, дрожжи и плесневые грибы из коллекции центральной лаборатории микробиологии.

Использовался метод принудительного обсеменения - перед началом исследований поверхность упаковочного материала принудительно обсеменяли БГКП в концентрации 10^4 КОЕ/см³, дрожжами в концентрации $2,2 \cdot 10^4$ КОЕ/см³ и плесневыми грибами в концентрации $1,5 \cdot 10^4$ КОЕ/см³.

Результаты эксперимента показывают, что наибольший антимикробный эффект антимикробная добавка в комбинированном материале оказывает на БГКП и плесневые грибы и в меньшей степени на дрожжи. Это может быть связано с различной стойкостью микроорганизмов к бетулину. Результаты проведенных микробиологических исследований представлены на Рисунке 3.12 и в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Антимикробная эффективность в отношении выбранных групп микроорганизмов

Микроорганизм	Антимикробная эффективность, %	
	Концентрация модификатора 0,5%	Концентрация модификатора 1%
1	2	3
Выдувная упаковка с бетулином		
БГКП	90,00	96,20
Плесневые грибы	61,87	97,04
Дрожжи	78,69	94,94
Выдувная упаковка с бетулином и дегидрохверцитином		
БГКП	89,6	95,9
Плесневые грибы	65,3	98,1
Дрожжи	80,5	95,3
Термоформованная упаковка с бетулином		
БГКП	92,0	96,5
Плесневые грибы	62,6	99,0
Дрожжи	80,6	94,1
Термоформованная упаковка с бетулином и дегидрохверцитином		
БГКП	93,0	97,1
Плесневые грибы	72,1	98,6
Дрожжи	85,3	94,6

Из представленных данных видно, что наиболее сильный ингибирующий эффект достигается среди групп микроорганизмов бактерий группы кишечных палочек (БГКП). При этом подобный эффект наблюдается даже при минимальном (0,5%) введении экстракта в массу полимера.

Полученные результаты исследований показали, что исследуемые образцы материала обладают высокой антимикробной эффективностью по отношению к выбранным микроорганизмам.

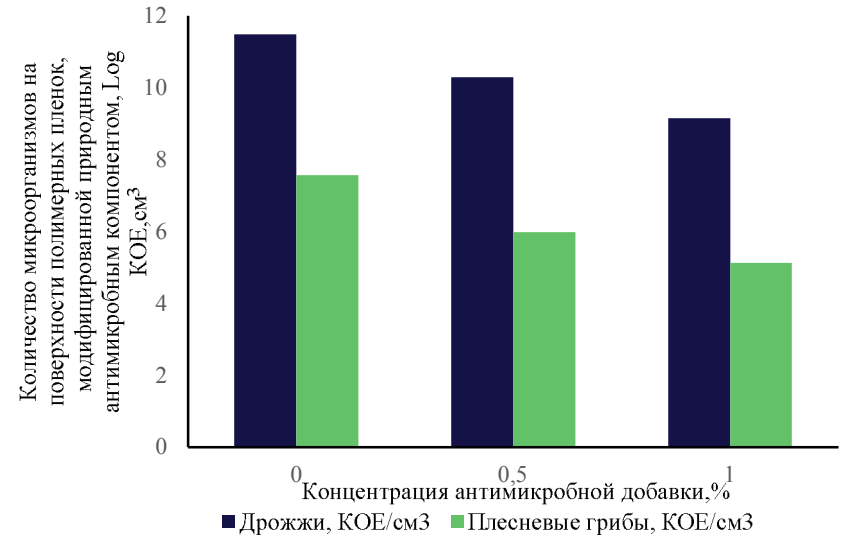
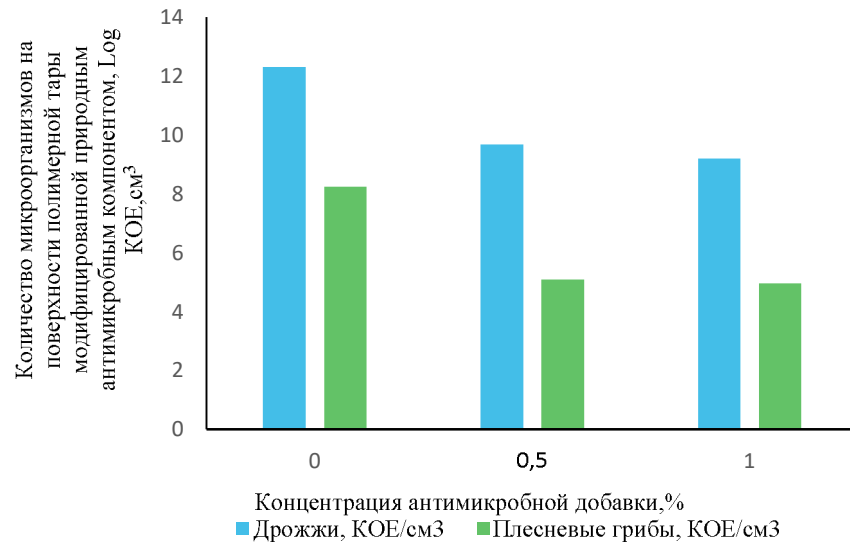
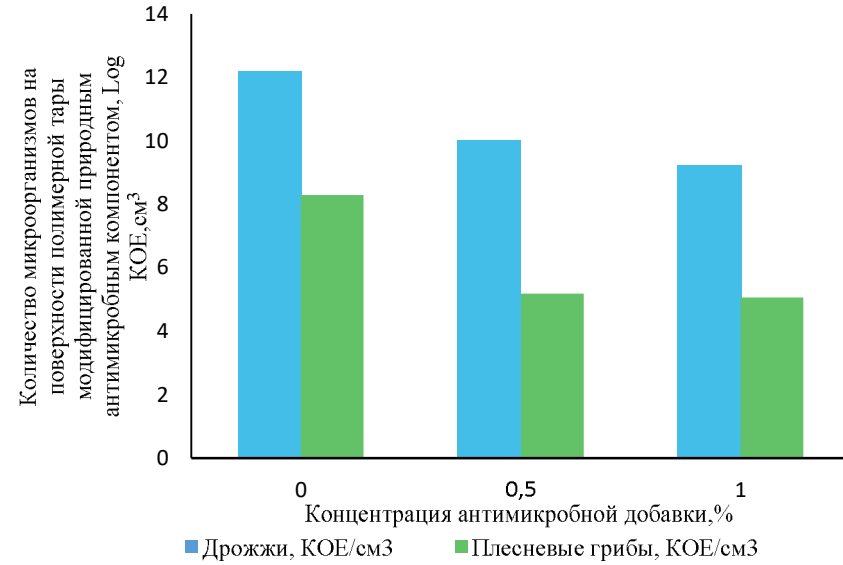
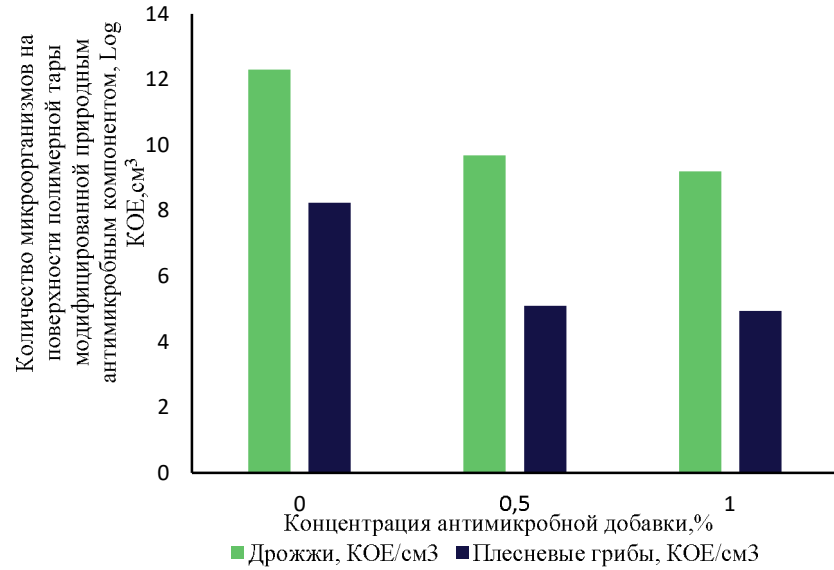


Рисунок 3.12 – Изменение количества микроорганизмов дрожжей и плесневых грибов в смыве с поверхности модифицированной выдувной и термоформованной тары, с различной концентрацией органического наполнителя

Исследования антиоксидантной активности масляных вытяжек из образцов полимерной упаковки

Бетулин обладает не только высокими антимикробными свойствами, но и также выступает в роли антиоксиданта. Исходя из этого нами было сделано предположение, что полученные выдувные опытные образцы могут проявлять антиоксидантные свойства.

В рамках выполнения работы были проведены исследования по определению изменения антиоксидантной активности (АОА) вытяжек из полимерных материалов, модифицированных природными компонентами с комплексом антимикробных и антиоксидантных свойств. Результаты исследований представлены на Рисунке 3.13.

Для проведения исследований изменения АОА нами были проведены исследования на модельных полимерных пленках с различным содержанием модифицирующей добавки с комплексом антимикробных и антиоксидантных свойств. Для проведения эксперимента были подобраны полимерные пленочные материалы не только с различным содержанием добавки, но и с различным временем хранения изделий (10-12 мес.).

Исходя из того, что антимикробная добавка практически не растворима в воде, а растворяется в жировой фазе, нами в качестве модельных сред для проведения исследований было выбрано подсолнечное рафинированное дезодорированное подсолнечное масло.

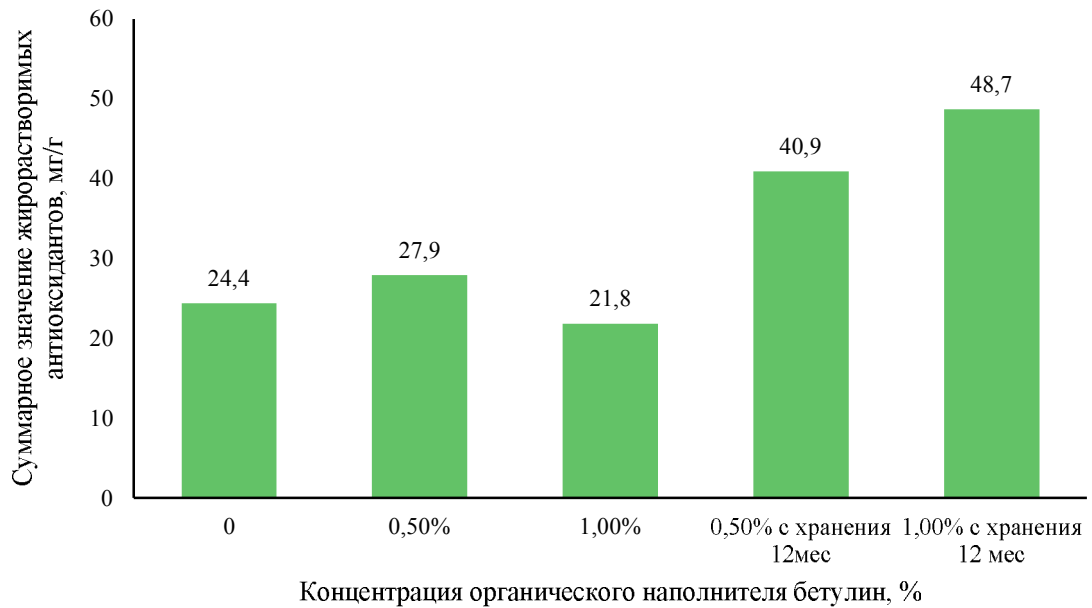


Рисунок 3.13 – Изменение АОА полимерного пленок, модифицированной природными антимикробными компонентами в различной концентрации

Как видно из Рисунка 3.13 высокий уровень антиоксидантной активности наблюдается в вытяжках из образцов с содержанием модифицирующей добавки 0,5 и 1,0% после хранения. Это может быть связано с тем, что в процессе хранения антимикробная добавка выходит на поверхность материала и ее концентрация на границе раздела фаз «продукт-упаковка» увеличивается.

Исследования возможности определения содержания дигидрокверцетина в спиртовых вытяжках из модифицированных полимерных материалов.

Исследована возможность определения содержания добавок природного происхождения (дигидрокверцетина) в вытяжках из модифицированных полимерных материалов с применением методов высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Растворимость в воде при различной температуре имеет экспоненциальный характер: при комнатной температуре - 0,1%; при 40°C - 0,3%; при 60°C - 1,0% и при 90°C - от 3 до 5.3%. Дигидрокверцетин хорошо растворим в водно-спиртовых средах, спиртах его растворимость в водно-

спиртовой среде увеличивается с 0,1% до 18% по мере возрастания доли спирта от 30 до 90%. Кроме того, дигидрокверцетин проявляет хорошую растворимость в этилацетате. Так, при температуре 20°C растворимость дигидрокверцетина составляет около 1,9%; при 40°C %, при 70°C - 28%. Нерастворим в неполярных растворителях (гексан, хлороформ). Температура плавления дигидрокверцетина - 234-236°C.

Визуально на поверхности полимерных контейнеров в процессе хранения наблюдается небольшой белый налет. Нами была выдвинута рабочая гипотеза о том, что внесенные природные модификаторы частично мигрируют на поверхность полимерной тары. Концентрация дигидрокверцетина в экстракте составляла 92,0%.

Исходя из физических свойств дигидрокверцетина в качестве модельной среды для его количественного определения был выбран этиловый спирт. Результаты проведенных исследований представлены на Рисунке 3.14.

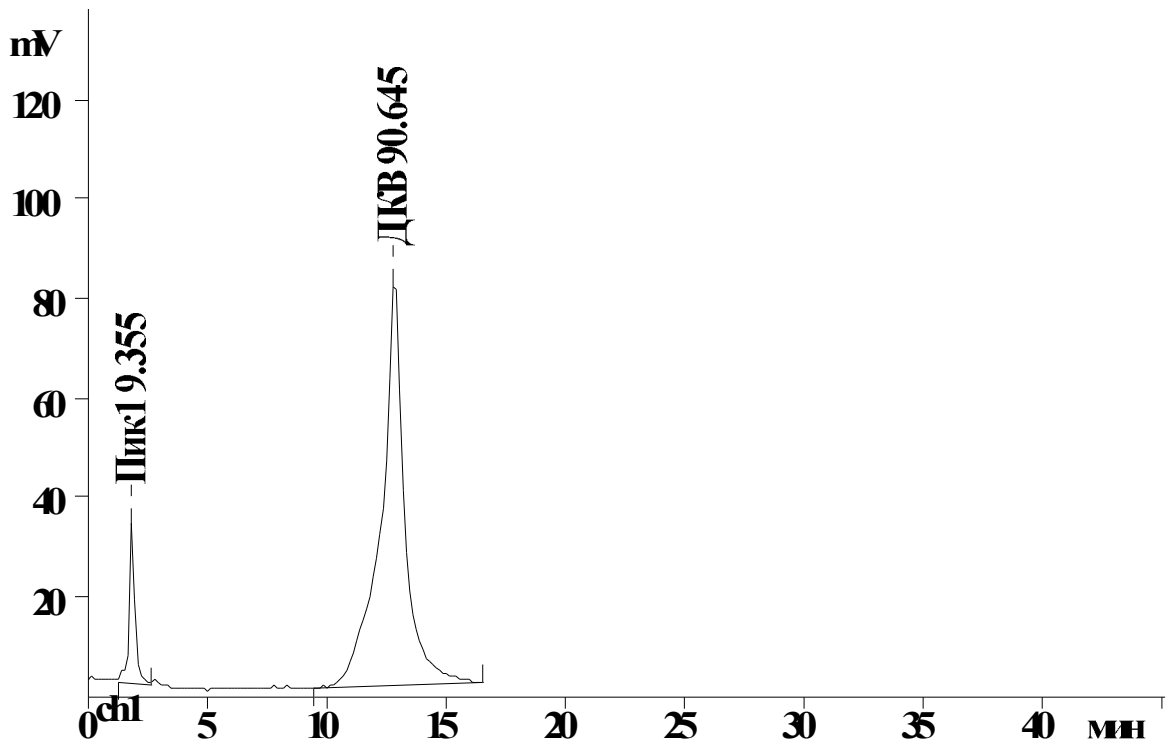


Рисунок 3.14 – Хроматограмма вытяжки из модифицированных полимерных материалов на модельной среде – этиловый спирт

Результаты определения содержания дигидрокверцетина в спиртовых вытяжках представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Содержание дигидрокверцетина в спиртовых вытяжках из модифицированных полимерных материалов

Наименование образца	Вес образца, г	% введенного модификатора	Количество модификатора в образце	Содержание дигидрокверцетина в вытяжке, г
Термоформованная упаковка	42,8	0,5	0,0971	0,0091±0,00037
Термоформованная упаковка	42,7	1,0	0,2135	0,0183±0,00038

Как видно из полученных хроматограмм, дигидрокверцетин частично мигрирует на поверхность полимерных изделий, модифицированных природными компонентами, что подтверждает выдвинутую гипотезу.

Для расчета содержания дигидрокверцетина в вытяжках измеряли площади пиков дигидрокверцетина на хроматограммах испытуемого раствора и ГСО дигидрокверцетина.

Проведенные исследования показывают, что применение методов высокоэффективной жидкостной хроматографии может быть использовано для объективного контроля содержания дигидрокверцетина в спиртовых вытяжках из полимерных материалов, модифицированных природными компонентами.

3.2. Изучение влияния наполнения синтетических материалов на основе полиолефинов минеральными компонентами на их физико-механические характеристики и деградируемость

Вопросы влияния внешних факторов на полимерные упаковочные материалы не изучены в полном объеме, в связи с этим вопрос влияния температуры, различных видов излучения, ультразвука и прочих физико-механических и санитарно-химическим характеристик полимерных материалов, применяемых для молочной и пищевой продукции, являются актуальными. В данном разделе представлены результаты исследований влияния ультрафиолетового излучения как фактора, инициирующего протекание процессов фотоокислительной деструкции синтетических полимерных материалов на основе полиэтилена модифицированного карбонатом кальция в концентрации 50,0% и 70,0%.

Для определения скорости деградации после воздействия на них излучением при выбранных режимах (Таблица 3.5), была проведена закладка в компост, состоящий из биогумуса и ускорителя компостообразования (Рисунок 3.15).

Таблица 3.5 – Режимы облучения поверхности материала на экспериментальной макетной установке

Номер режима	Варьируемые показатели	
	Расстояние от источника излучения до поверхности материала, мм	Время воздействия, мин
1	0	0
2	1	30
3	1	60
4	1	90



Рисунок 3.15 – Образцы полимерной высоконаполненной пленки, помещённые в компост

Выбор режимов облучения обусловлен ранее проводимыми работами ученых и специалистов ФГАНУ «ВНИМИ», занимающихся вопросами изучения бактерицидных свойств ультрафиолетового излучения, направленного к различным микроорганизмам [265,266,271].

Результаты физико-механических исследований физико-механических показателей

Контроль физико-механических показателей проводили сразу после облучения и через каждый месяц хранения. Результаты проведенных испытаний разрушающего напряжения при разрыве представлены на Рисунке 3.16 и 3.17.

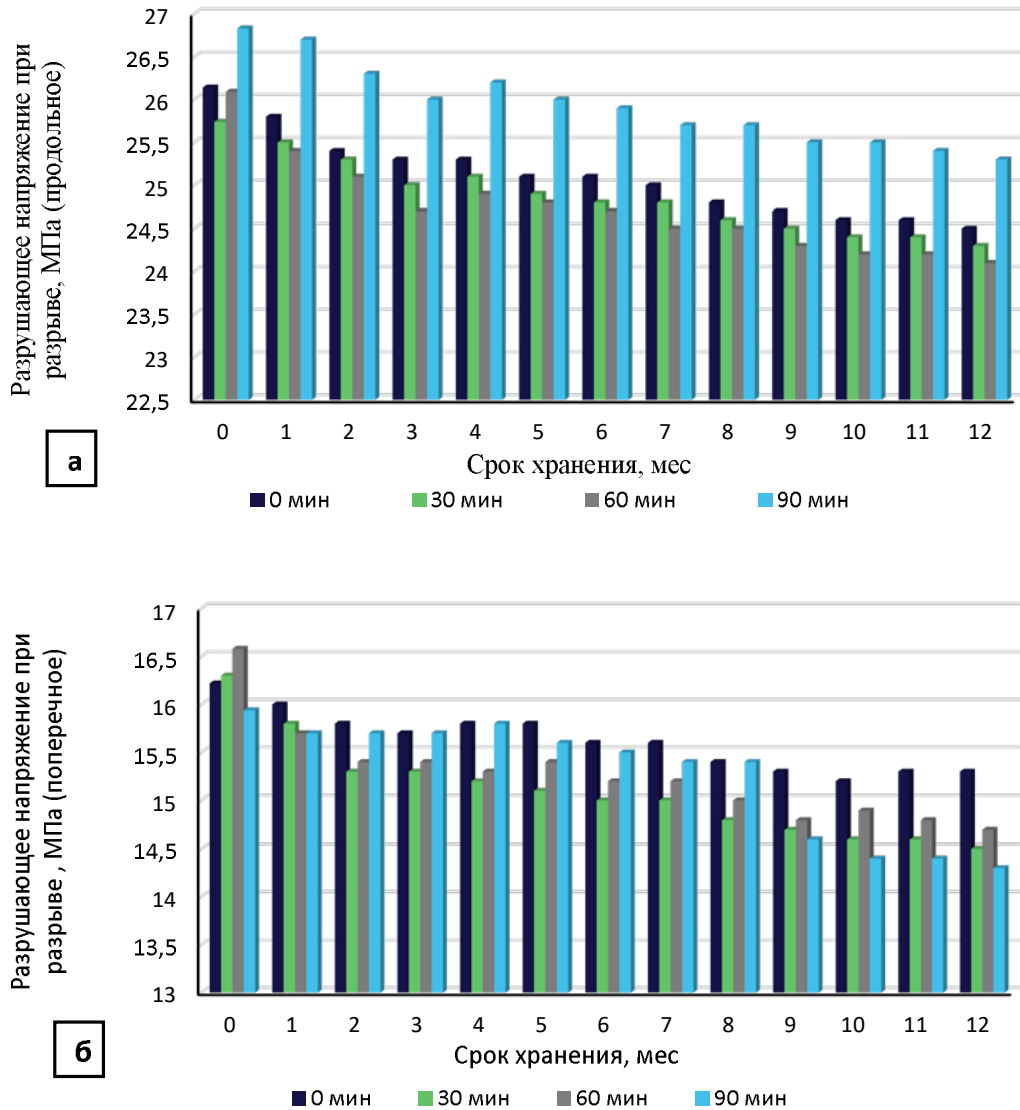


Рисунок 3.16 – Результаты физико-механических исследований полимерной пленки с содержанием CaCO_3 50,0% в продольном направлении (а) и в поперечном направлении (б), после воздействия на нее ультрафиолетовым излучением и выдержкой в компосте

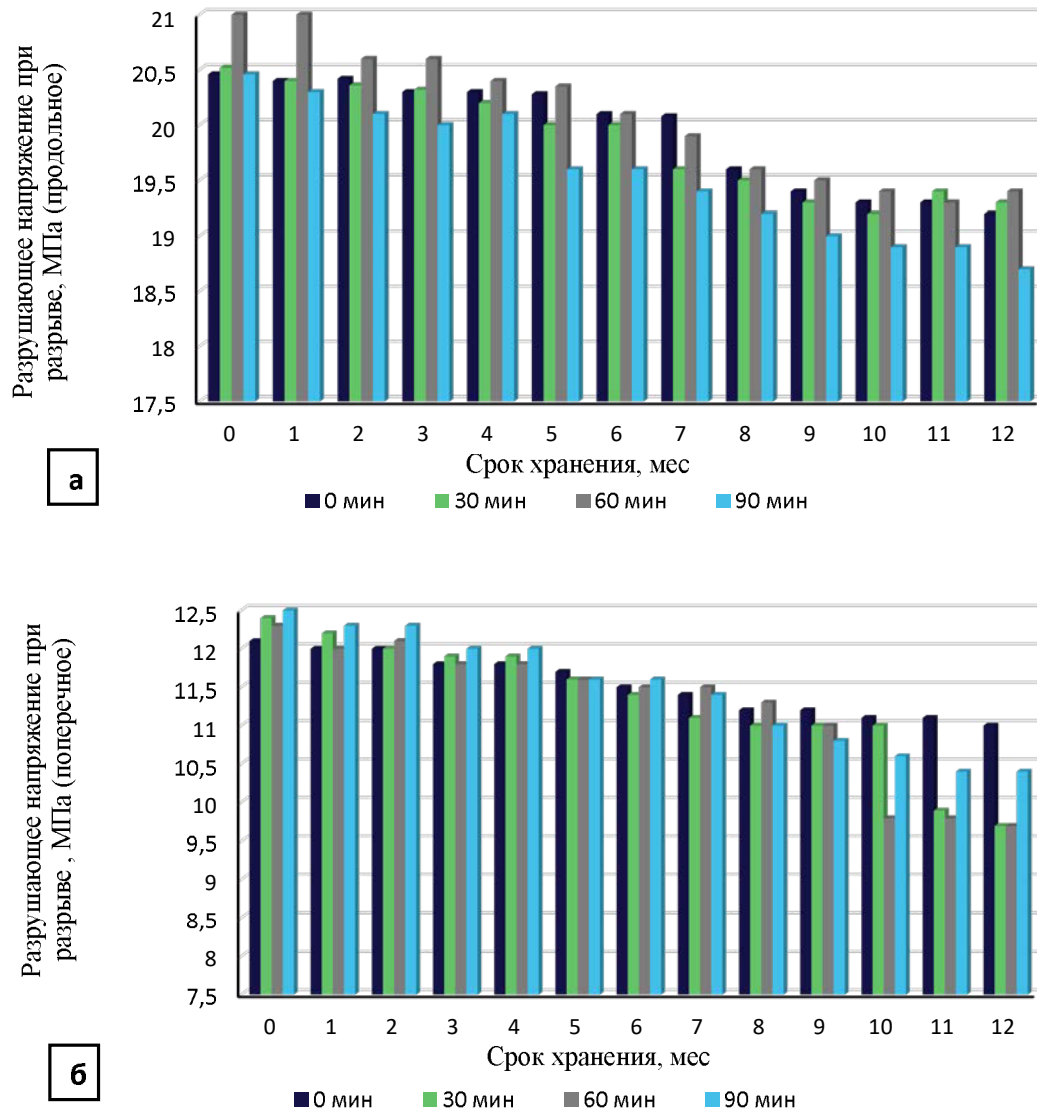


Рисунок 3.17 – Результаты физико-механических исследований полимерной пленки с содержанием CaCO_3 70,0% в продольном направлении (а) и в поперечном направлении (б), после воздействия на нее ультрафиолетовым излучением и выдержкой в компосте

Из полученных результатов видно, что разрушающее напряжение при разрыве изменяется в зависимости от концентрации минерального наполнителя и длительности воздействия, как в продольном, так и в поперечном направлениях.

Ультрафиолетовое излучение в выбранных режимах оказывает влияние на полимерные пленки, наполненные карбонатом кальция. У образца пленки с концентрацией минерального наполнителя 50,0% масс. после 12 месяцев

выдерживания в компосте наблюдается уменьшение показателя на 5,59%-7,36% в продольном направлении и 5,67%-11,34% в поперечном направлении в зависимости от выбранного режима облучения.

У образца пленки с концентрацией минерального наполнителя 70,0%масс. наблюдается аналогичная картина. После 12 месяцев выдерживания в компосте наблюдается уменьшение показателя на 5,95%-8,60% в продольном направлении и 6,0%-21,14% в поперечном направлении в зависимости от выбранного режима облучения.

Из литературных источников известно [244,245,263,264,447,454], что характер воздействия ультрафиолетового излучения на полимерные материалы класса полиолефинов неодинаковый. Так, например, по стойкости к ультрафиолетовому излучению полимерные материалы класса полиолефинов располагаются в следующей последовательности: полипропилен/полиэтилен низкого давления/сополимер этилена и пропилена/полиэтилен высокого давления [455]. Следует также отметить, что разветвленная полимерная структура материала влияет на скорость протекания процесса фотодеструкции. Кроме этого, введение органических и неорганических компонентов в полимерные материалы также может оказывать влияние на стойкость материала к воздействию ультрафиолета [122].

Следует отметить, что изменение прочностных показателей зависит также и от степени наполнения минеральными компонентами полимерной пленки. Прочностные показатели образцов с концентрацией карбоната кальция 70,0%масс., вырезанных в продольном направлении, в зависимости от выбранного режима облучения, показывают уменьшение разрушающего напряжения при разрыве на 30,00-50,00% по сравнению с образцами с концентрацией минерального наполнителя 50,0%масс. В поперечном направлении наблюдается аналогичная картина: уменьшение показателя разрушающего напряжения при разрыве на 40-60% больше у образцов с более высокой концентрацией минерального компонента.

Анализ полученных результатов испытаний образцов минералонаполненных пленок показал существенные колебания показателя относительного удлинения при разрыве (более 40%). Это объясняется тем фактом, что введение низкомолекулярных соединений влияет на структуру полимерной основы материала и ослабляет межмолекулярные связи полимера. Исходя из этой особенности, установить влияние ультрафиолетового излучения в выбранных режимах облучения не представлялось возможным. Разрушающее напряжение при разрыве и относительное удлинение при разрыве разработанных высоконаполненных полиэтиленовых пленок не изменяется при воздействии на них ультразвука в выбранном режиме и выдержке в компосте в течение 12 месяцев.

Для оценки возможности деградации разработанных образцов во времени был предложен термин – Коэффициент деградации ($K_{дn}$) представляющий собой отношение значения показателя без хранения к значению показателя при хранении в течение n месяцев. Оценка коэффициента деградации на примере разрушающего напряжения при разрыве образцов высоконаполненных минеральных пленок представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Коэффициент деградации опытных образцов пленки с содержанием CaCO_3 50,0% масс и 70,0% масс в продольном и поперечном направлении при хранении в течение 12 месяцев

Наименование образца	Срок хранения, мес.											
	$K_{д1}$	$K_{д2}$	$K_{д3}$	$K_{д4}$	$K_{д5}$	$K_{д6}$	$K_{д7}$	$K_{д8}$	$K_{д9}$	$K_{д10}$	$K_{д11}$	$K_{д12}$
Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO_3 50,0% без облучения												
Продольное	1,01	1,03	1,03	1,03	1,04	1,04	1,05	1,05	1,06	1,06	1,06	1,07
Поперечное	1,01	1,03	1,03	1,03	1,03	1,04	1,04	1,05	1,06	1,07	1,06	1,06
Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO_3 50,0% облучение 30 минут												
Продольное	1,01	1,02	1,03	1,03	1,03	1,04	1,04	1,05	1,05	1,06	1,06	1,06
Поперечное	1,03	1,07	1,07	1,07	1,08	1,09	1,09	1,10	1,11	1,12	1,12	1,12
Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO_3 50,0% облучение 60 минут												
Продольное	1,03	1,04	1,06	1,05	1,05	1,06	1,07	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08
Поперечное	1,06	1,08	1,08	1,08	1,08	1,09	1,09	1,11	1,12	1,11	1,12	1,12
Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO_3 50,0% облучение 90 минут												
Продольное	1,01	1,02	1,03	1,02	1,03	1,04	1,04	1,04	1,05	1,05	1,06	1,06
Поперечное	1,02	1,02	1,02	1,01	1,02	1,03	1,04	1,04	1,09	1,11	1,11	1,12
Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO_3 70,0% без облучения												
Продольное	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,02	1,02	1,04	1,06	1,06	1,06	1,07
Поперечное	1,01	1,01	1,03	1,03	1,03	1,05	1,06	1,08	1,08	1,09	1,09	1,10

Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO ₃ 70,0% облучение 30 минут												
Продольное	1,01	1,01	1,01	1,02	1,03	1,03	1,05	1,05	1,06	1,07	1,06	1,06
Поперечное	1,02	1,03	1,04	1,04	1,07	1,09	1,12	1,13	1,13	1,13	1,25	1,28
Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO ₃ 70,0% облучение 60 минут												
Продольное	1	1,02	1,02	1,03	1,03	1,05	1,06	1,07	1,08	1,08	1,09	1,08
Поперечное	1,03	1,02	1,04	1,04	1,06	1,07	1,07	1,09	1,12	1,26	1,26	1,27
Пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO ₃ 70,0% облучение 90 минут												
Продольное	1,01	1,02	1,02	1,02	1,04	1,04	1,05	1,07	1,08	1,08	1,08	1,09
Поперечное	1,02	1,02	1,04	1,04	1,08	1,08	1,10	1,14	1,16	1,18	1,20	1,20

Оценка представленных в таблице 3.6 данных показывает, что при хранении образца в течение 12 месяцев Кд увеличивается в среднем на 0,6-0,8 единиц. Также следует отметить что при увеличении времени воздействия УФ облучения возрастает значение коэффициента деградации, особенно явно это заметно у образцов высоконаполненной пленки с содержанием CaCO₃ 70,0% масс, (до 27,0% по сравнению с контрольными образцами), что коррелируется с литературными данными по влиянию облучения на полимерные материалы класса полиолефинов, а также с полученными результатами оценки физико-механических характеристик разработанных минеральных высоконаполненных пленок.

Определение органолептических показателей водных вытяжек из исследуемых образцов

Водные вытяжки из полимерной высоконаполненной пленки при всех температурах и сроках экспозиции не содержат мути или осадка и не изменяют цвета. Результаты проведенных органолептических исследований представлены в Таблице 3.7 и на Рисунке 3.18.

Таблица 3.7 – Результаты органолептической оценки водных вытяжек из образцов пленки с различным содержанием CaCO₃; длительность экспозиции 10 суток

Температура водной вытяжки, °С	Концентрация CaCO ₃ , %		
	0	50,0	70,0
20	0	0	0,34
40	0,34	0,34	0,34
60	0,34	0,67	0,67

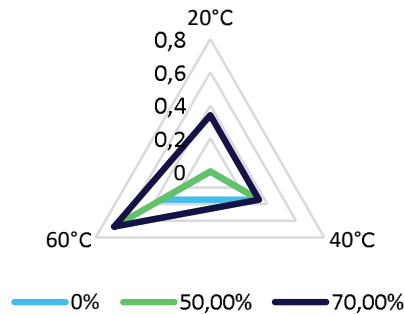


Рисунок 3.18 – Результаты органолептической оценки водных вытяжек из образцов высоконаполненной минеральной пленки с различным содержанием CaCO₃; длительность экспозиции 10 суток

Органолептические исследования показали, что при всех температурах оценка запаха водных вытяжек исследованных образцов не превышает 1 балла, т.е. по органолептическим показателям полученные образцы соответствуют требованиям Роспотребнадзора к полимерным материалам, предназначенным для контакта с пищевыми продуктами. Однако с увеличением температуры наблюдается усиление запаха вытяжек из опытных образцов, т.е. температура эксплуатации полимерной высоконаполненной пленки является фактором, ограничивающим ее использование для ряда продуктов, особенно, адсорбирующих запахи.

Определение изменения массы образцов минеральных пленок при компостировании

Для оценки динамики разрушения опытных пленок нами были проведены исследования по определению изменения массы образцов после обработки поверхности УФ излучением в выбранном режиме и хранению в компосте в течение 9 месяцев. Полученные результаты представлены в Таблице 3.8

Таблица 3.8 – Результаты исследований изменения массы 1 м² опытного образца пленки с содержанием CaCO₃ 50,0% масс

Номер режима	Фактические значения, г/м ²				
	0	3	6	9	12
1	76,1	76,0	75,0	73,0	72,1
2	77,7	77,1	73,5	72,0	70,0
3	78,8	78,2	78,0	76,0	75,4
4	77,9	76,9	74,0	73,0	72,2

Из представленных данных видно, что в процессе хранения опытных образцов пленки наполненной CaCO_3 в концентрации 50,0% масс. уменьшение массы 1 м^2 составляет от 4,31% - 9,91% в зависимости от режима облучения.

Определение изменения краевого угла смачивания

Испытания проводили не менее чем в 10 последовательных измерений в двух параллелях. За расчетное значение краевого угла смачивания принимали среднее значение между левым и правым углом капли. Результаты проведенных исследований представлены в Таблице 3.9. и на Рисунке 3.19 и 3.20 Для сравнения изменения показателя краевого угла смачивания были проведены сравнительные исследования не только высоконаполненных минеральных пленок на основе полиэтилена, но и разработанных ранее материалов модифицированных материалами добавками органической природы на основе экстрактов коры березы и классической полиэтиленовой пленки.

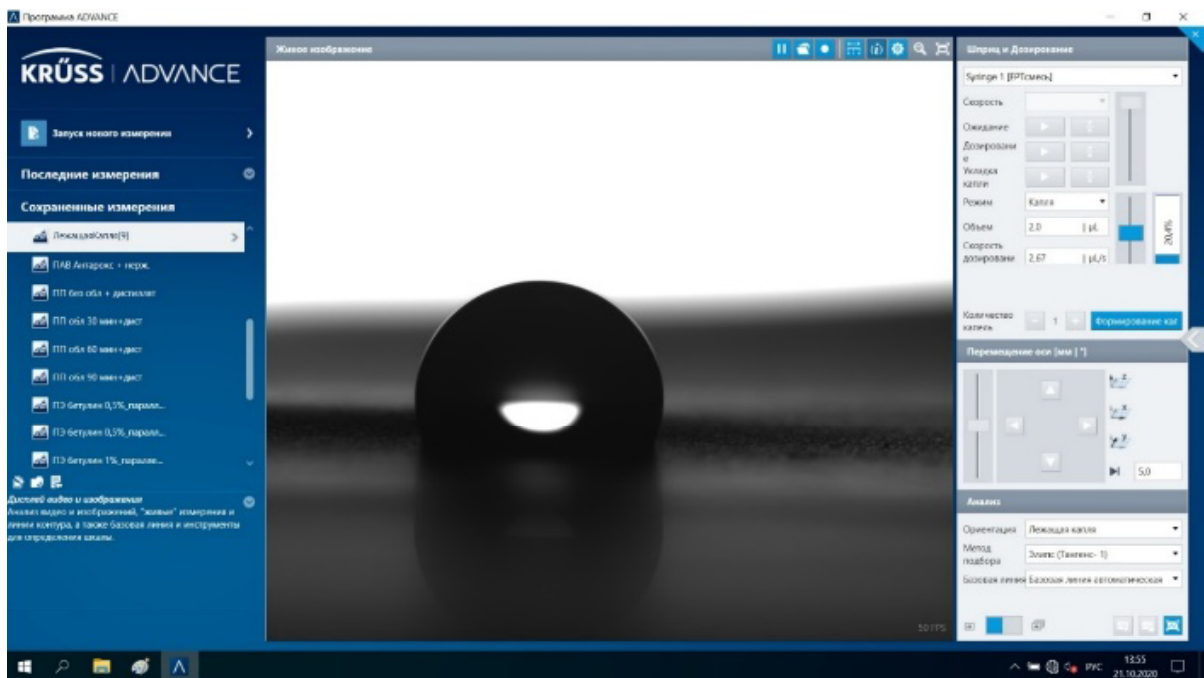


Рисунок 3.19 – Изменение краевого угла смачивания поверхности полиэтиленовой пленки, наполненной CaCO_3 с концентрацией 50,0% по отношению к дистиллированной воде

Таблица 3.9 – Результаты экспериментальных исследований по определению краевого угла смачивания поверхности полиэтиленовой пленки, модифицированной органическими и неорганическими компонентами

Наименование показателя	Фактические результаты измерений			
	Пленка ПЭ	ПЭ пленка с CaCO ₃ 50%	Пленка ПЭ с экстрактом коры березы	
			0,5%	2,0%
1	2	3	4	5
Средний КУ (ср) [°]	104,85	89,45	46,27	57,47
Средний КУ (л) [°]	104,83	89,53	46,25	57,47
Средний КУ (п) [°]	104,88	89,38	46,3	57,47
Средняя трехфазная точка (1) [mm]	2,3	1,6	3,2	1,9
Средняя трехфазная точка ® [mm]	4,5	4,2	5	3,9
Средний диаметр [mm]	2,2	2,6	1,8	1,97
Средний объем [µL]	4,055	4,439	0,521	0,908

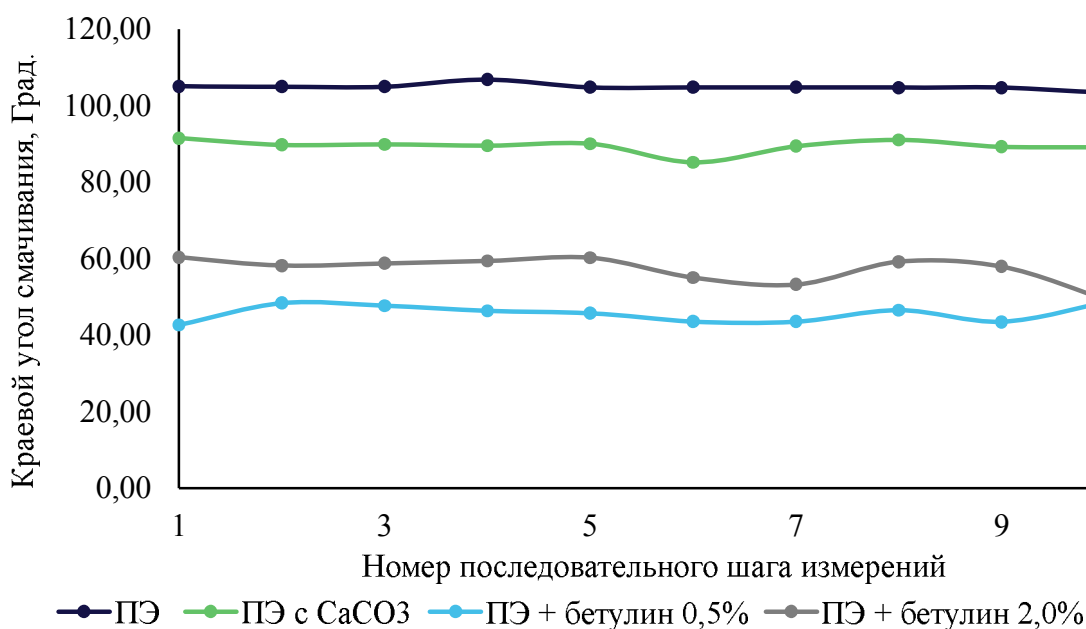


Рисунок 3.20 – Краевой угол смачивания поверхности модифицированной полиэтиленовой пленки

Как видно из полученных результатов присутствие органических модификаторов на основе экстракта коры березы в концентрации в 0,5 % и 2,0% приводит к повышению гидрофильности поверхности, изменению ее адгезионных свойств. Краевой угол смачивания таких материалов по сравнению с полиэтиленовой пленкой без модификаторов уменьшается до 46-57 град в зависимости от концентрации модификатора. Введение неорганических модификаторов на основе CaCO₃ в концентрации 50,0% практически не влияет на изменение краевого угла смачивания.

На представленном Рисунке 3.20 видно, что значения краевого угла смачивания для пелёнки полиэтиленовой без наполнителя и с наполнителем CaCO_3 при 10 проворностях практически не изменяются, отклонения от среднего значения составляет 1,5 градуса, то время как у образцов с модифицирующей добавкой на основе экстракта коры березы с концентрацией 0,5% и 2,0% отклонения от среднего значения составляют 3,5 и 7,5 градусов соответственно. Это может быть связано с особенностями органического наполнителя, а также его равномерностью распределения в полимерной матрице.

Значение краевого угла смачивания, адгезионные свойства поверхности и гидрофильность полиэтиленовых модифицированных пленок необходимо учитывать при выборе области применения пленок.

Высокая смачиваемость поверхности модифицированных органическими наполнителями полимерных пленок может способствовать более равномерному распределению праймера или лаков и красящих компонентов при нанесении печатного рисунка.

3.3. Заключение по 3 главе

Проведены комплексные исследования опытных образцов полимерной тары из полиолефинов и модифицирующей добавки обладающей комплексом антимикробных и антиоксидантных свойств по физико-механическим и санитарно-химическим исследованиям, а также проведены микроскопические исследования. Результаты исследований показывают, что все полученные опытные образцы выдувной тары соответствуют требованиям ГОСТ Р 51760-2011, требованиям технического регламента таможенного союза ТР ТС 005/2011, а также требованиям Роспотребнадзора к полимерным материалам, предназначенным для контакта с пищевыми продуктами.

Проведены микроскопические исследования, которые позволили определить и визуализировать наличие бетулина как на поверхности, так и в массе полимера, констатировать равномерное распределение антимикробной

и антиоксидантной добавки по всей массе разработанных образцов выдувной тары.

Полученные результаты исследований показали, что исследуемые образцы материала обладают высокой антимикробной эффективностью по отношению к выбранным микроорганизмам. При этом подобный эффект наблюдается даже при минимальном (0,5%) внесении модифицирующей добавки. Проведенные исследования возможности количественного определения содержания добавок природного происхождения в вытяжках из модифицированных полимерных материалов показали, что применение методов высокоэффективной жидкостной хроматографии может быть использовано для объективного контроля содержания дигидрокверцетина в спиртовых вытяжках из полимерных материалов, модифицированных природными компонентами.

Проведенные гистологические исследования срезов поперечного сечения образцов полиэтиленовых пленок модифицированных показали относительную неравномерность распределения частиц антимикробной добавки в матрице полимера. Повысить однородность можно благодаря использованию предложенной технологии модифицирования в расплаве через суперконцентрат.

УФ излучение от источников постоянного горения при выбранных режимах облучения и после выдержки в условиях компостирования 365 суток оказывает влияние на физико-механические характеристики испытанных материалов, модифицированных CaCO_3 . При определении показателя «Относительное удлинение при разрыве, %» у всех испытанных образцов модифицированных CaCO_3 наблюдается существенное падение показателя. Это, гипотетически, можно объяснить тем фактом, что введение низкомолекулярных соединений влияет на структуру полимерной основы материала и ослабляет межмолекулярные связи полимера.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИБУТИЛЕНАДИПАТТЕРЕФТАЛАТА

Глава посвящена изучению физико-механических, структурно-механических, органолептических и эксплуатационных свойств биоразлагаемой упаковки на основе PLA и PBAT в том числе модифицированных органическими компонентами крахмалом и бетулином. Представлены данные об оценке биodeградируемости полученных образцов модифицированных пленок в условиях лабораторного компостирования, в том числе с применением воздействия ультрафиолетового излучения как инициатора процесса фотоокислительной деструкции.

Исследованные образцы биоразлагаемых пленок производили в условиях лабораторного компостирования с использованием ускорителя компостообразователя, который представляет собой смесь почвенных микроорганизмов. Для оценки его эффективности перед закладкой на хранение в грунт был проведен электрофорез, который показал, что в образцах суммарной ДНК, выделенной из образцов «ускорителя компостирования», действительно содержится значительное количество бактериальных микроорганизмов различных таксономических групп. При просмотре геля на трансиллюминаторе продукты амплификации в виде специфических светящихся полос присутствовали во всех 8 проанализированных образцах (Рисунок 4.1.)

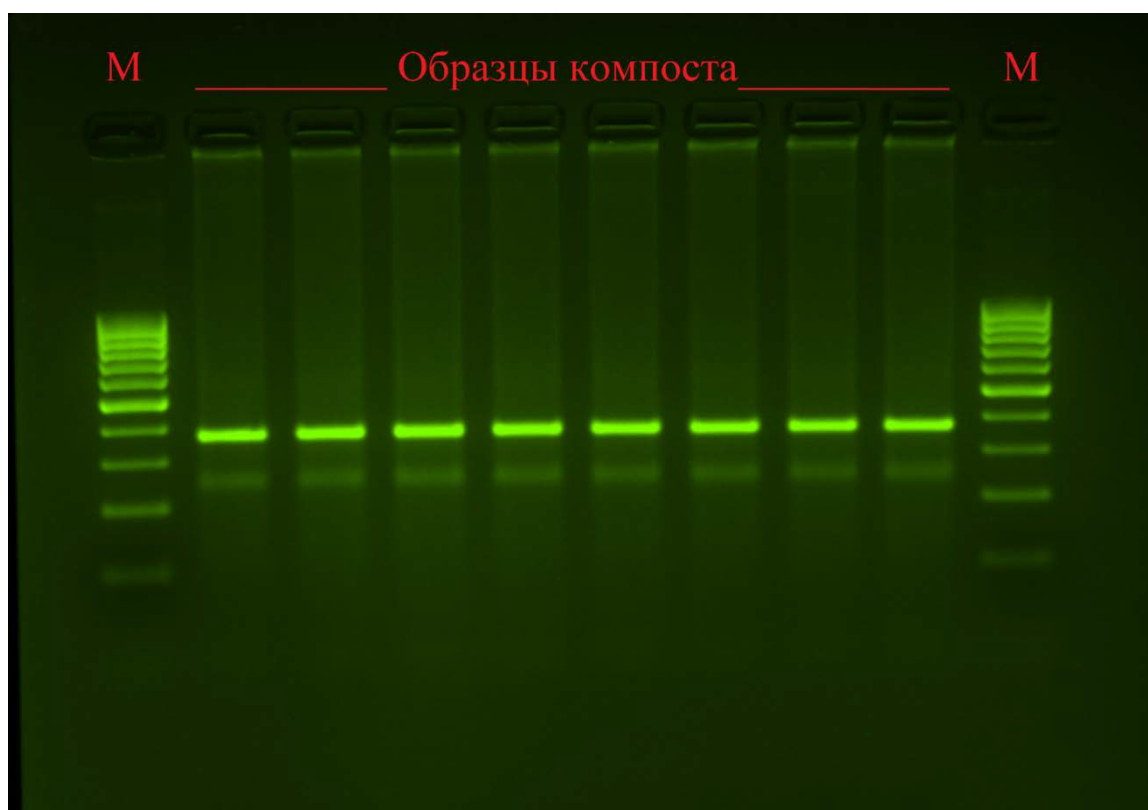


Рисунок 4.1 – Результаты амплификации суммарной ДНК, выделенной из «ускорителя компостирования», с использованием пары универсальных бактериальных праймеров V4/V5. М – маркер длин ДНК «100+ bp DNA Ladder»

Полученные результаты свидетельствуют о наличии высокой концентрации почвенных микроорганизмов в ускорителе, что способствует более интенсивному протеканию процесса биodeградации опытных образцов в условиях лабораторного компостирования.

4.1. Изучение динамики физико-механических, структурных характеристик и морфологии поверхности биоразлагаемых пленок.

Внешний вид образца до и после закладки на компостное хранение представлен на Рисунке 4.2.

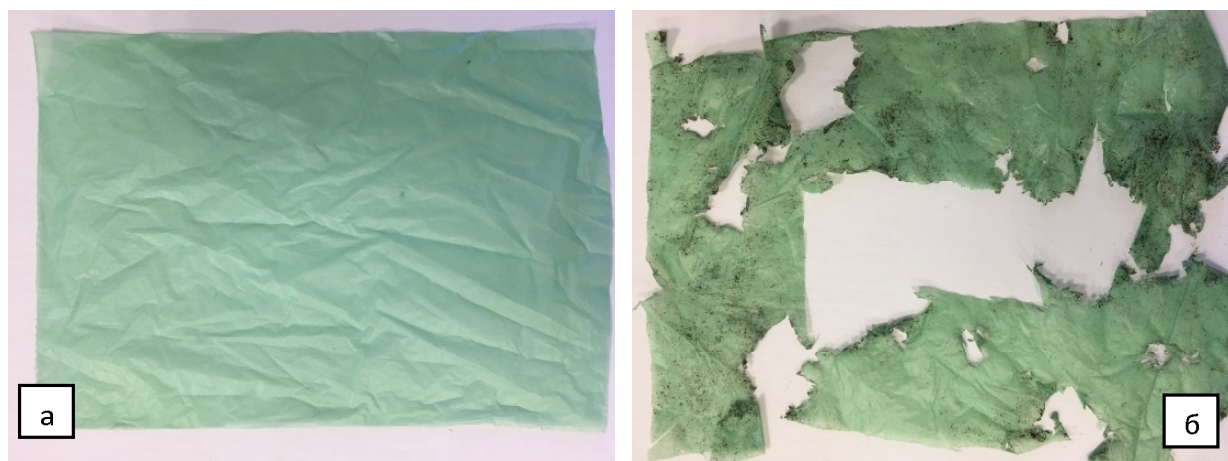


Рисунок 4.2. – Образцы биоразлагаемой пленки на основе PLA/PBAT, помещённые в компост где: а) образец PLA/PBAT перед закладкой; б) образец PLA/PBAT после хранения в грунте в течение 90 суток

Анализ оценки внешнего вида до и после помещения биоразлагаемых пленок в компост наглядно показывает, что лабораторный компост оказывает существенное влияние на протекание деструктивных процессов. Дальнейшие исследований прочностных показателей, а также изменение массы образцов подтвердили результаты проведенной визуальной оценки.

Результаты физико-механических исследований

Результаты исследований изменения массы 1 м^2 биоразлагаемого материала на основе PLA в компосте в течение 90 суток представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты исследований изменения массы PLA/PBAT при компостировании

Номер образца	Фактические результаты: масса 1 м^2 , г			
	0 суток	30 суток	60 суток	90 суток
Среднее значение	2,71	2,52	2,25	1,87
% падения	0	7,01	16,97	31,0

Полученные значения свидетельствуют о значительной потере массы образца биоразлагаемой пленки (более 30%) после 90 суток нахождения в компосте.

Это обусловлено тем, что под воздействием микроорганизмов в грунте происходит разрушение макромолекул PLA с образованием цепочек

одинакового размера. В последствии, наблюдается так называемое равновесие, при котором процесс разложения материала протекает относительно медленно.

Разрыв полимерных связей PLA протекает более интенсивно при значительном повышении температуры компоста, что в свою очередь активизирует протекание термоокислительной деструкции. Аналитически зависимости скорости распада полимерных цепей от теплового воздействия можно рассчитать по уравнению Аррениуса [120,123].

В зависимости от состава компоста, влажности а так же влияния других внешних факторов окружающей среды деструктивные процессы биоразлагаемых материалов могут протекать до 18-24 месяцев [124,125].

Анализируя все полученные результаты можно сделать вывод: компостное хранение полимерных образцов приводит к изменению массы материала, однако характер этих изменений сильно зависит от структуры и состава материала, а также от воздействия дополнительных внешних факторов.

Перед закладкой на компостное хранение образцов из биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT были проведены физико-механические испытания пленок в сравнении с традиционными полимерами на основе полиэтилена.

Физико-механические изменения биоразлагаемых пленок изучали по характерным изменениям показателей силы, N в момент разрушения и удлинения, % исследуемых образцов. Результаты проведенных сравнительных исследований представлены на Рисунках 4.3 и 4.4. Для определения базовых прочностных характеристик опытных биоразлагаемых образцов были проведены сравнительные исследования с полиэтиленовой классической пленкой толщиной 30 микрон, которая использовалась в данном случае как базовый ориентир для оценки кривых растяжение/сжатие.

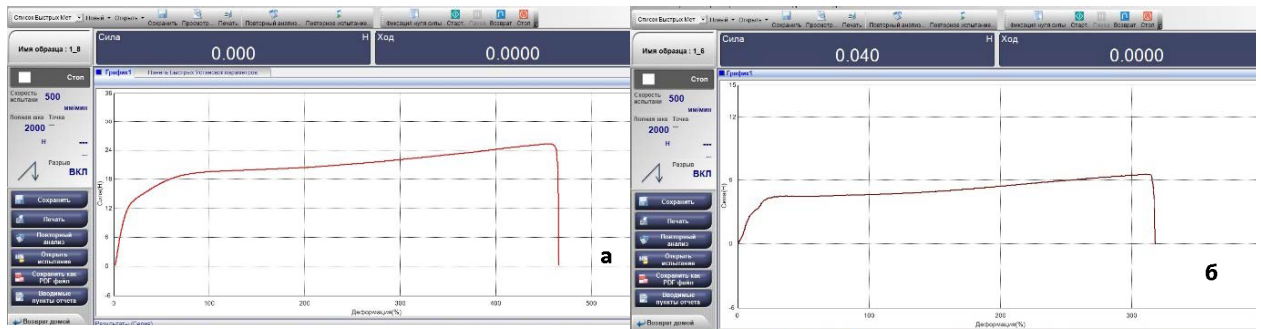


Рисунок 4.3 – Кривая Сила-Удлинение для пленки полиэтиленовой (а) и пленки биоразлагаемой на основе PLA (б) в продольном направлении

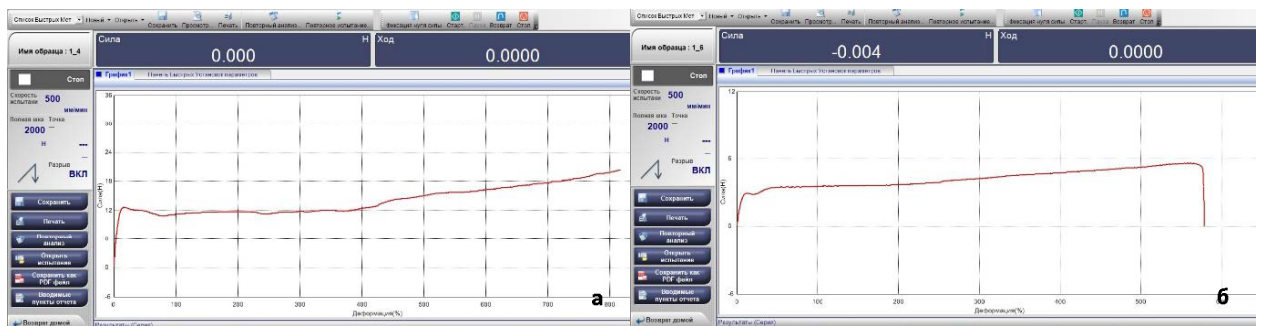


Рисунок 4.4 – Кривая Сила-Удлинение для пленки полиэтиленовой (а) и пленки биоразлагаемой на основе PLA (б) в поперечном направлении

Из представленных данных видно, характер изменения деформации у пленки PE и PLA/PBAT идентичен. Кривая сила-удлинения имеет все 3 типичные для данного полимера стадии деформации: - упругая (обратимая деформация); «течение» образца с образованием так называемой «шейки» и деформация ориентированного полимера.

Проведенный сравнительный анализ биоразлагаемых пленок показал, что максимальные значения разрушающего напряжения при разрыве ниже чем у полиэтиленовой контрольной пленки на 33,0%, относительное удлинение при этом уменьшено практически на 60,0%. Однако следует отметить что полученные прочностные характеристики сопоставимы с требованиями ГОСТ 10354-82 в части нормирования показателей для полиэтиленовой пищевой пленки марки Н.

Разрушающее напряжение при разрыве пленки биоразлагаемой PLA/PBAT в продольном направлении меньше, чем у PE пленки на 32,59%, а

в поперечном направлении увеличивается на 14,08%. Значения относительного удлинения при разрыве в продольном направлении увеличено на 8,8%, а в поперечном снижено на 59,40%. Однако следует отметить, что полученные значения всех испытанных образцов полимерных пленок соответствуют требованиям нормативной документации (ГОСТ 10354-82 для РЕ марки Н). Существенный разброс показателя удлинение можно скорректировать в зависимости от необходимых требований упаковываемого продукта путем использования пластификаторов, повышающих эластичность материала, а также за счет применения органических модификаторов растительного происхождения [125,126,130].

Оценку динамики изменения деструкции биоразлагаемой пленки на основе PLA/PBAT в компосте проводили по изменению прочностных показателей (δ , МПа и ϵ , %). Полученные результаты представлены на Рисунках 4.5 и 4.6.

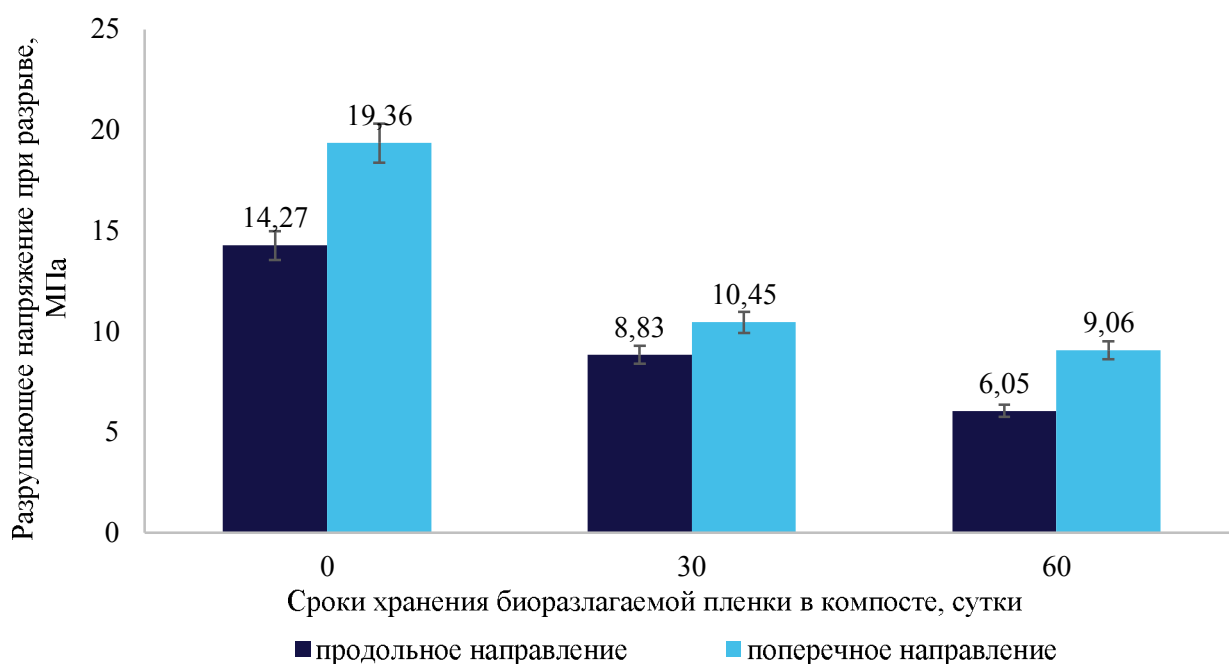


Рисунок 4.5 – Результаты изменения разрушающего напряжения при разрыве, МПа пленки биоразлагаемой на основе PLA/PBAT после компостирования

Таблица 4.2 – Коэффициент деградации пленки PLA/PBAT после 60 суток хранения в компосте

Наименование образца	К _{Д30}	К _{Д60}
PLA/PBAT продольное	1,62	2,36
PLA/PBAT поперечное	1,85	2,14

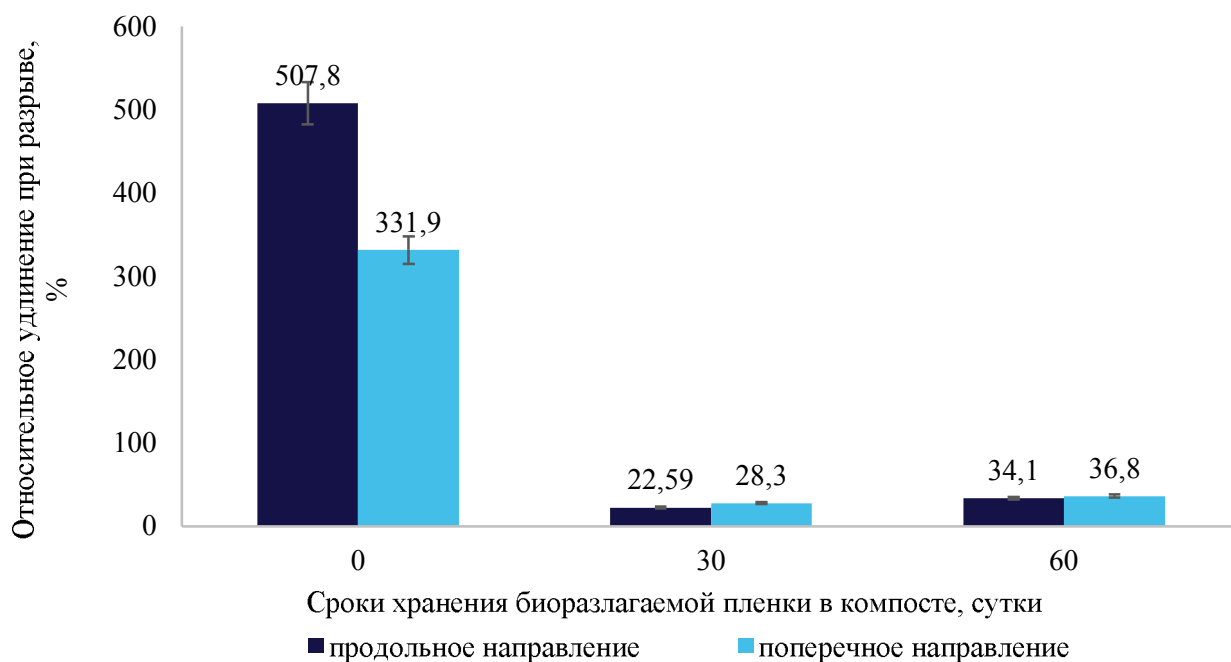


Рисунок 4.6 – Результаты изменения относительного удлинения при разрыве, % пленки биоразлагаемой на основе PLA/PBAT после компостирования

Оценка коэффициента деградации рассчитанного по значению разрушающее напряжение при разрыве показывает, что материал существенно теряет свои прочностные характеристики, особенно после 60 суток хранения.

Анализ полученных данных свидетельствует о протекании деструктивных процессов опытных образцов биоразлагаемых пленок PLA/PBAT практически с первых дней хранения. На представленной диаграмме видно, что уже на 30 сутки компостного хранения прочность падает более чем на 38,0% а относительное удлинение уменьшается более чем на 90,0% (Таблица 4.3).

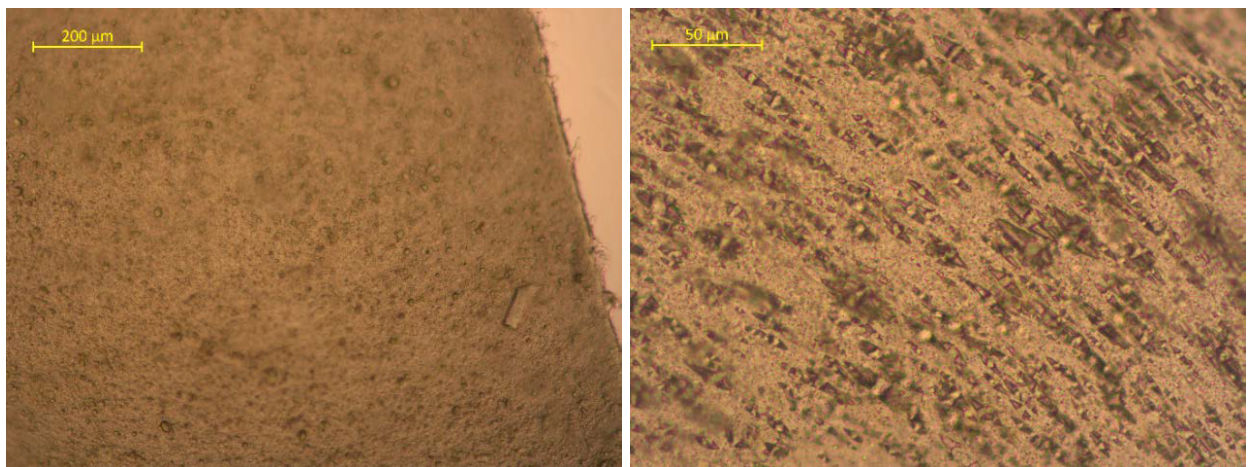
Таблица 4.3 – Результаты изменения прочностных показателей биоразлагаемой пленки на основе PLA/PBAT после компостирования

Наименование показателя	Срок хранения в грунте, сутки	
	30	60
Процент уменьшения δ , МПа по отношению к контрольному образцу:		
В продольном направлении	38,12	57,60
В поперечном направлении	46,02	53,26
Процент уменьшения ε , % по отношению к контрольному образцу:		
В продольном направлении	95,55	93,28
В поперечном направлении	91,47	88,91

Из представленных данных видно, что значения разрушающего напряжения при разрыве материала на основе PLA/PBAT после 60 суток компостирования уменьшаются более чем на 50% по сравнению с контрольными образцами. Относительное удлинение при разрыве уменьшается практически в 2 раза. Сопоставив полученные результаты с данными об изменении массы материала можно резюмировать следующее: биоразлагаемые материалы на основе PLA/PBAT обладают хорошей способностью к ускоренной биodeградации.

Микроскопические исследования

Структурные особенности изменения поверхности опытных биоразлагаемых плёнок на основе PLA и PBAT представлены на Рисунках 4.7, 4.8 и 4.9.



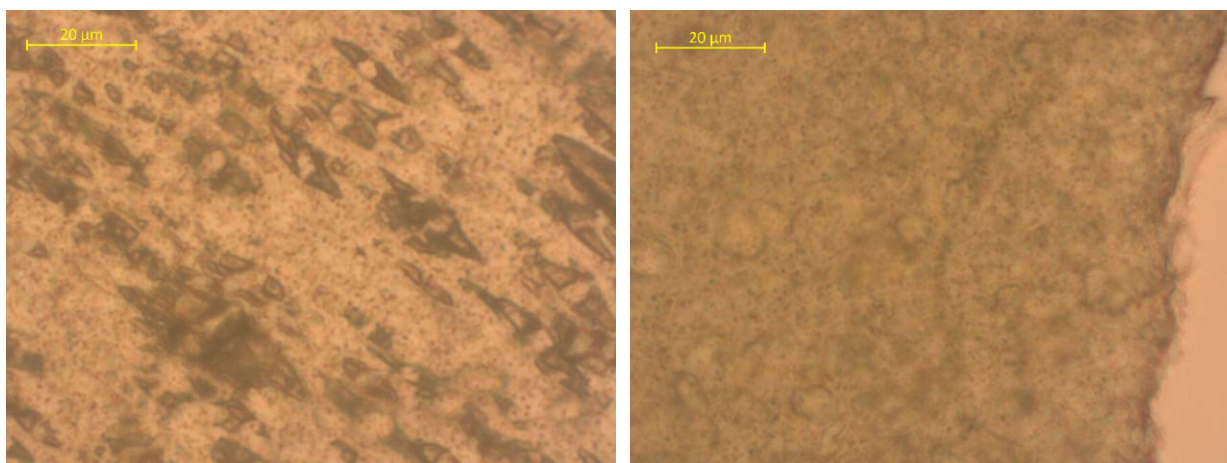


Рисунок 4.7 – Снимки поверхности материала PLA/PBAT до компостирования

На представленных снимках видно, что материал представляет собой смеси неоднородный компанд. Частицы PLA имеют кристаллическую структуру, частицы PBAT более дисперсные. Мелкие темные включения на снимках – это окрашивающий пигмент. На поверхности некомпостированного материала отсутствуют следы механической деструкции.

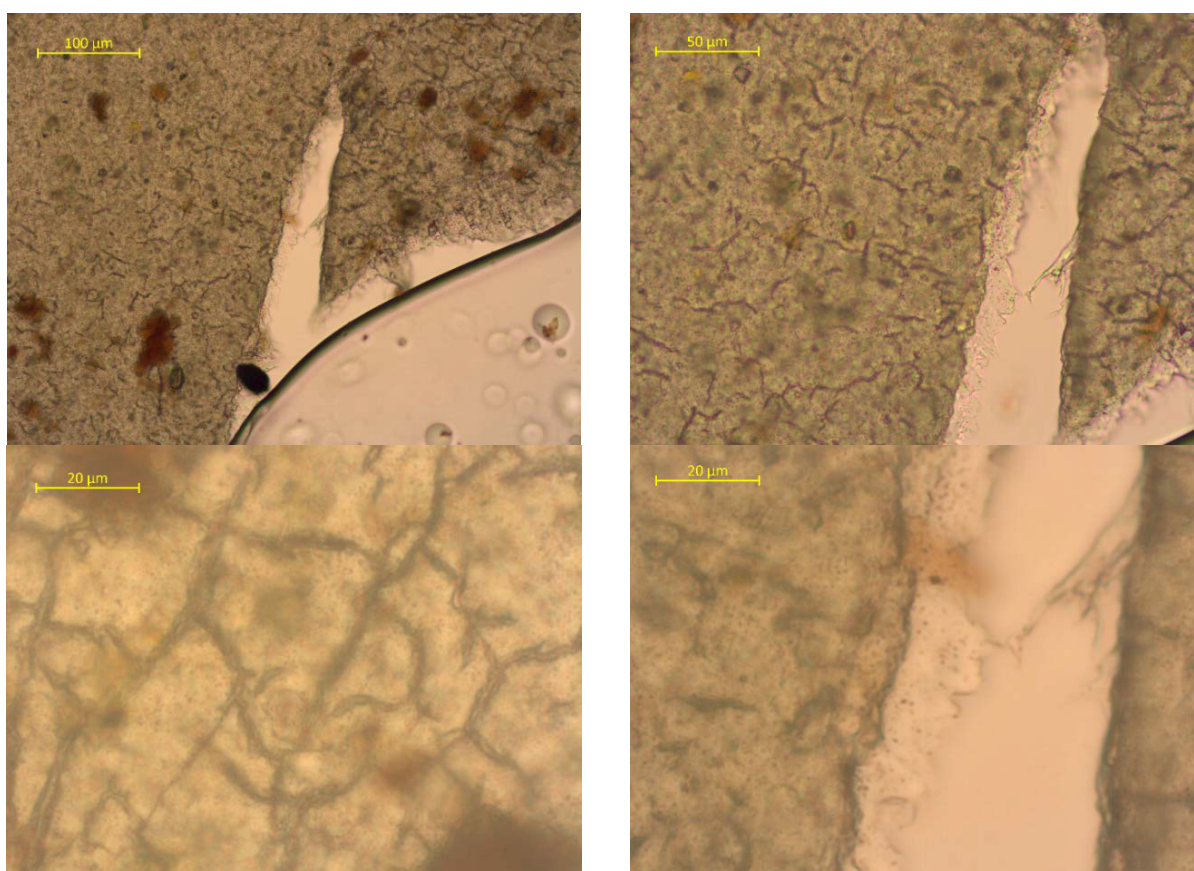
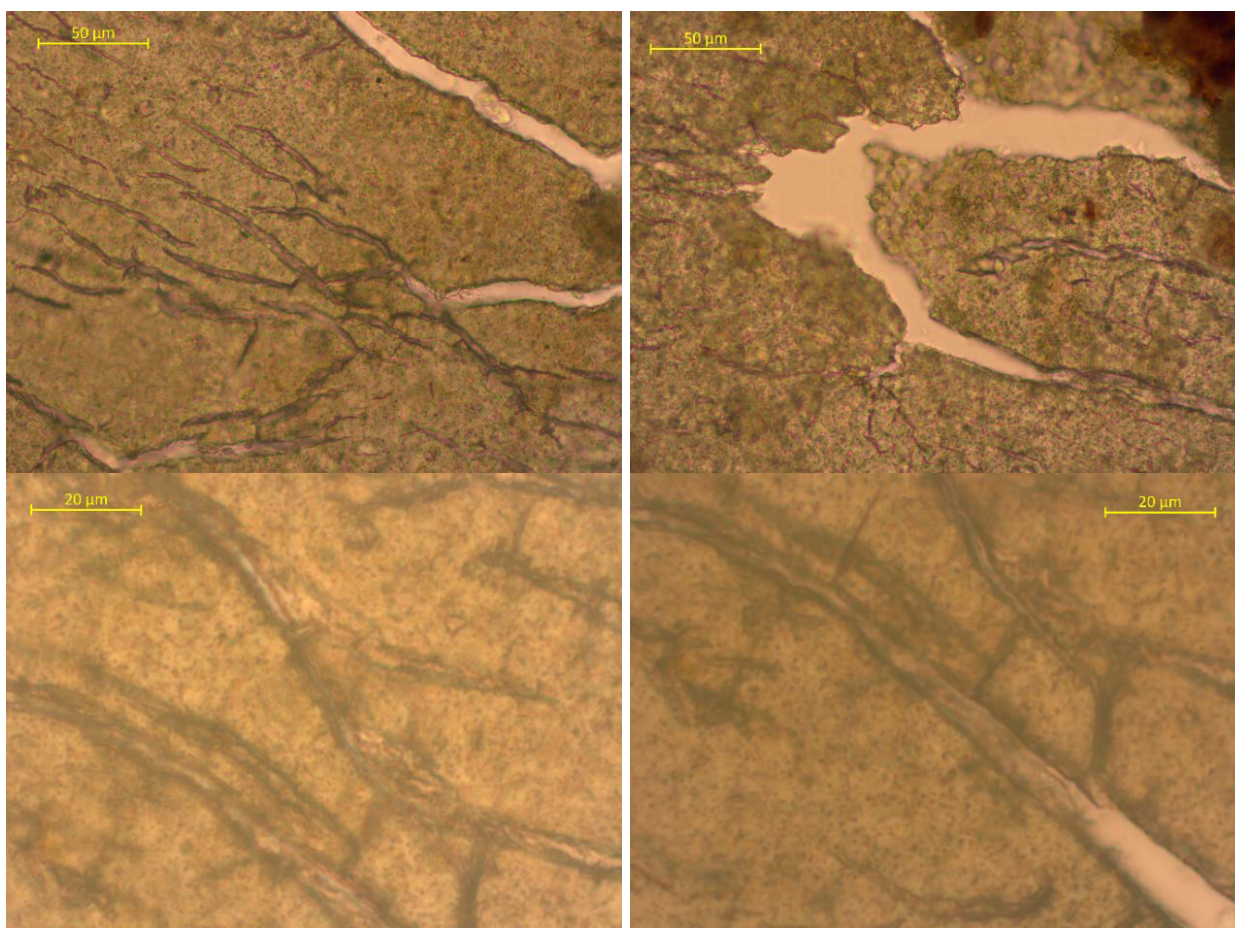


Рисунок 4.8 – Снимки поверхности материала PLA/PBAT после выдержки в компосте в течение 180 суток

На поверхности материала после выдержки в компосте в течение 180 суток уже заметны в большом количестве трещины практически по всем поверхностям. Причем следует отметить, что их расположение неравномерное. Это может быть связано с тем, что композитный материал изначально имеет неравномерную структуру. Частицы РВАТ благодаря своей мелкодисперсности более подвержены деструкции при выдерживании в компосте в естественных условиях (температуре 20°C и относительной влажности не более 80%). Трещины на поверхности пленки не сквозные. На боковом срезе заметны полупрозрачные области, свидетельствующие об уменьшении плотности материала, которое может быть вызвано несколькими причинами, среди которых: протекание окислительных процессов, результат деятельности микроорганизмов и пр.



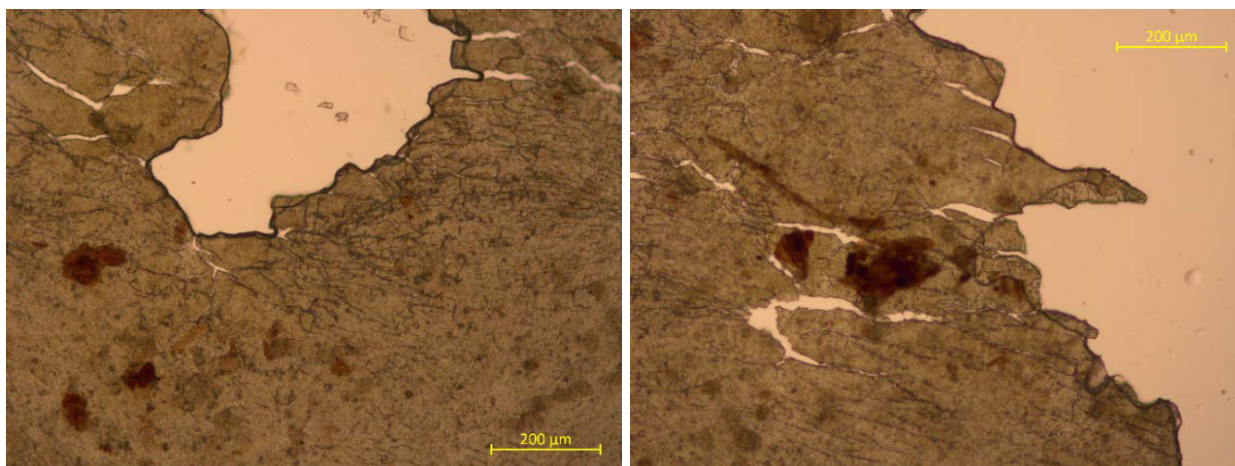


Рисунок 4.9 – Снимки поверхности материала PLA/PBAT после выдержки в компосте в течение 365 суток при различных режимах увеличения

На поверхности материала после выдержки в компосте в течение 365 суток в большом количестве присутствуют трещины практически по всей поверхности. При большем увеличении заметно, что трещины уже прозрачные, а в некоторых местах сквозные. При сравнении образцов после 180 и 365 суток компостирования заметно существенное увеличение трещин практически по всей поверхности материала. Сквозные отверстия наблюдаются даже при минимальных увеличениях. Темные пятна на снимках, это остатки грунта/компоста, в котором выдерживались образцы.

Полученные результаты исследований поверхности материала хорошо коррелируются с результатами физико-механических испытаний.

Результаты спектроскопических испытаний с применением метода ИК Фурье МНПВО представлены на Рисунке 4.10.

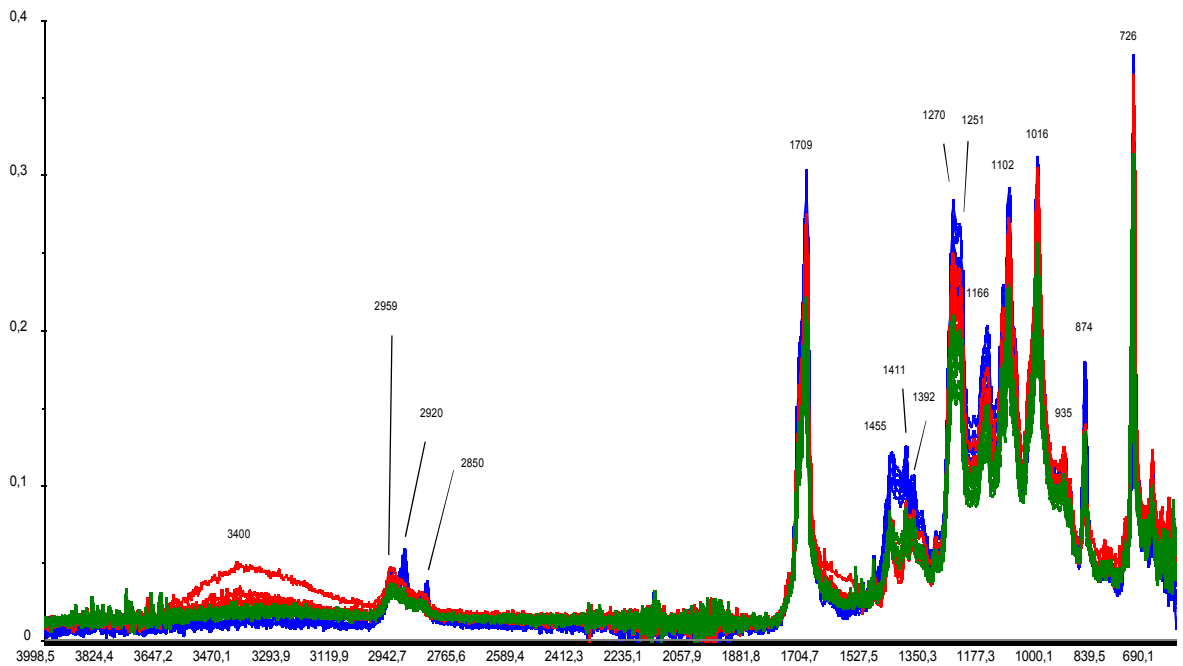


Рисунок 4.10 – ИК-спектры образцов композитов PLA/РВАТ в диапазоне 4000-600 см^{-1} (синий цвет – некомпостируемые; красный цвет – компост 180 суток; зеленый цвет – компост 365 суток)

Для каждого образца был снят ряд спектров: 5 – для некомпостируемых, 6 – для компостируемых в течение 180 суток, 8 – для компостируемых в течение 365 суток. Итого: 19 спектров. Полосы поглощения при 2920 см^{-1} и 2850 см^{-1} размываются у образцов с компостируванием и появляется полоса при 2959 см^{-1} . Значительные различия в спектрах выявлены в диапазоне от 1460 до 1380 см^{-1} , в зависимости от времени компостирувания снижается интенсивность полос в этом диапазоне. Предположительно, происходит разрушение определенных связей при компостирувании, как указано в таблице для полос при 1455 , 1411 , 1392 см^{-1} . (Таблица 4.4.)

Таблица 4.4 – Характеристика полос ИК-спектра

Полоса, см ⁻¹	Функциональная группа
3400	ОН
2959	С-О
2920	СН ₃
2850	СН ₂
1710	С=О
1455	Phenylene (C ₆ H ₄)
1411	С-Н
1392	-C(CH ₃) ₃
1270	СН в СН ₂ и СН группах *
1251	СН в СН ₂ и СН группах *
1166	С-О
1102	С-О-С
1016	Phenylene (C ₆ H ₄)
935	С-О *
874	С=О
726	СН ₂

Также в зависимости от времени компостирования снижается интенсивность узких пиков в диапазоне от 1300 до 1000 см⁻¹ и при 1709 см⁻¹.

На ИК – спектре компостированного PLA/PBAT во всем диапазоне от 690 до 4000 см⁻¹ наблюдаются сильные отклонения от спектра контрольного образца, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов у данного материала особенно после 365 суток компостного хранения.

Микроструктурные исследования биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT

После нахождения в компосте образцов биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT, как уже было установлено раньше, поверхность сильно деформировалась. Представляло интерес оценить эти изменения более подробно с использованием SEM микроскопии. Результаты структурного анализа представлены на Рисунках 4.11 и 4.12.

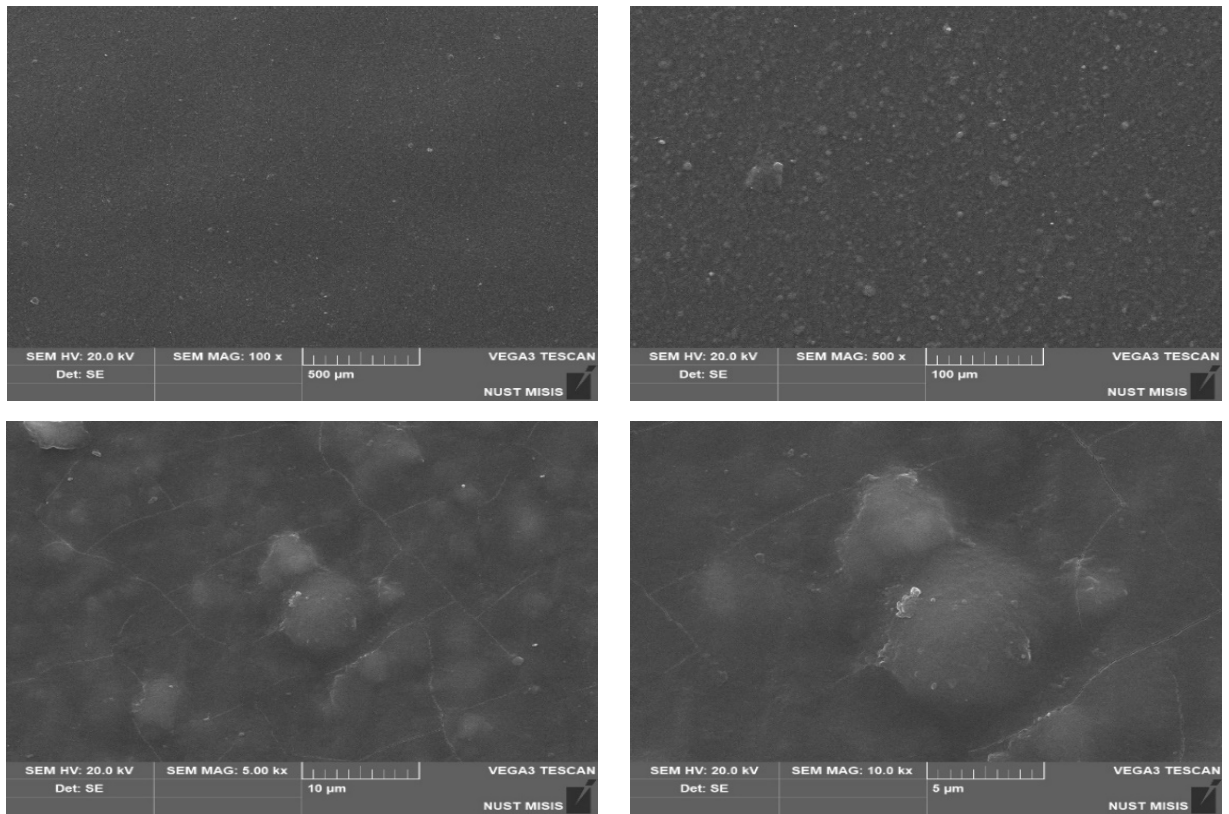


Рисунок 4.11 – Микроснимки поверхности материала PLA/ПВАТ перед закладкой на компостное хранение

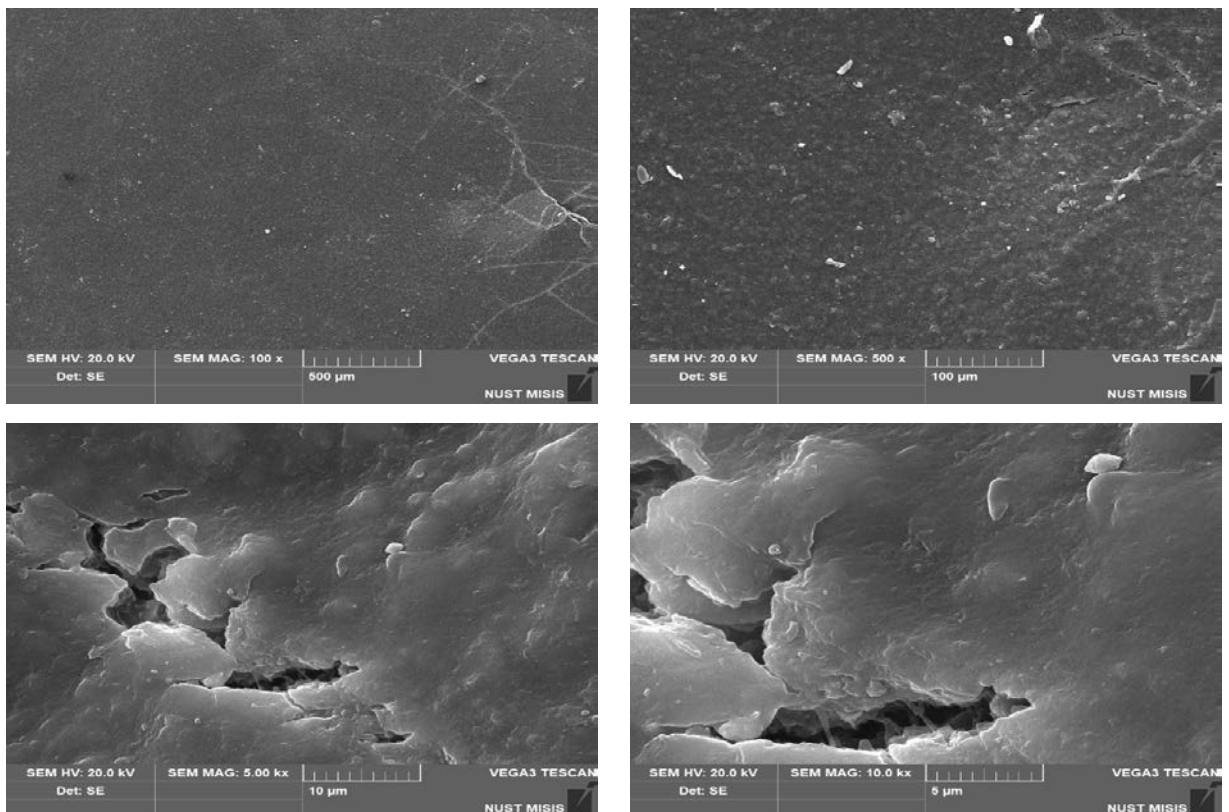


Рисунок 4.12 – Микроснимки поверхности материала PLA/ПВАТ после 120 суток нахождения в компосте

Структурные исследования, проведенные перед закладкой на компостное хранение, показали, что с увеличением кратности изображения на поверхности заметны микротрещины, не уходящие в глубь материала и не влияющие на прочностные характеристики, что подтверждается результатами физико-механических испытаний. Существенных изменений в структуре поверхностных слоев не наблюдается. Частицы PLA имеют кристаллическую структуру, частицы PBAT более дисперсные.

После нахождения образца PLA/PBAT в компосте в течение 120 суток, на его поверхности наблюдаются многочисленные трещины, проколы и отверстия, уходящие в глубь материала. Трещины имеют мицеллярную структуру, что объясняется разнородным составом материала.

При увеличении кратности до 10 000 раз в местах трещин и разрывов материала заметны полупрозрачные области, свидетельствующие об уменьшении плотности материала, которое может быть вызвано несколькими причинами, среди которых: протекание окислительных процессов, результат деятельности микроорганизмов и пр. Согласно литературным данным PLA начинает активно разрушаться при повышенной влажности и температуре более 50°C, тогда как PBAT начинает разрушаться при более низких температурах (20°C и относительной влажности 80%) [100]. При увеличении в 5000 раз на поверхности заметны углубления и рытвины, которые как раз и свидетельствуют о различной скорости разрушения компонентов, входящих в состав пленки.

Элементный состав EDX материала PLA/PBAT представленный на рисунке 2311 установил, что в его состав входят 60-68 % углерода и 16-28 % кислорода. Распределение элементов по поверхности материала довольно равномерное. При увеличении 50 мкм заметна хорошая дисперсность.

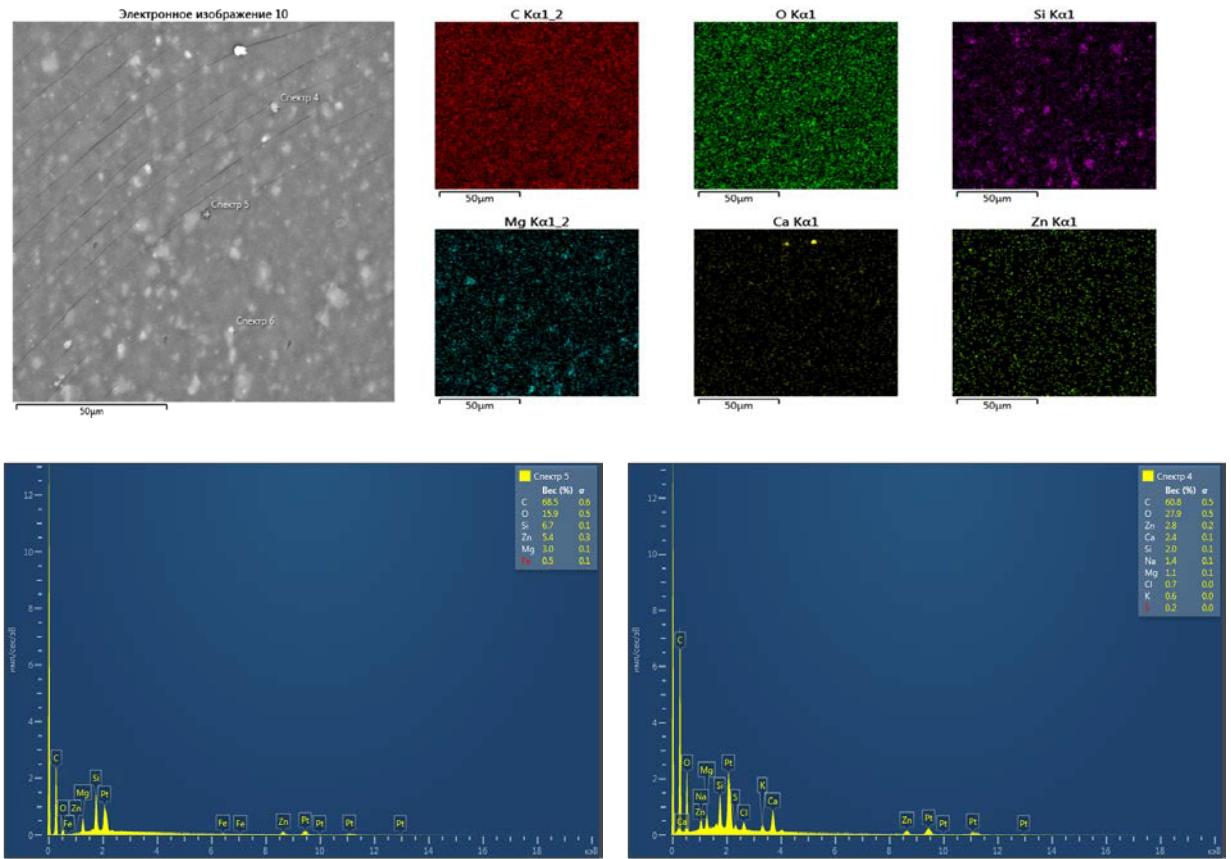


Рисунок 4.13 – EDX Спектрограмма биоразлагаемого материала PLA/PBAT

Резюмируя результаты микроскопических и рентгеноструктурных исследований можно сделать заключение о том, что лабораторное компостирование оказывает существенное влияние на структурно-механические характеристики образцов состава PLA/PBAT. На их поверхности присутствуют в большом количестве трещины и сквозные отверстия, а анализ ИК – спектров показал, что во всем диапазоне от 690 до 4000 см⁻¹ наблюдаются сильные отклонения от спектра контрольного образца особенно явно выражены отклонения в диапазоне от 1460 до 1380 см⁻¹, в зависимости от времени компостирования снижается интенсивность полос в этом диапазоне.

Полученные данные хорошо коррелируются с результатами физико-механических испытаний.

4.2. Изучение динамики физико-механических, структурных характеристик и морфологии поверхности, модифицированных крахмалом биоразлагаемых пленок

Перед началом проведения комплексных исследований, модифицированных крахмалом образцов биоразлагаемых пленочных материалов на основе PLA/PBAT, была проведена визуальная их оценка. Осмотр поверхности материалов показал отсутствие видимых визуальных дефектов, проколов, складок, морщин не обнаружено. Внешний вид образцов до и после компостирования представлен на Рисунке 4.14.

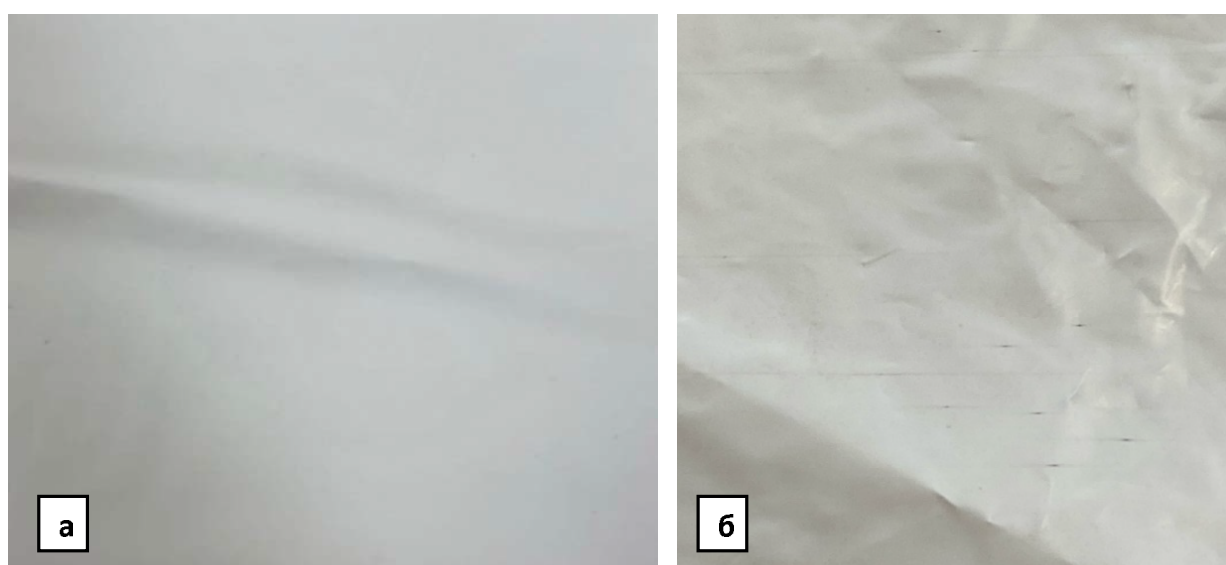


Рисунок 4.14 – Внешний вид образцов биоразлагаемых материалов после хранения в компосте где: поверхность материала состава PLA/PBAT+ крахмал до компостирования (а) и после компостирования (б)

Визуально изменения структуры заметны на поверхности образцов без содержания крахмала. При детальном осмотре на пленке видны трещины. На образцах в состав которых входит крахмал визуальных изменений практически не обнаружено, за исключением изменения цвета печатного рисунка.

Определение физико-механических показателей, модифицированных биоразлагаемых пленок PLA/PBAT+крахмал

Введение низкомолекулярных компонентов в полимерную основу оказывает влияние на его прочностные характеристики. Результаты проведенных исследований изменения разрушающего напряжения при разрыве и относительного удлинения при разрыве модифицированного образца PLA/PBAT+крахмал представлены на Рисунках 4.15 и 4.16. Периодичность проведения исследований составила 15 суток.

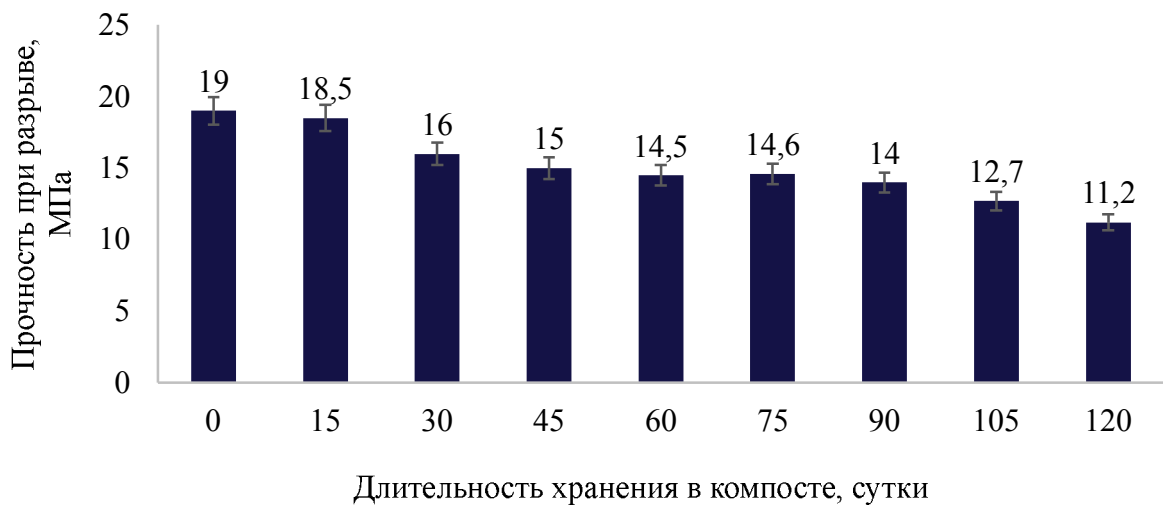


Рисунок 4.15 – Характер изменения разрушающего напряжения при разрыве биоразлагаемого материала PLA/PBAT+крахмал

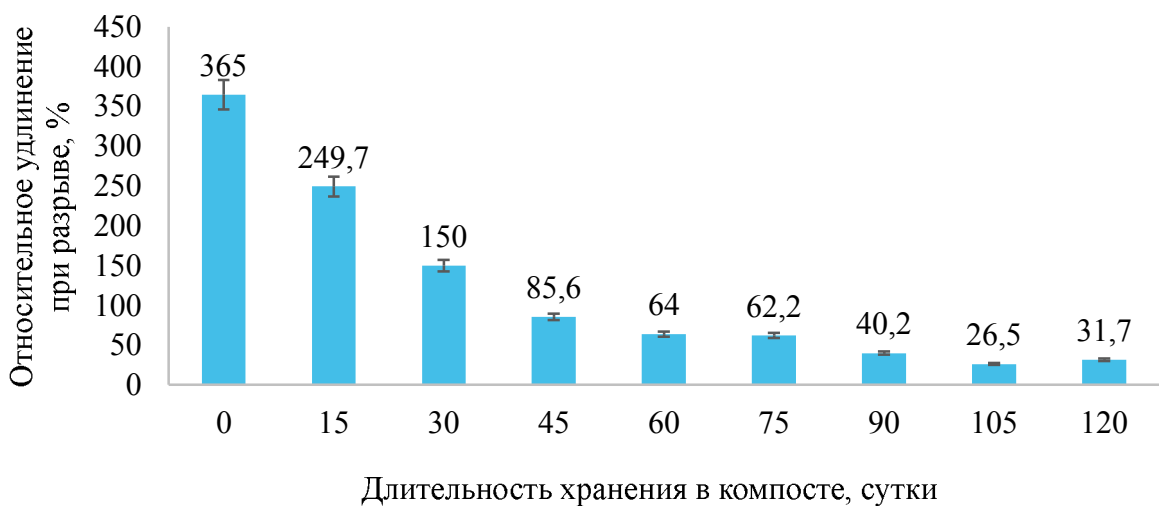


Рисунок 4.16 – Результаты исследований изменений относительного удлинения при разрыве биоразлагаемого материала PLA/PBAT+ крахмал

Из полученных результатов видно, что разрушающее напряжение при разрыве изменяется у всех образцов подвергнутых испытаниям. После 120 суток компостного хранения прочность материала уменьшилась более чем на 40%.

Введение различных модификаторов (органической и неорганической природы) может оказывать влияние на стойкость материала к воздействию окружающей сред. В структуре полимерных и биоразлагаемых материалов присутствуют аморфные и кристаллические агломераты и их соотношение также может влиять на скорость протекания процесса деструкции.

Анализ полученных результатов изменения относительного удлинения при разрыве показал, что введение наполнителей оказывает влияние на эластичность материала. В частности, для образцов биоразлагаемой пленки с крахмалом на протяжении всего срока хранения в компосте значения показателя находилось практически на одном уровне 650-700%, в то время как у образцов пленки без крахмала наблюдается резкое падение показателя более чем в 10 раз (с 365% до 31,7%). Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что введение органических компонентов оказывает существенное влияние на изменение эластичности и относительного удлинения при разрыве модифицированных крахмалом биоразлагаемых пленок на основе PLA/PBAT. Изменение массы образцов при компостном хранении представлено в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты исследований изменения массы 1м² исследуемых образцов PLA/PBAT+крахмал

Показатель	Фактические результаты: масса 1м ² , г		
	0 суток	60 суток	120 суток
Среднее значение массы, г	45,1	40,1	35,7
% падения массы	0	11,1	20,8

Масса 1м² материала начинает интенсивно уменьшаться и к 120 суткам компостного хранения образца, модифицированного крахмалом PLA/PBAT,

составляет более 20,0%. Перед проведением измерений образцы пленки выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 2 часов. Такой подход позволил удалить остатки влаги на поверхности внутри образца и получить более точные результаты.

Изменение массы свидетельствует о протекании деструктивных процессов при компостировании, что подтверждается результатами физико-механических и микроструктурных исследований, однако характер этих изменений сильно зависит от структуры и состава материала.

Исследования изменения прочности сварных швов проводили в течение всего срока компостного хранения с интервалом 15 суток. Сформированные сварные соединения перед проведением испытаний оценивали визуально: полученные швы ровные без видимых дефектов, способных оказать влияние на достоверность полученных результатов. Результаты исследований представлены на Рисунке 4.17.

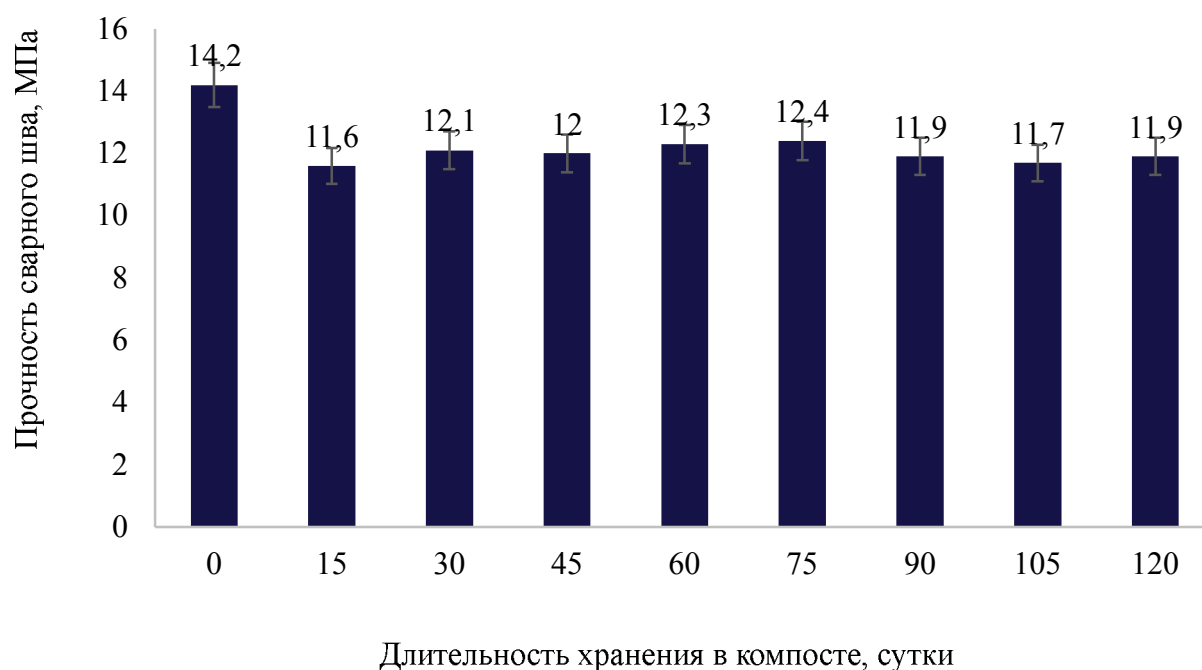


Рисунок 4.17 – Результаты исследований изменения прочности сварного шва модифицированных биоразлагаемых материалов PLA/PBAT+крахмал при хранении в компосте в течение 120 суток

Анализ представленных на Рисунке 4.17 данных показывает, что прочность сварных швов уменьшается на 16,2% по сравнению с не компостируемым образцом. Визуальная оценка образцов после проведения испытаний показывает следующую закономерность, более 80% разрушений материала происходит не по шву, а по поверхности самого материала, что свидетельствует о том, что прочность полученного сварного соединения выше чем прочность самого материала.

Расчетные значения коэффициента деградации представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Коэффициент деградации для пленки PLA/PBAT, рассчитанный по значению прочности при разрыве материала в продольном направлении

Наименование образца	К _{д15}	К _{д30}	К _{д45}	К _{д60}	К _{д75}	К _{д90}	К _{д105}	К _{д120}
PLA/PBAT+ Крахмал	1,03	1,19	1,27	1,31	1,30	1,36	1,49	1,69

Представленные в таблице значения также свидетельствуют о необратимых деструктивных процессах, протекающих у опытных образцов при компостном хранении. Уже после 30 дней выдержки наблюдается увеличение коэффициента на 20%, к концу срока его рост составляет 69%.

При оценке эффективности за оптимальное значение было принято значение более 1,25. Исходя из этого можно констатировать, что после 45 суток компостирования начинается необратимый процесс деструкции.

Протекание деструктивных процессов у модифицированных крахмалом биоразлагаемых образцов PLA/PBAT также подтверждается результатами проведенного микроскопического SEM анализа. Микроснимки поверхности представлены на Рисунках 4.18 и 4.19.

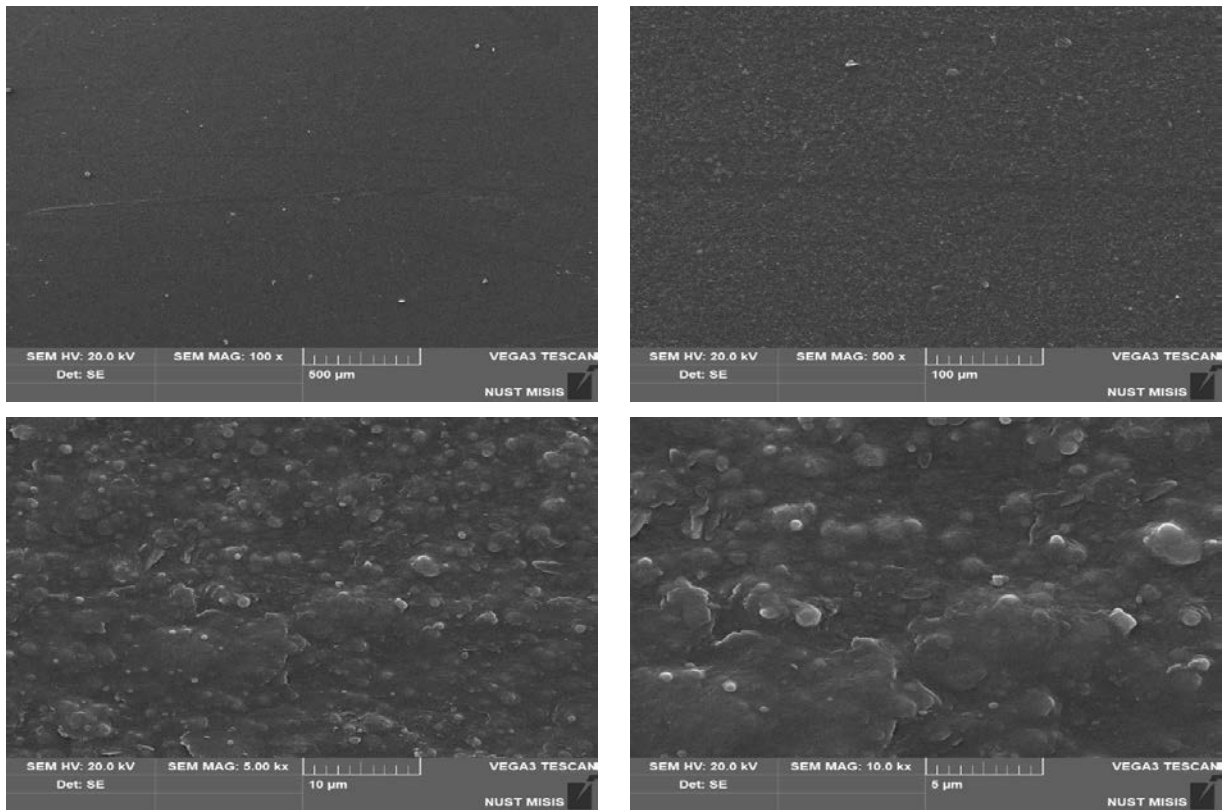


Рисунок 4.18 – Микроснимки поверхности материала PLA/ПВАТ модифицированного крахмалом перед закладкой на компостное хранение

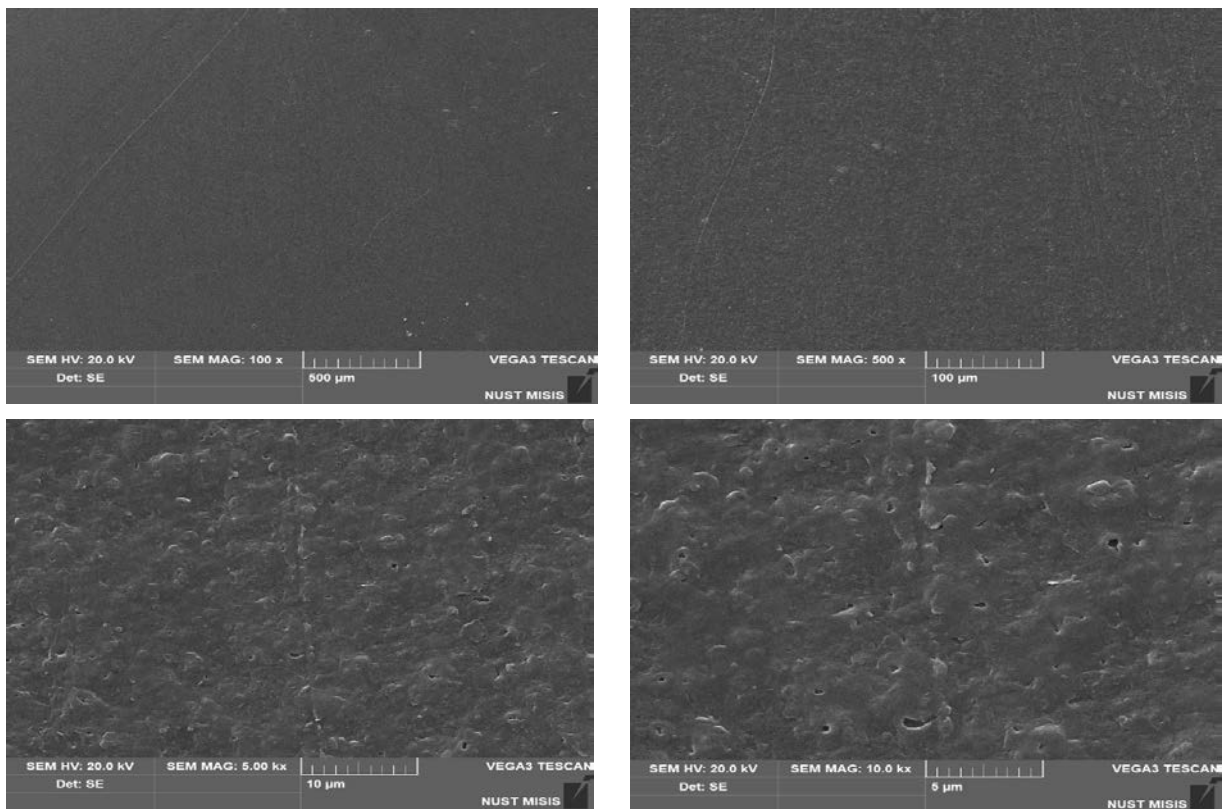


Рисунок 4.19 – Микроснимки поверхности материала PLA/ПВАТ модифицированного крахмалом после 120 суток компостного хранения

Структурные исследования, проведенные перед закладкой на компостное хранение образцов биоразлагаемой пленки состава PLA/PBAT с крахмалом, показали, что с увеличением кратности изображения на поверхности не заметны микроцарапины, которые могут изначально влиять на прочностные показатели, что подтверждается результатами физико-механических испытаний. Кроме того, при большом увеличении видно, что материал довольно неоднородный, что свидетельствует о разнородности полимеров, входящих в состав материала.

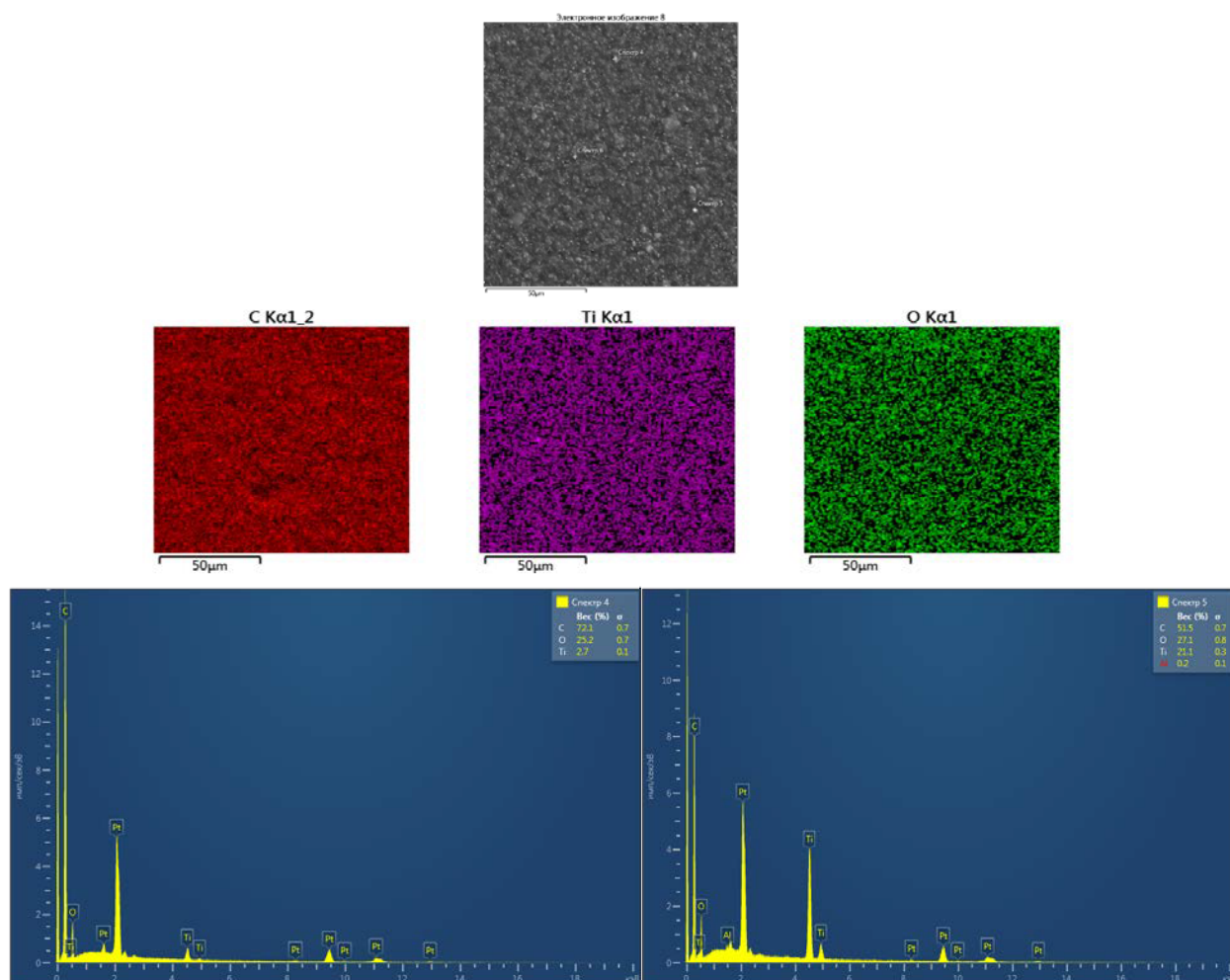


Рисунок 4.20 – EDX Спектрограмма биоразлагаемого материала PLA/PBAT модифицированного крахмалом

Полученные результаты рентгеновской спектроскопии EDX биоразлагаемого модифицированного крахмалом материала PLA/PBAT свидетельствуют о наличии в его составе двух основных элементов: углерод, кислород. Титан, обнаруженный в результате EDX анализ, входит в состав

оксида, который в качестве красителя добавляется в пленку обычно в количестве 3,0-7,0 %. В данном случае такой процент красителя объясняется неоднородностью материала. Дисперсное распределение частиц показывает их довольно плотное и равномерное распределение в структуре материала, кроме вышеупомянутого TiO_2 .

Результаты микроструктурных исследований показывают о значительных структурных изменениях у исследованных опытных образцов биоразлагаемых материалов после хранения в компосте в течение 120 суток. Полученные результаты хорошо коррелируются с данными об изменении физико-механических характеристик.

Результаты спектроскопических испытаний образца пленки состава PLA/PBAT с крахмалом, проведенные методом ИК Фурье МНПВО в интервале $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ представлены на Рисунке 4.21.

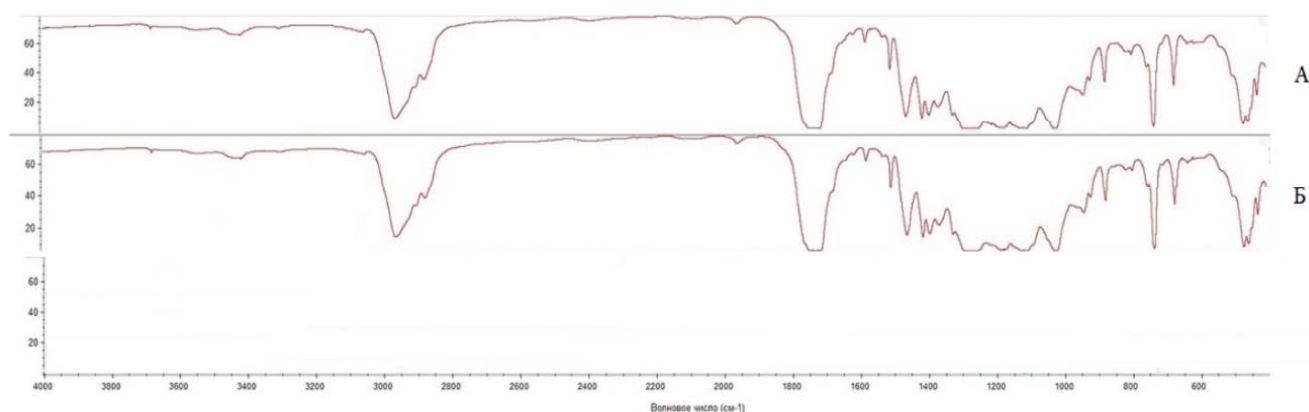


Рисунок 4.21 – ИК-спектр волнового поглощения веществами, содержащимися в нулевом контрольном образце (А) и в образце после компостирования (Б)

Представленные на рисунке полосы поглощения в ИК области спектра $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ у образцов биоразлагаемой модифицированной пленки характерны для валентных и деформационных колебаний группы $-\text{CH}_2-$ в диапазоне $2840\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ и 1450 см^{-1} . Валентная группа $-\text{C}-\text{C}-$ групп проявляется в области 875 см^{-1} . Деформационные $-\text{CH}_3$ группы ($1380\text{-}1420\text{ см}^{-1}$)

¹⁾, а валентные колебания –СН– группы отмечается (875 см⁻¹). Валентные колебания бензольного кольца наблюдается в области 1500 см⁻¹ (Таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Характеристика полос ИК-спектра.

Полоса, см ⁻¹	Функциональная группа
3400	ОН
2959	С-О
2920	СН ₃
2850	СН ₂
1710	С=О
1455	Phenylene (C ₆ H ₄)
1411	С-Н
1392	-C(CH ₃) ₃
1270	СН в СН ₂ и СН группах *
1251	СН в СН ₂ и СН группах *
1166	С-О
1102	С-О-С
1016	Phenylene (C ₆ H ₄)
935	С-О *
874	С=О
726	СН ₂

На ИК – спектре компостируемого модифицированного крахмалом биоразлагаемого материала PLA/PBAT во всем диапазоне от 690 до 4000 см⁻¹ наблюдаются сильные отклонения от спектра контрольного образца, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов у данного компаунда после 120 суток хранения в компосте.

4.3. Изучение динамики физико-механических, структурных характеристик и морфологии поверхности, модифицированных бетулином биоразлагаемых пленок

Образцы биоразлагаемой пленки на основе PLA/PBAT модифицировали путем добавления антимикробной природной добавки бетулин с концентрацией активного вещества 80% с применением валкового оборудования с последующим формованием тонких пластин. Концентрация антимикробной добавки в полученных образцах составляла 0,5% и 2,0%.

Полученные образцы были помещены в компост для оценки их биодegradуемости. Контроль физико-механических показателей опытных

образцов проводили через каждые 15 суток в течение 120 суток. (Рисунок 4.22 и 4.23)

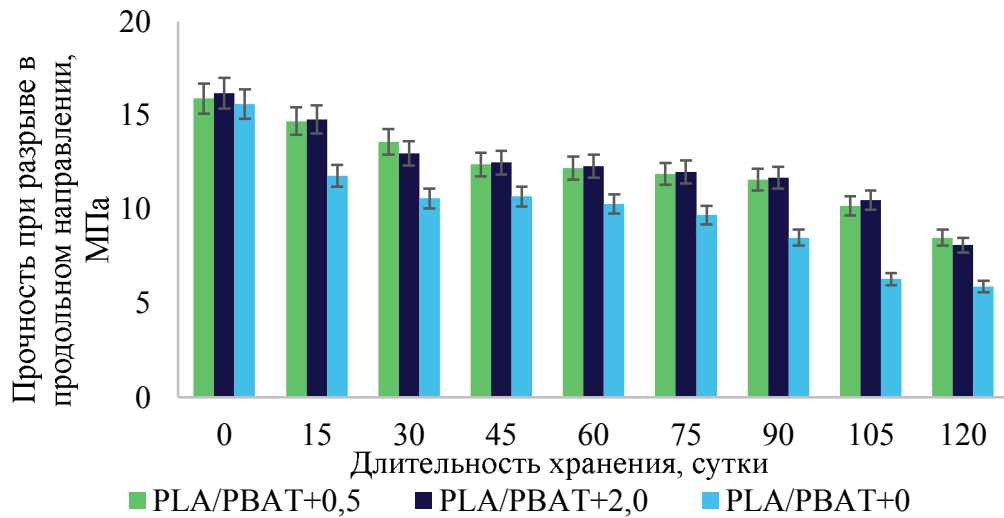


Рисунок. 4.22 – Результаты исследований прочности при разрыве биоразлагаемой пленки PLA/PBAT модифицированной антимикробным компонентом с концентрацией 0,5 и 2,0% после выдержки в компосте в течение 120 суток

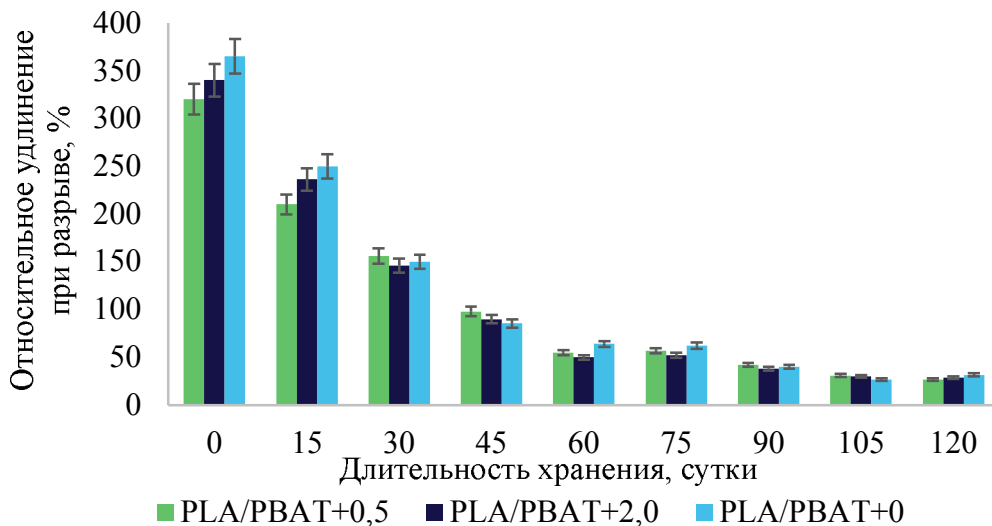


Рисунок. 4.23 – Результаты исследований относительного удлинения при разрыве биоразлагаемой пленки PLA/PBAT модифицированной антимикробным компонентом с концентрацией 0,5 и 2,0% после выдержки в компосте в течение 120 суток

У образца биоразлагаемой пленки PLA/PBAT после 120 суток хранения в компосте наблюдается уменьшение показателя на 62,2% в продольном направлении, а у образца состава PLA/PBAT с концентрацией антимикробной добавки 0,5% - 50,0% и концентрацией 2,0% - 46,5% соответственно. Характер изменения относительного удлинения при разрыве модифицированных пленок аналогичен немодифицированным образцам (уменьшение с 340% до 29%).

В таблице 4.8 представлены расчетные коэффициенты деградации через прочность при разрыве биоразлагаемой пленки модифицированной антимикробной добавкой.

Таблица 4.8 – Коэффициент деградации биоразлагаемой пленки модифицированной антимикробной добавкой с концентрацией 0,5% и 2,0%

название	К _{д15}	К _{д30}	К _{д45}	К _{д60}	К _{д75}	К _{д90}	К _{д105}	К _{д120}
PLA/PBAT 0	1,32	1,47	1,46	1,51	1,60	1,84	2,48	2,64
PLA/PBAT 0,5	1,08	1,17	1,28	1,30	1,34	1,37	1,56	1,87
PLA/PBAT 2,0	1,09	1,25	1,30	1,32	1,35	1,38	1,54	2,00

Анализ полученных результатов показал, что введение антимикробной добавки оказывает влияние на скорость деструкции материала. опытные образцы без антимикробной в диапазоне компостного хранения от 15 до 45 суток показали довольно низкое протекание деструктивных процессов, однако после 60 суток процесс пошел более интенсивно и к 120 суткам хранения приблизился к 2,0. Исходя их полученных данных можно констатировать, что введение антимикробной добавки, снижает скорость протекания деструктивных процессов на начальных сроках компостирования.

Микроструктурные исследования

Оценка структуры модифицированных биоразлагаемых материалов PLA/PBAT также проводилась SEM, по результатам которой было установлено что образец представляет собой неоднородный смесевой компаунд. Частицы PLA имеют кристаллическую структуру, частицы PBAT

более дисперсные. Частицы бетулина также неравномерно распределены по массе полученного материала.

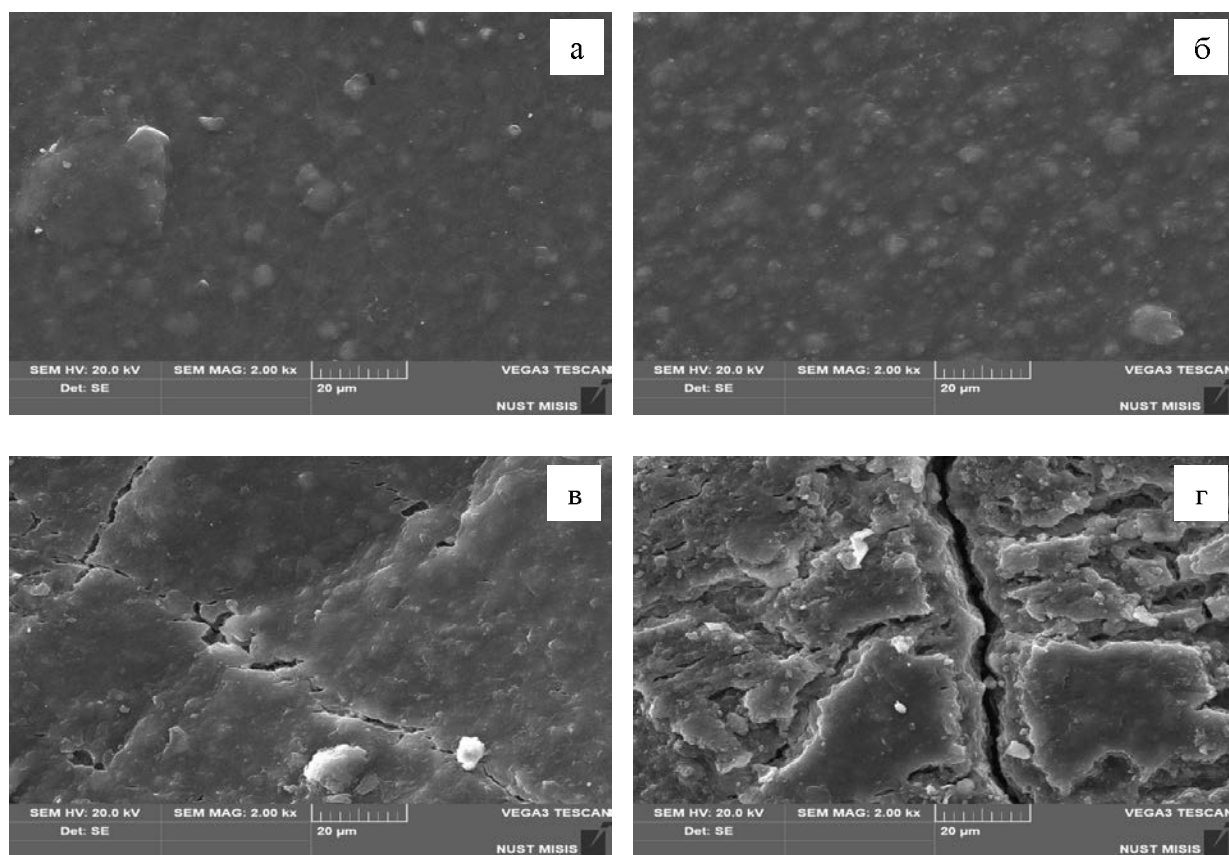


Рисунок 4.24 – Микроснимки поверхности биоразлагаемого материала PLA/PBAT модифицированного бетулином в концентрации 2,0% перед помещением в компост (а и б) и после 120 суток хранения (в и г)

После 120 суток хранения в компосте на поверхности материала наблюдаются многочисленные трещины, уходящие в глубь материала. Трещины имеют мицеллярную структуру, что объясняется разнородным составом материала. При сравнении снимков поверхности материала с образцами биоразлагаемых пленок состава PLA/PBAT без антимикробной добавки заметно, что деструкция материала протекает менее интенсивно и характер поверхностных деформаций отличается от немодифицированных материалов. На Рисунке 4.24. в и г заметны каналы и углубления. Вероятно, они могли образоваться после разрушения внесённого модификатора бетулина. Литературные данные также подтверждают тот факт, что введение

антимикробных добавок несколько замедляет процесс деструкции материала при компостировании [62,65].

4.4. Исследование влияния УФ- облучения на динамику прочностных свойств и структуры образцов на основе биоразлагаемой матрицы

Важную роль в механизме биоразложения играют факторы окружающей среды - внешнего физического, термического, фотометрического воздействия [456]. Так, например, на скорость деградации PLA оказывает существенное влияние повышенная температура в пределах 50-70°C, которую не всегда удаётся соблюдать в условиях бытового компостирования.

Известно, что воздействие на полимер УФ света может ускорить его старение за счет изменения микроструктуры в виде разрыва цепи [457,458], сшивания [457,459,460]. Например, молекулярные массы PE, PS, PMMA уменьшаются после УФ облучения, что приводит к потере его механической прочности [244,255]. В основе старения полимеров, вызванного УФ-излучением, лежит фотоокислительная деградация, приводящая к образованию свободных радикалов [244,255].

Вопросы влияния облучения на полимерные композиции изучены довольно глубоко [252,461], в то время как механизмы разрушения биополимеров при воздействии УФ излучения рассмотрены недостаточно. В работах [462] рассмотрены два механизма фотодегradации PLA. Один из них включает расщепление цепи и образование двойных углерод-углеродных связей (C=C двойная связь) и гидропероксидной группы (O-O-H) на вновь образованных концах цепи. Другой механизм основан на радикального окисления с образованием ангидридов и гидропероксидов [463,464].

Визуальная оценка внешнего вида

Внешний вид образцов до и после облучения представлен на Рисунке 4.25. Образцы биоразлагаемых пленок на основе PLA и PBAT до облучения имеют гладкую, матовую поверхность, полупрозрачные, без блеска. Образец после облучения УФ в течении 24 часов визуально дефектов не имеет, сохраняется эластичность. Облученные материалы имеют более выраженные

физические дефекты: поверхность рыхлая шершавая, наблюдаются в большом количестве разрывы материала. При сравнении с необлучённым образцом отмечается повышенная хрупкость. Образцы, не подвергнутые облучению после 120 суток компостного хранения, стали более мутными и шероховатыми. На поверхности заметны проколы и трещины, приводящие к ухудшению прочностных показателей.

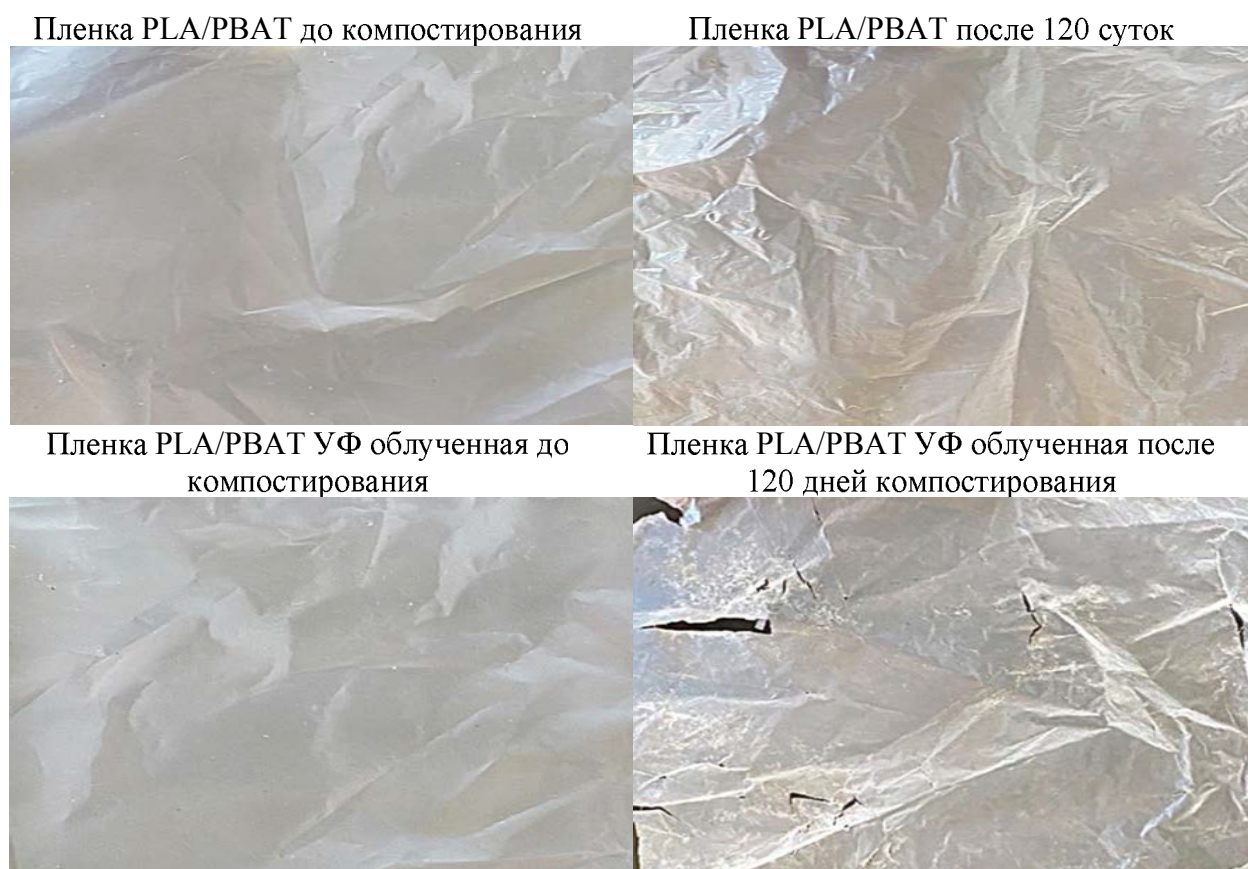


Рисунок 4.25 – Визуальное исследование поверхности образцов до и после облучения

Физико-механические исследования

Оценку влияния УФ-излучения на динамику протекания деструктивных процессов биоразлагаемой пленки на основе PLA/PBAT в компосте проводили по изменению физико-механических показателей (δ , МПа и ε , %). Результаты представлены на Рисунках 4.26 и 4.27.

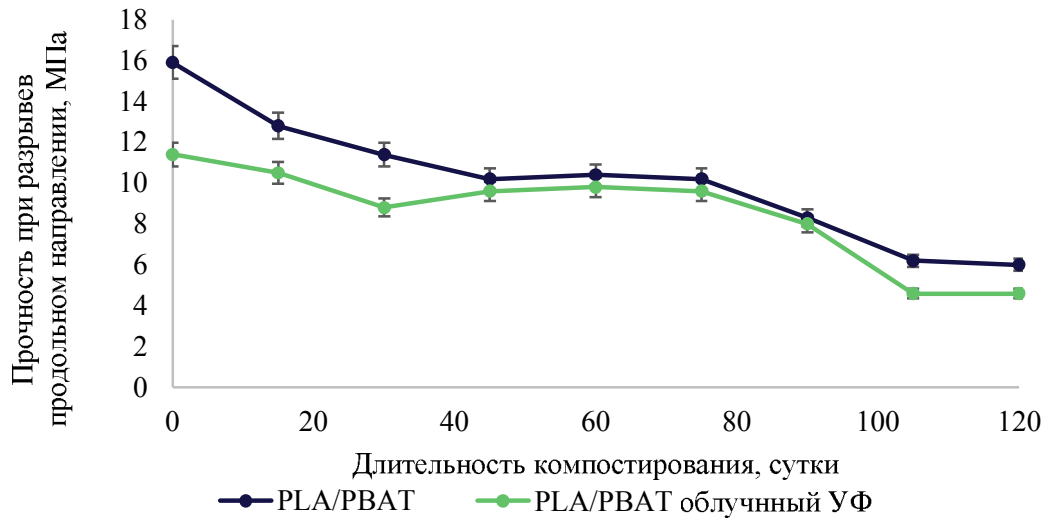


Рисунок 4.26 – Динамика изменения прочности при разрыве образцов пленки PLA/PBAT при компостном хранении в течение 120 суток

Анализ полученных результатов показал, что характер изменения прочностных показателей у облученных и необлученных материалов уменьшается за 120 суток компостного хранения на 60,4 - 62,3% по сравнению с начальным контрольным измерением перед закладкой на хранение.

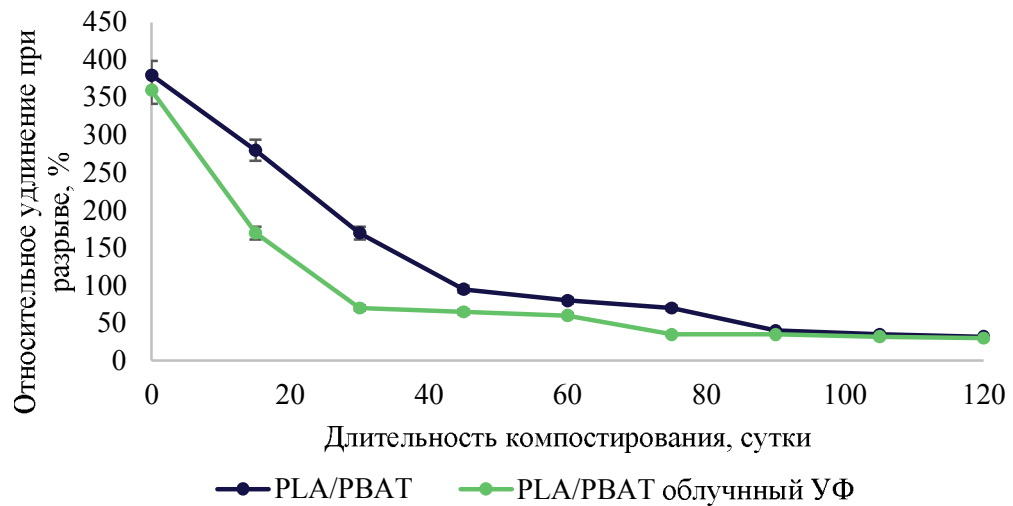


Рисунок 4.27 – Динамика изменения относительного удлинения при разрыве образцов пленки PLA/PBAT при компостном хранении в течение 120 суток

Относительное удлинение при разрыве облученных и необлученных материалов меняется очень резко. Уже к 30 суткам хранения происходит уменьшение показателя в 2,2 раза у необлученной пленки и в 5,4 раза у

образцов после облучения. Как видно из представленных на рисунке данных, после резкого падения показателя «относительное удлинение при разрыве, %» наблюдается некоторая стабилизация. Dammak, Kalita и другие в своих работах отметили аналогичный эффект, который связали с тем, что под воздействием почвенных микроорганизмов при компостировании процесс разрушения макромолекул PLA протекает с образованием цепочек одинакового размера. Начиная с 45 суток компостирования, наблюдается так называемое равновесие, при котором разложение материала протекает относительно медленно. Полученные нами результаты хорошо коррелируются с работами [48,60,235,465,466].

Гардетт с коллегами наблюдали быстрое снижение поглощения УФ-облученного PLA между 250 и 400 нм в течение первых 20 часов УФ-облучения [462]. Это объясняется разрывами цепей PLA, активированными фотоокислением и, как следствие, падением прочностных характеристик.

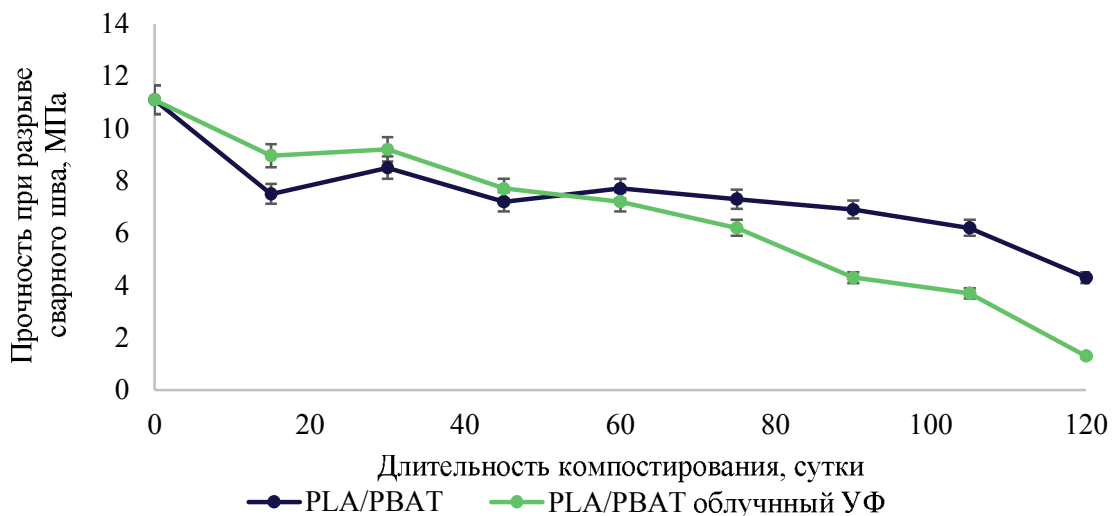


Рисунок 4.28 – Динамика изменения прочности при разрыве сварного шва образцов PLA/PBAT

Прочностные характеристики сварных соединений изменяются по аналогичной с прочностью материала закономерностью. После 60 суток компостного хранения у всех образцов наблюдается падение прочности сварного шва и к концу 120 суток оно составляет 2,6 раза для необлученных

образцов и 8,5 раз для образцов после обработки УФ излучением. (Рисунок 4.28)

Отметим, что на 90 сутки у облученного образца PLA/PBAT наблюдали резкое падение показателя прочности сварного шва, что коррелирует с полученными данными о прочности материала.

В таблице 4.9 представлены коэффициенты деградации расчетные через прочность при разрыве биоразлагаемой пленки PLA/PBAT до и после УФ облучения

Таблица 4.9 – Коэффициент деградации биоразлагаемой пленки PLA/PBAT до и после облучения

название	Кд ₁₅	Кд ₃₀	Кд ₄₅	Кд ₆₀	Кд ₇₅	Кд ₉₀	Кд ₁₀₅	Кд ₁₂₀
PLA/PBAT	1,24	1,39	1,56	1,53	1,56	1,92	2,56	2,65
PLA/PBAT +УФ	1,09	1,30	1,19	1,16	1,19	1,43	2,48	2,48

Анализ полученных результатов показал, что образцы биоразлагаемых материалов неподверженные при компостировании теряют прочностные характеристики более интенсивно, что отмечается ростом Кд. Облученные при нахождении в компосте обладают сравнительно меньшей скоростью деградации, но при этом базовые показатели прочности материала по сравнению с необлученным материалом заметно ниже (на 30,0%). Полученные результат хорошо коррелируются и полученными нами данными, а также литературными источниками. Следует отметить что к концу компостного хранения Кд у облучённые и необлученных материалов выравнивает и составляет 2,48 и 2,65 соответственно.

Микроструктурные исследования

Оценка изменения структуры биоразлагаемых материалов PLA/PBAT при воздействии УФ излучения и последующего компотного хранения проведены с помощью электронной микроскопии и представлены на Рисунках 4.29 и 4.30.

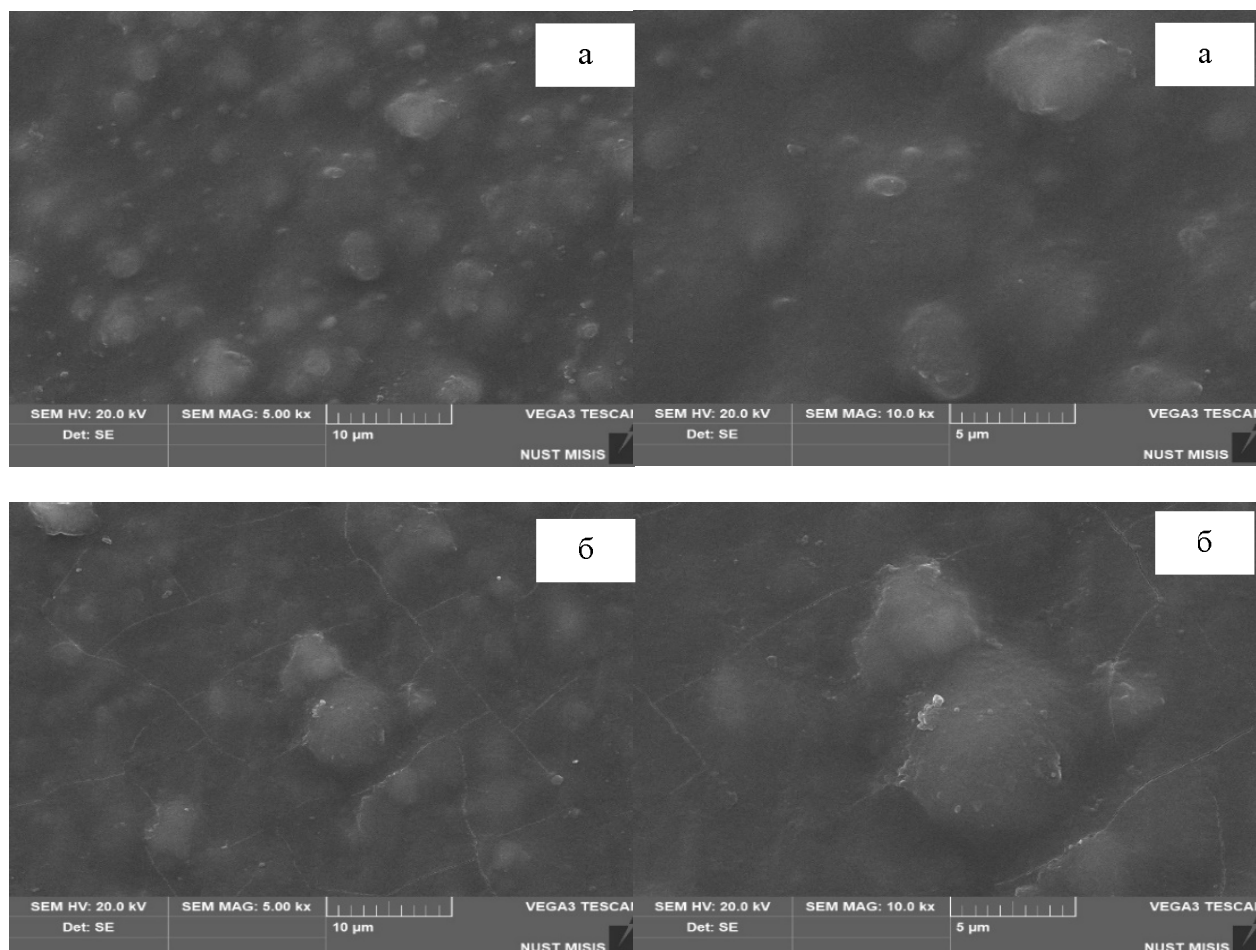


Рисунок 4.29 – Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности пленки состава PLA/PBAT до помещения в компост; (а) без УФ облучения; (б) после УФ облучения

Анализ поверхности материала свидетельствует о значительных изменениях в его структуре после хранения в компосте в течение 120 суток. Входящие в состав аморфные и кристаллические агломераты PLA и PBAT имеют различную плотность, что в свою очередь влияет на скорость протекания деструктивных процессов. Большие скопления аморфных групп разрушаются более интенсивно с образованием рытвин и глубоких трещин.

На поверхности материала перед помещением в компост заметны в небольшом количестве микротрещины, не уходящие в глубь материала и не влияющие на прочностные характеристики, что подтверждается результатами физико-механических испытаний. Аналогичная картина наблюдается при исследовании SEM поверхности материала после обработки УФ излучением. Существенных изменений в структуре поверхностных слоев не наблюдается.

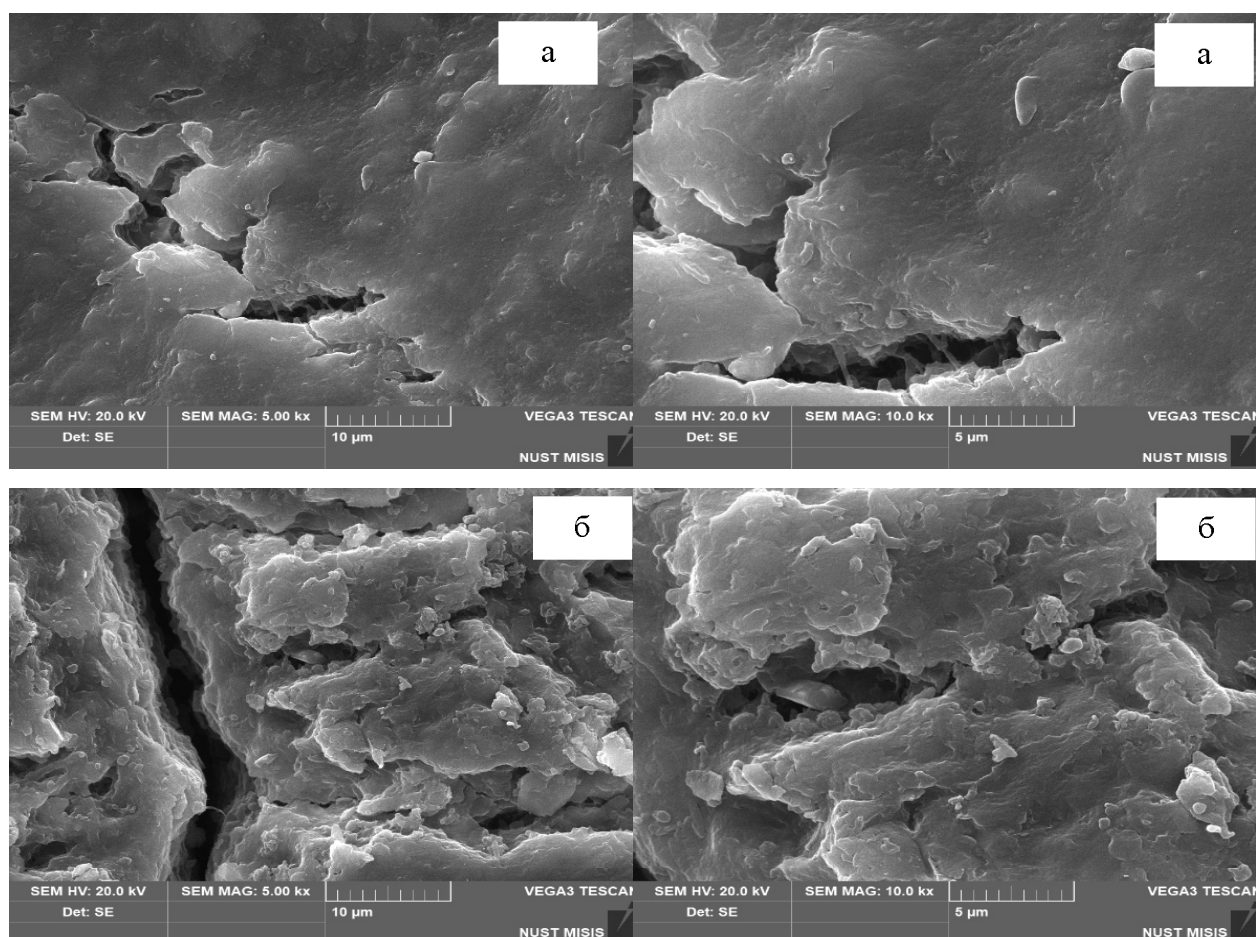


Рисунок 4.30 – Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности пленки состава PLA/PBAT после 120 суток в компосте: (а) без УФ-облучения; (б) после УФ-облучения

На поверхности образцов биоразлагаемой пленки подверженной УФ облучению после 120 суток компостного хранения обнаружены многочисленные трещины, уходящие вглубь материала. Трещины имеют мицеллярную структуру, что объясняется разнородным составом материала. Согласно литературным данным PLA начинает активно разрушаться при повышенной влажности и температуре более 50°C , тогда как PBAT начинает разрушаться при более низких температурах [48,60,235]. При увеличении в 5000 раз на поверхности заметны углубления и рывины, которые как раз и свидетельствуют о различной скорости разрушения компонентов, входящих в состав пленки. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами физико-механических испытаний и с данными ученых проводивших похожие исследования [48,467]. В зависимости от условий компостирования и состава

полимерного компоста динамика биодegradации отличается, но общая тенденция сохраняется [377,467].

Анализ полученных результатов за 120 суток хранения образцов в компосте показывает перспективность его применения в качестве биоразлагаемой упаковки.

УФ облучение материала перед помещением в грунт приводит к ускорению процесса degradation биоразлагаемой пленки PLA/PBAT по сравнению с необлученным материалом: на 23,3% быстрее уменьшается прочность при разрыве материала и на 70,0% уменьшается прочность сварных швов.

Результаты исследований поверхности материала методом сканирующей электронной микроскопии поверхности материала после 120 суток хранения в компосте показали существенные изменения: на поверхности биоразлагаемых пленок PLA/PBAT наблюдались многочисленные трещины, уходящие в глубь материала практически по всей поверхности. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами физико-механических испытаний.

Показано, что полимеры, входящие в состав исследованного компаунда, разлагаются с разной скоростью, тем не менее, суммарный эффект свидетельствует об ускоренной биодegradации материала в том числе усиливающийся при УФ облучении.

Полученные результаты комплексных физико-механических испытаний полимерной биоразлагаемой пленки показывают ее перспективность для применения в качестве альтернативной полимерной упаковки для молочной и пищевой продукции с небольшими сроками хранения, а способность PLA/PBAT к биодegradации в условиях окружающей среды позволит существенно улучшить экологическую обстановку в России.

4.5. Исследования влияния искусственного состаривания ультрафиолетовым облучением поверхности образцов на основе биоразлагаемой и синтетической матрицы

Образцы пленки LDPE, LDPE модифицированной CaCO_3 , PLA/PBAT, PLA/PBAT окрашенный TiO_2 облучали на экспериментальной установке в течение 20 суток. Результаты сравнительных исследований после их искусственного состаривания представлены на Рисунках 4.31 и 4.32.

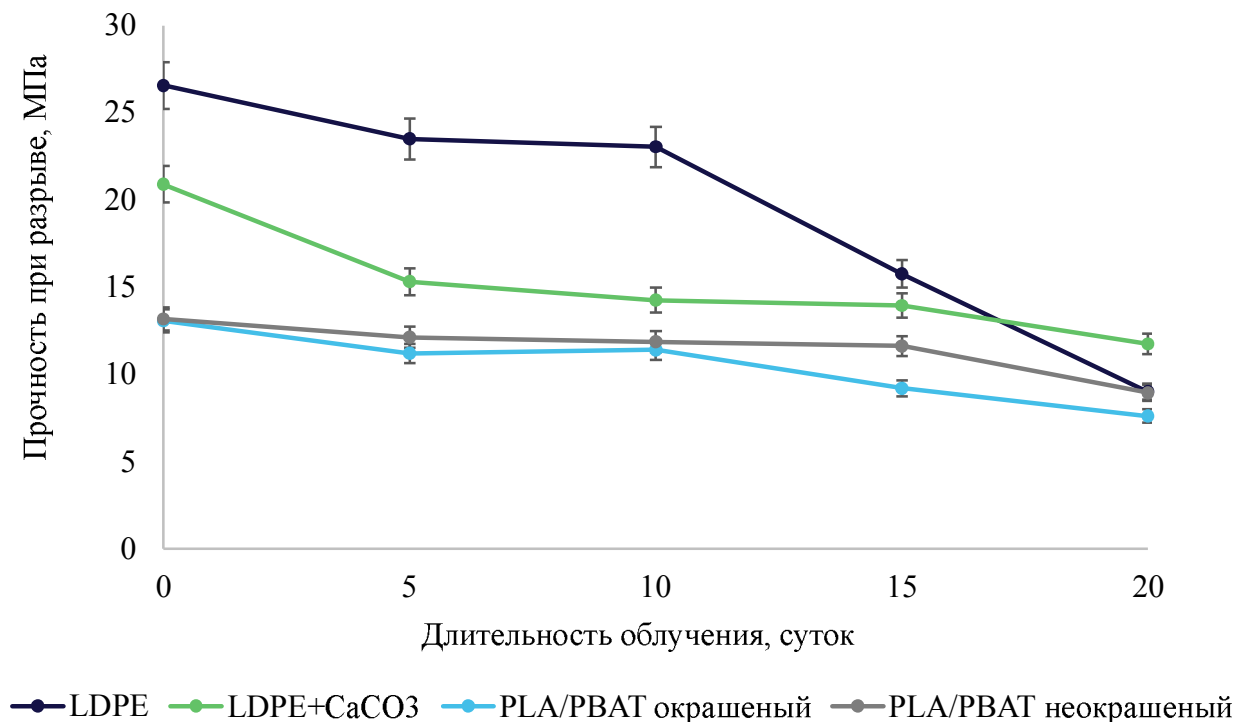


Рисунок 4.31 – Результаты исследований изменения разрушающего напряжения при разрыве синтетических и биоразлагаемых материалов после их облучения в течение 20 суток

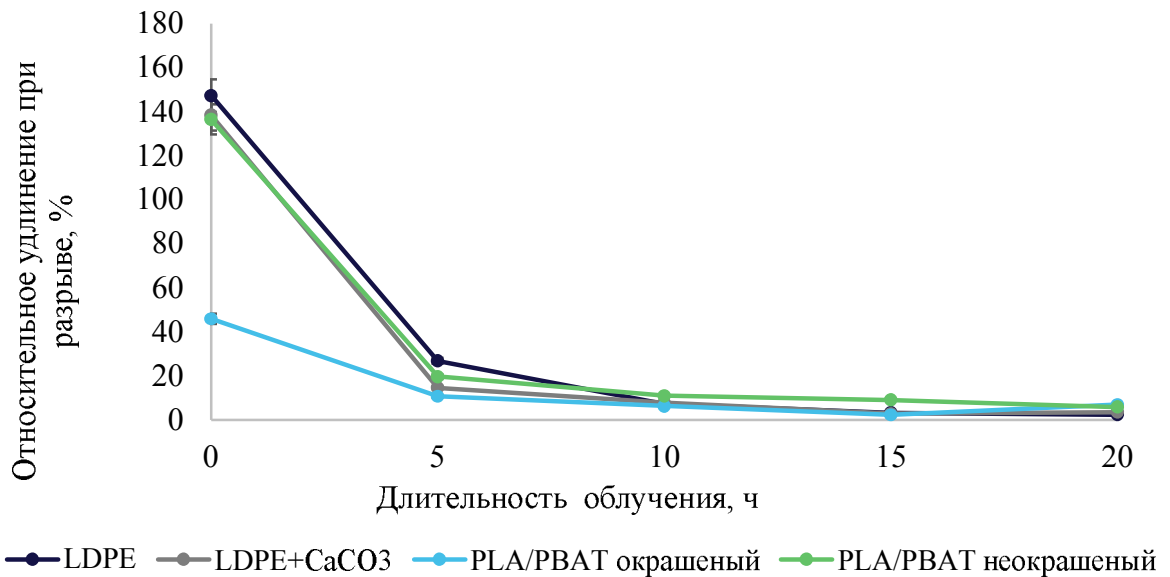


Рисунок 4.32. – Результаты исследований изменения относительного удлинения при разрыве синтетических и биоразлагаемых материалов после их облучения в течение 20 суток

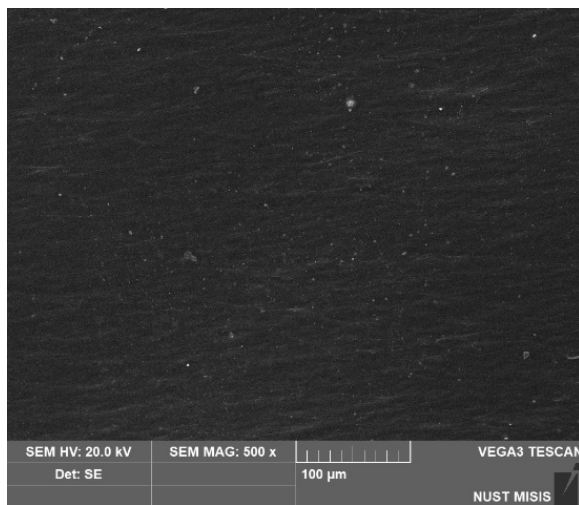
Проведенная сравнительная оценка изменения физико-механических показателей синтетических полимерных материалов на основе LDPE и биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT при их искусственном состаривании с применением УФ – излучения от ртутной бактерицидной лампы постоянного горения при длине волны 245 нм показала, что в течение 20 суток облучения у всех исследованных синтетических и биоразлагаемых материалов происходит резкое падение относительного удлинения при разрыве на 78,2% и 87,1% в зависимости от материала, прочность при разрыве изменяется более плавно на 24,3 - 46,3 %. Следует отметить, что уменьшение показателя относительного удлинения при разрыве наблюдается уже на 5 сутки облучения, в дальнейшем его падение происходит плавно. Это свидетельствует о том, что УФ излучение даже в небольших дозах приводит к кристаллизации макромолекул цепей полимерных материалов что негативно сказывается на его эластичности. Полученные результаты коррелируются с литературным данными [245,448,461].

Микроструктурные исследования: ИК-спектроскопия, SEM и EDX спектроскопия

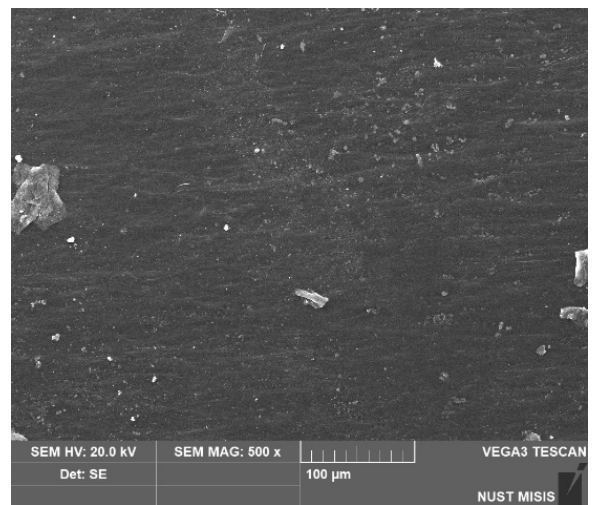
Проведенные структурные исследования синтетических и биоразлагаемых материалов на основе LDPE, PLA и PBAT после воздействия на их поверхность УФ излучения в виде микрофотографий представлены на Рисунках 4.33, 4.34, 4.35, 4.36.

На представленных на Рисунке 4.33 данных на поверхности пленки LDPE до облучения отсутствуют механические дефекты.

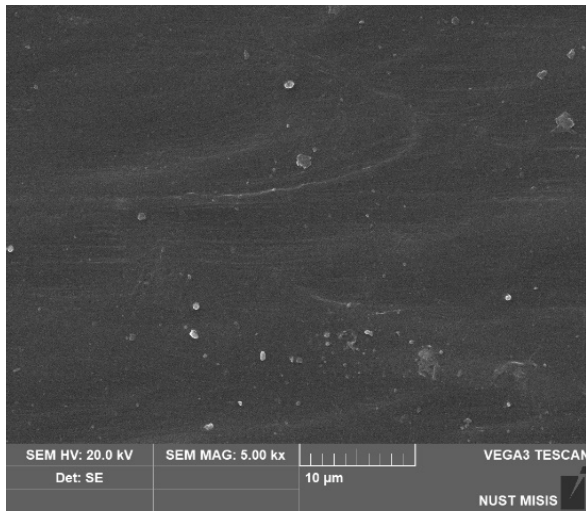
С увеличением кратности изображения на поверхности заметны микрочастицы посторонних включений не влияющие на прочностные характеристики, что подтверждается результатами физико-механических испытаний. Существенных изменений в структуре поверхностных слоев не наблюдается.



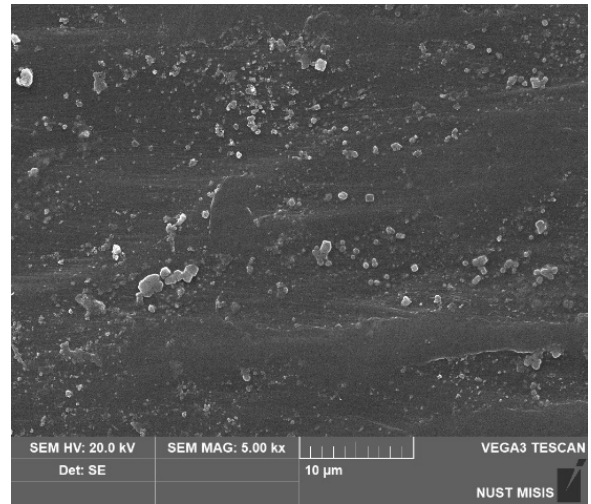
до облучения



после облучения



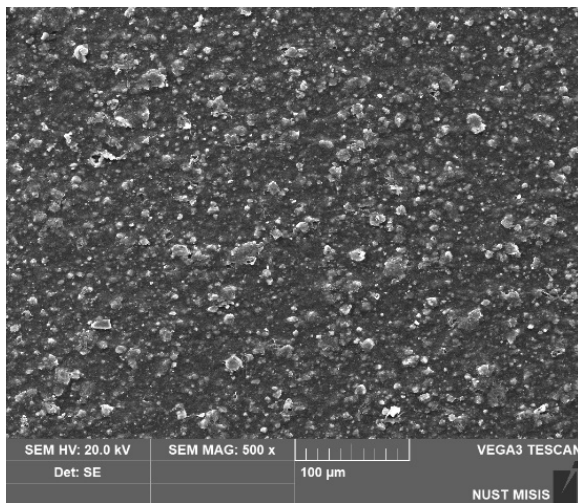
до облучения



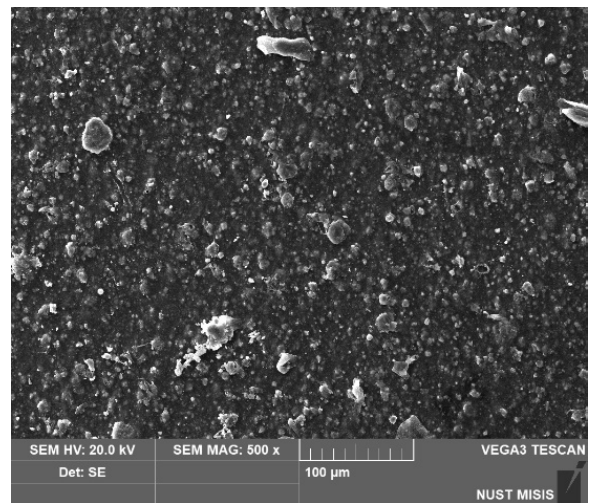
после облучения

Рисунок 4.33 – Микроснимки пленки LDPE при воздействии на них УФ излучения

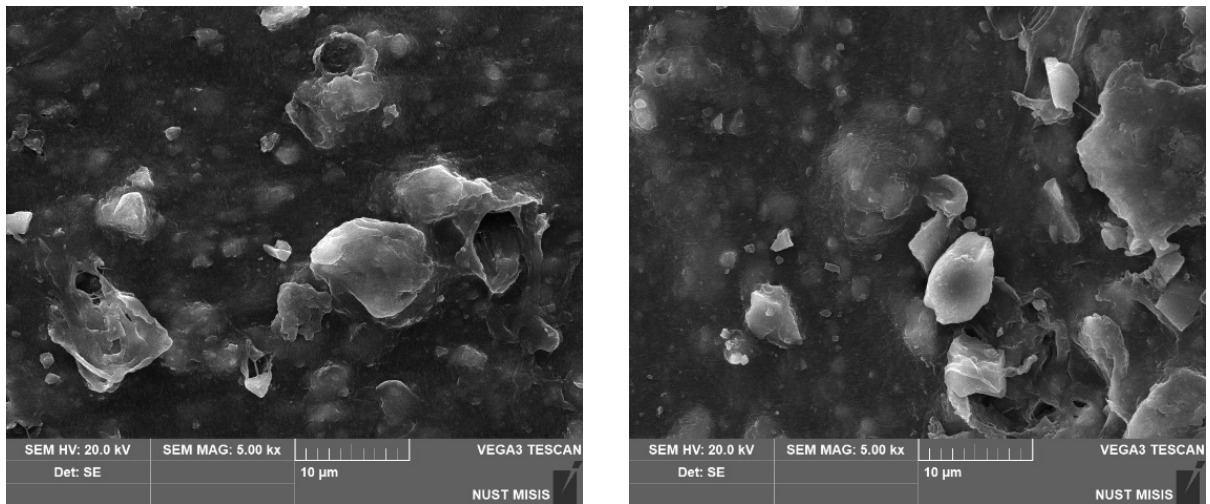
Микротрещины, уходящие в глубь материала и проколы не обнаружены. После облучения материала в течение 20 суток на поверхности заметно увеличение неоднородных частиц, которое может быть связано с изменением структуры полиэтилена с аморфной на кристаллическую при воздействии УФ-облучения. При увеличении кратности изображений не заметны трещины, проколы, расслоение материала также не наблюдается.



до облучения



после облучения

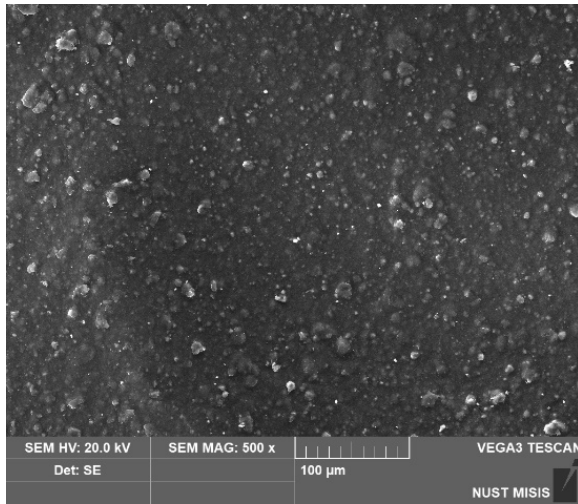


до облучения

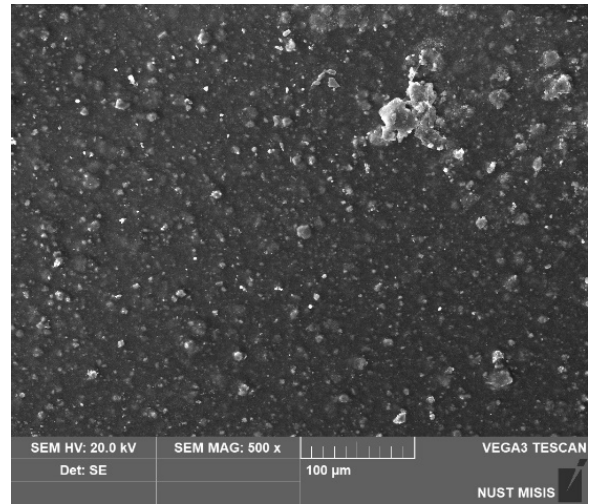
после облучения

Рисунок 4.34 – Снимки SEM поверхности пленки LDPE модифицированной CaCO_3 50,0% при воздействии на них УФ излучения

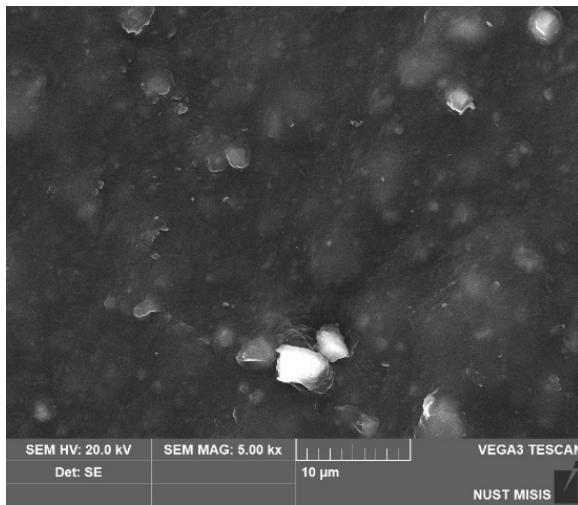
Анализ изображений на Рисунке 4.34 показал, что образец LDPE модифицированный CaCO_3 в концентрации 50,0% представляет собой экструзионную пленку с достаточно равномерным распределением частиц неорганического наполнителя по всей массе полимера. При увеличении кратности изображения на поверхности заметны микрочастицы посторонних включений и неглубокие микротрещины и углубления, это может быть связано с выпадением частиц CaCO_3 с основной массы полимера. После облучения материала в течение 20 суток так же, как и на поверхности образца LDPE обнаружено увеличение неоднородных частиц. При увеличении кратности изображений визуально не выявлено увеличения количества трещин, проколов и углублений по сравнению с необлученным материалом. Визуально обнаружить агломерации кристаллической структуры полимерной основы в данном образце не удастся в виду большого количества внесенных частиц карбоната кальция.



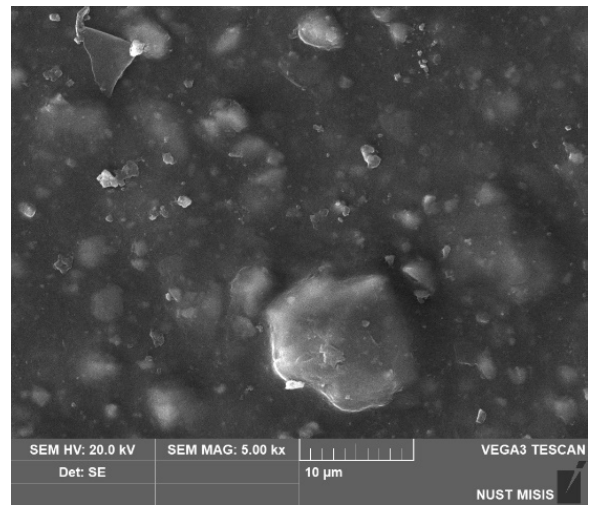
до облучения



после облучения



до облучения



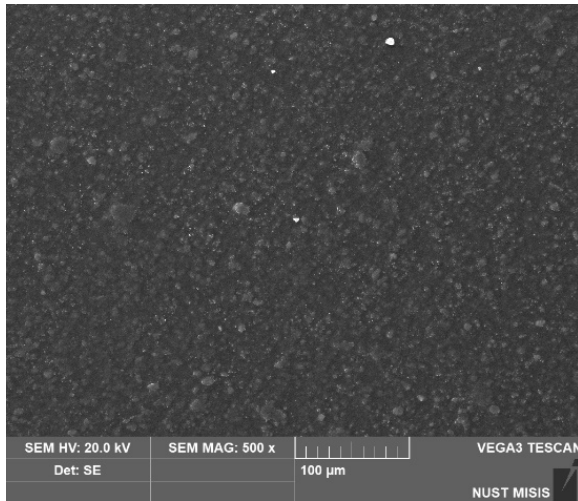
после облучения

Рисунок 4.35 – Снимки SEM поверхности пленки биоразлагаемой пленки PLA/PBAT при воздействии на них УФ излучения

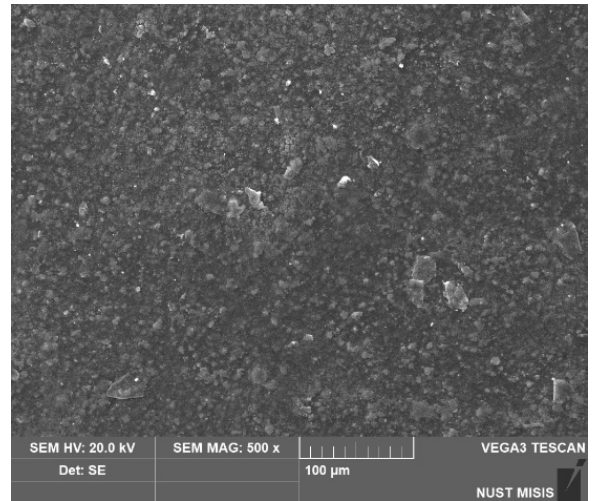
Структурные исследования, проведенные перед облучением, показали, что с увеличением кратности изображения на поверхности не заметны микротрещины, влияющие на прочностные характеристики, что подтверждается результатами физико-механических испытаний. Существенных изменений в структуре поверхностных слоев не наблюдается. Следует отметить, что при сравнении образцов LDPE с CaCO_3 и пленкой PLA/PBAT заметны различия по форме и внешнему виду включений.

Частицы карбоната кальция имеют ровные края и острые кромки в отличие от частиц PBAT (Рисунок 4.35). После облучения образцов в течение

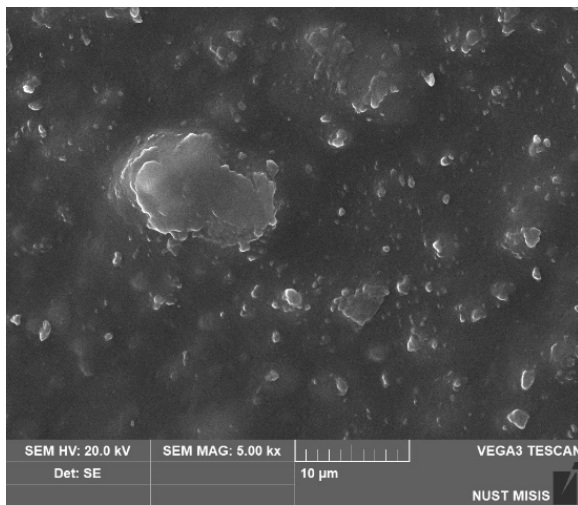
20 суток на поверхности заметно увеличение количества частиц на поверхности материала, а также видны полупрозрачные области, которые могут свидетельствовать об уменьшении плотности материала. Данный эффект, как правило, возникает по нескольким причинам, основными из которых являются протекание окислительных процессов, результат деятельности микроорганизмов и пр.



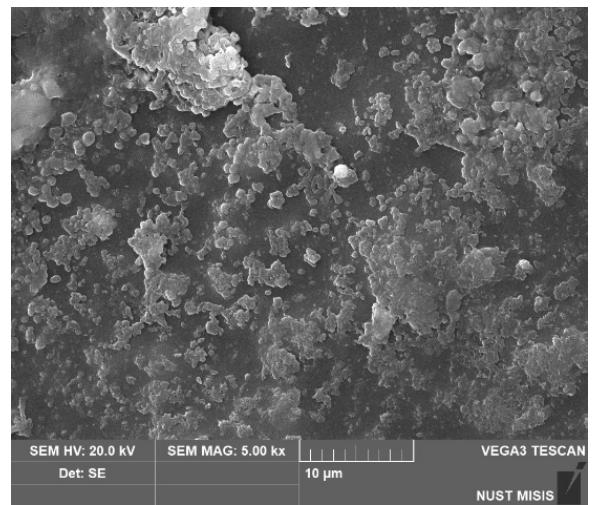
до облучения



после облучения



до облучения



после облучения

Рисунок 4.36 – Снимки SEM поверхности пленки биоразлагаемой пленки PLA/PBAT с TiO_2 при воздействии на них УФ излучения

Структурные исследования, проведенные перед облучением пленки PLA/PBAT с TiO_2 (Рисунок 4.36.) показали отсутствие визуальных дефектов на поверхности пленки. Структура анализируемого образца имеет

аналогичный предыдущему внешний вид, в том числе и при увеличении кратности изображения. Однако после облучения образцов в течение 20 суток на поверхности заметны существенные деформации поверхности, видны рытвины, углубления, заметно перераспределение частиц, приводящее к расслоению и деформации материала.

Результаты спектроскопических испытаний образцов синтетических и биоразлагаемых материалов до и после облучения с применением метода ИК Фурье МНПВО в интервале $500-4000\text{ см}^{-1}$ представлены на Рисунке 4.37.

Установлено, что в инфракрасной области спектра от 500 до 4000 см^{-1} , интенсивные валентным колебаниям $-\text{CH}_2-$ групп наблюдаются в диапазоне $2840-3000\text{ см}^{-1}$ и деформационным колебаниям в 1450 см^{-1} соответственно. Валентная группа $-\text{C}-\text{C}-$ групп проявляется в области 875 см^{-1} . Деформационные $-\text{CH}_3$ группы ($1380-1420\text{ см}^{-1}$), а валентные колебания $-\text{CH}-$ группы отмечается (875 см^{-1}).

На спектре биоразлагаемой пленки PLA/PBAT четко идентифицируются все характерные линии для полиэтилентерефталата (ПЭТ) или очень близкого по структуре полимера. С базой совпадение порядка 85%. По всей видимости, после экспозиции в течение 20 суток в образце снижается количество связей O-C-C и C-C-O (1265 и 1105 см^{-1}), то есть групп, которые находятся по обе стороны от бензольного кольца в молекуле терефталата. Вероятнее всего эти связи обрываются в первую очередь. Анализ спектров показал снижение количества метильных групп ($-\text{CH}_3$), что достаточно необычно, т.к. при разрыве цепочек их кол-во должно наоборот расти, но можно допустить, что они замещаются какой-то другой группой. Например, растет интенсивность линий 865 , 662 и 532 см^{-1} . Еще одно существенное изменение — это сильное падение интенсивности линии 730 см^{-1} , который обычно относят к "маятниковым колебаниям" метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$), что как раз и может указывать на уменьшение длины полимерной цепи.

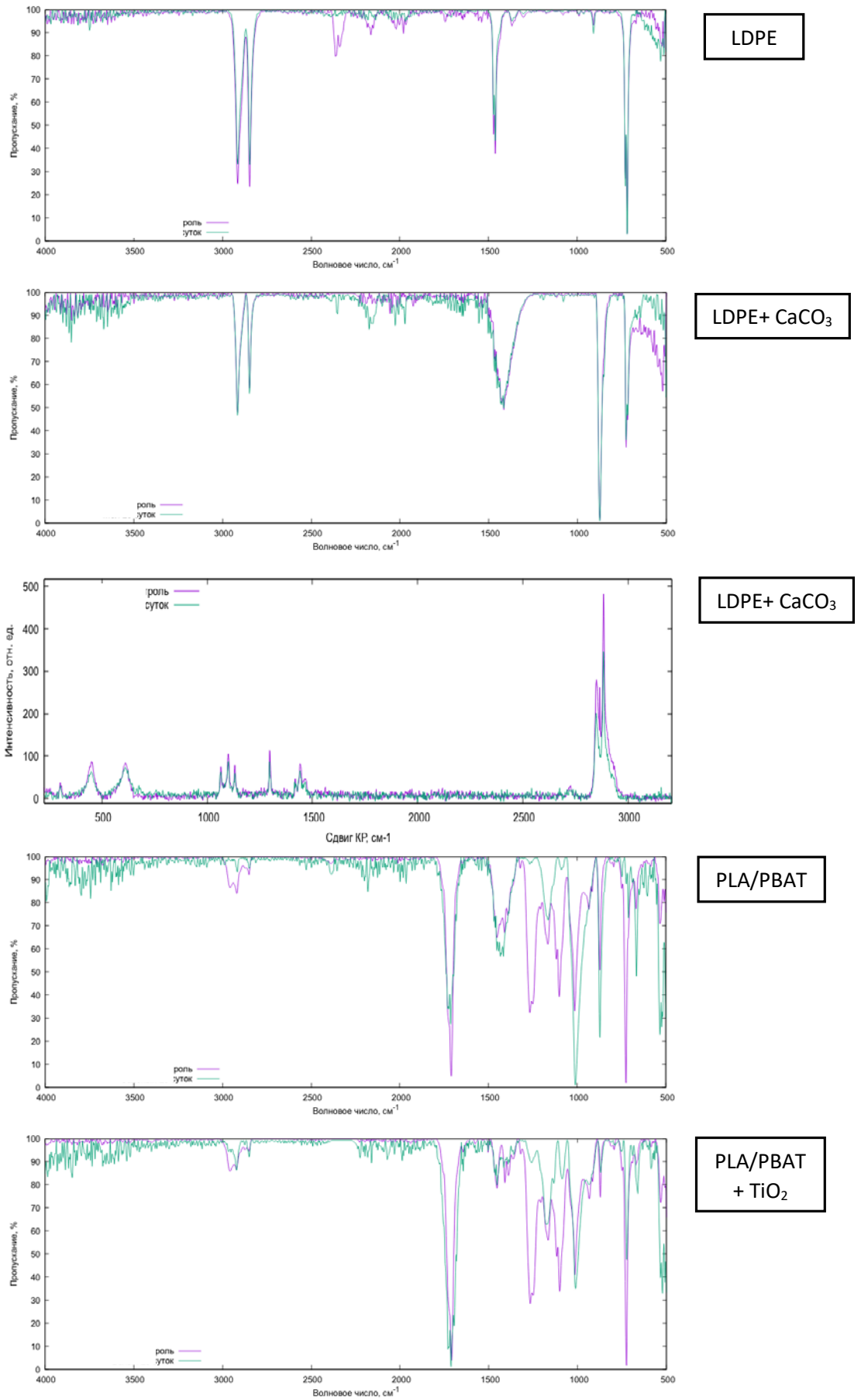


Рисунок 4.37 – ИК Спектр (МНПВО) облученных образцов

Спектр биоразлагаемой пленки PLA/PBAT с TiO_2 имеет схожую с прозрачным образцом картину, но еще более ярко выраженную. Очень существенно снижается интенсивность линии маятниковых колебаний метиленовых групп, что может говорить о снижении количества этих групп в образце или о том, что данный режим колебаний стал сильно затруднен в результате какого-либо еще изменения/рекристаллизации/деградации материала. Также сильно снижается интенсивность линий групп O-C-C и C-C-O, что скорее всего указывает на разрыв данных связей.

Анализ спектра пленки LDPE модифицированной CaCO_3 присутствие на инфракрасном спектре четких линий валентных колебаний метиленовых групп (2910 и 2844 cm^{-1}), но линии их деформационных колебаний сливаются с широкой линией наполнителя около 1400-1500 cm^{-1} . Вторая узкая линия наполнителя наблюдается на 872 cm^{-1} . Линии маятниковых колебаний метиленовых групп также присутствуют. Существенной разницы между контрольным образцом и образцом после 20 суток не наблюдается. На Раман-спектре данного образца удалось выявить присутствие в наполнителе небольшого количества оксида титана (рутил), т.к. на спектре имеются широкие полосы 450 и 615 cm^{-1} .

Анализ спектра пленки LDPE модифицированной CaCO_3 присутствие на инфракрасном спектре четких линий валентных колебаний метиленовых групп (2910 и 2844 cm^{-1}), но линии их деформационных колебаний сливаются с широкой линией наполнителя около 1400-1500 cm^{-1} . Вторая узкая линия наполнителя наблюдается на 872 cm^{-1} . Линии маятниковых колебаний метиленовых групп также присутствуют. Существенной разницы между контрольным образцом и образцом после 20 суток не наблюдается. На Раман-спектре данного образца удалось выявить присутствие в наполнителе небольшого количества оксида титана (рутил), т.к. на спектре имеются широкие полосы 450 и 615 cm^{-1} .

На спектре пленки LDPE материала после экспозиции наблюдается небольшое снижение интенсивности линий, отвечающих за валентные и деформационные колебания метиленовых групп (-CH₂-), при этом линии маятниковых колебаний не уменьшаются, это может свидетельствовать об уменьшении длины полимерной цепи. Других следов деградации, в том числе окисления не выявлено.

4.6. Заключение по 4 главе

Физико-механические испытания компаунда на основе PLA/PBAT показали существенное падение массы 1 м² после хранения материала в компосте которое составило 29,6%. У образцов при компостном хранении наблюдается уменьшение разрушающего напряжения при разрыве на 53,26%-57,60%, а относительного удлинения при разрыве на 88,91% - 93,28% в зависимости от направления испытаний. Относительное удлинение при разрыве уменьшается практически в 2 раза.

Введение наполнителей оказывает влияние на эластичность материала. В частности, для образцов биоразлагаемой пленки с крахмалом на протяжении всего срока хранения в компосте значения показателя находилось практически на одном уровне 650-700%, в то время как у образцов пленки без крахмала наблюдается резкое падение показателя более чем в 10 раз (с 365% до 31,7%). Прочность сварных швов в зависимости от состава материала различная: образец полимерной пленки в состав которой входит крахмал практически не изменяется, в то время как образец без крахмала в составе теряет прочность сварного шва более чем в 2 раза (падение показателя с 11,3 МПа до 4,3 МПа). Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что введение органических компонентов оказывает существенное влияние на изменение эластичности и относительного удлинения при разрыве биоразлагаемых пленок на основе PLA/PBAT. Физико-механические исследования образцов модифицированной бетулином биоразлагаемой пленки показал уменьшение значения разрушающего напряжения при разрыве в продольном направлении:

образца состава PLA/PBAT с концентрацией антимикробной добавки 0,5% - 50,0% и концентрацией 2,0% - 46,5% соответственно. Характер изменения относительного удлинения при разрыве модифицированных пленок аналогичен немодифицированным образцам (уменьшение с 340% до 29%)

Результаты микроскопических исследований показывают, что на поверхности материала после 12 месяцев компостирования присутствуют в большом количестве трещины и сквозные отверстия практически по всей поверхности. Полученные данные хорошо коррелируются с результатами физико-механических испытаний.

Результаты исследований поверхности материала методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) поверхности материала после 120 суток хранения в компосте показали заметные существенные изменения: на поверхности биоразлагаемых пленок наблюдаются многочисленные трещины, уходящие в глубь материала практически по всей поверхности.

При сравнении снимков SEM поверхности материала с образцами биоразлагаемых пленок состава PLA/PBAT без антимикробной добавки заметно, что деструкция материала протекает менее интенсивно и характер поверхностных деформаций отличается от немодифицированных материалов. На поверхности материала заметны каналы, вероятнее всего образованные после разрушения внесённого модификатора бетулина.

Анализ данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) исследованных образцов показал, что в состав упаковочного материала на основе PLA/PBAT входят 60-68 % углерода и 16-28 % кислорода. Дисперсное распределение частиц показывает их довольно плотное и равномерное распределение в структуре материала. Содержание других компонентов и минеральных веществ в процентном соотношении незначительно.

Анализ ИК – спектров материала PLA/PBAT до и после компостирования показал, что во всем диапазоне от 690 до 4000 см⁻¹ наблюдаются сильные отклонения от спектра контрольного образца.

Значительные различия в спектрах выявлены в диапазоне от 1460 до 1380 см⁻¹, в зависимости от времени компостирования снижается интенсивность полос в этом диапазоне. Это свидетельствует о протекании деструктивных процессов у данного компаунда особенно после 12 месяцев хранения. Анализ ИК – спектров материала PLA/PBAT до и после компостирования показал, что во всем диапазоне от 690 до 4000 см⁻¹ наблюдаются значительные отклонения от спектра контрольного образца. Различия в спектрах выявлены в диапазоне от 1460 до 1380 см⁻¹, который характеризует изменения в количестве соединений C₆H₄ и в области 2840-3000 см⁻¹ относящиеся к валентным колебаниям –CH₂– групп, в зависимости от времени компостирования снижается интенсивность полос в этом диапазоне. Это свидетельствует о протекании деструктивных процессов после 120 суток хранения.

Полученные результаты комплексных физико-механических испытаний полимерной биоразлагаемой пленки показывают ее перспективность для применения в качестве альтернативной полимерной упаковки для молочной и пищевой продукции с небольшими сроками хранения, а способность PLA/PBAT к ускоренной биodeградации в условиях окружающей среды позволит существенно улучшить экологическую обстановку в России.

Оценка коэффициента деградации рассчитанного по значению δ показывает, что материал существенно теряет свои прочностные характеристики, особенно после 60 суток хранения

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ИНТЕГРАЛЬНОЙ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПЛЕНОК В УСЛОВИЯХ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В главе рассмотрены вопросы оценки безопасности разработанных упаковочных материалов для пищевой продукции, оценке выделения летучих органических соединений в различные модельные среды, миграции металлов и формальдегида.

5.1. Анализ показателей безопасности синтетических полимерных материалов, модифицированных органическими и неорганическими компонентами

Санитарно-химические исследования позволяют оценить характер и количество химических веществ, выделяемых из самого полимерного композиционного материала в модельную среду или продукт. Объектами таких исследований являются также мономеры, катализаторы, инициаторы и ускорители полимеризации, и конечно, технологические добавки (стабилизаторы, пластификаторы, красители, наполнители и некоторые другие)[259,260,262,468–471].

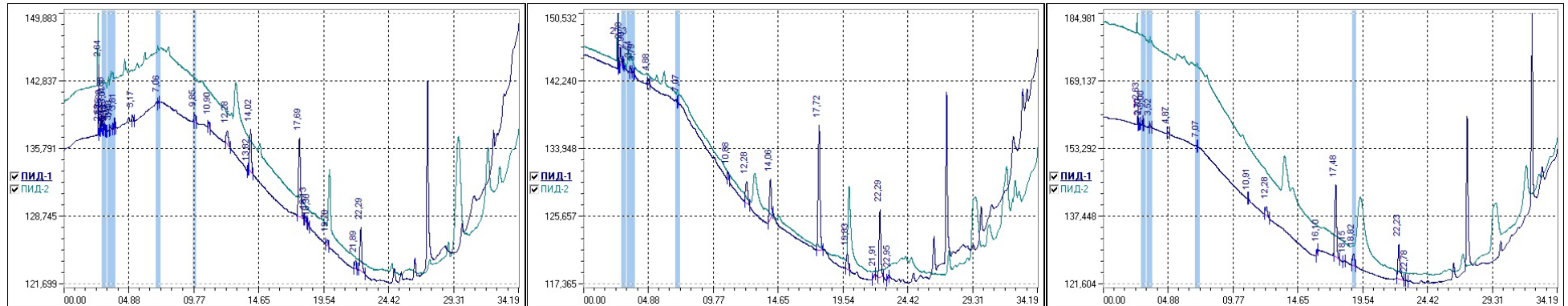
Безопасность полимерных материалов контролируют по внутреннему слою непосредственно контактирующим с пищевой продукцией. Использование модификаторов, таких как стабилизаторы, наполнители ингибиторы, при производстве упаковки может не только повлиять на прочностные и эксплуатационные показатели полимеров, но и стать источником риска попадания низкомолекулярных летучих органических соединений, в том числе тяжелых металлов. Модификаторы разнообразны по токсичности, содержанию в упаковке и способности переходить в пищевой продукт, а из него в организм человека [469–471].

Допустимые содержания таких элементов как медь, свинец, кадмий, мышьяк, титан, хром и кадмий регламентированы Минздравом РФ и

установлены в требованиях к техническому регламенту ТР ТС 005/2011 приложение 1.

При проведении санитарно-химических исследований и их интерпретации имеет место фактор неопределенности, поскольку многие факторы и условия миграции не известны либо не контролируются и не учитываются, хотя играют большую роль [469–471]. К таким факторам можно отнести, например, влияние окружающей среды, температуры, источники излучения и прочие. Исследования миграции летучих органических соединений проводили на шести модельных средах: раствор молочной кислоты 0,3%, раствор молочной кислоты 3,0%, дистиллированная вода. Результаты проведенных исследований представлены на Рисунке 5.1 и приложении А.

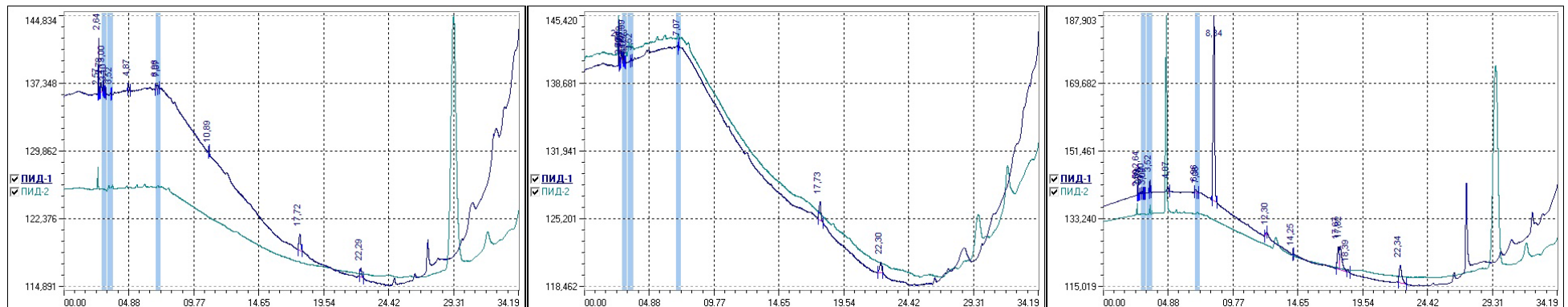
Проведенные исследования показали, что все образцы, модифицированные органическими наполнителями с антимикробной добавкой и антиоксидантной добавкой в концентрации от 0 до 1,0% не вызывают миграции вредных веществ в значениях, превышающих нормы допустимых количеств миграции (ДКМ, мл/дм³) в водные вытяжки. Внешний вид базовой линии хроматограмм характерен для применяемой модельной среды. Данные результаты также свидетельствует об отсутствии деструктивных процессов в материале, которые могут сказаться на качестве и безопасности исследуемых материалов. Образцы соответствуют требованиям ГН 2.3.2.972-00 и ТР ТС 005/2011. При анализе хроматограмм заметно, что введение бетулина и дигидрокверцетина в концентрациях 0,5% масс и 1,0% масс не оказывает влияния на интенсивность миграции летучих органических соединений. Однако следует отметить, что на всех хроматограммах в независимости от типа модельной среды обнаруживаются неидентифицируемые пики, что, вероятно всего связано с детектированием веществ входящих в состав модификаторов.



Бутылка без модификатора

Бутылка с 0,5% бетулина

Бутылка с 1,0% бетулина

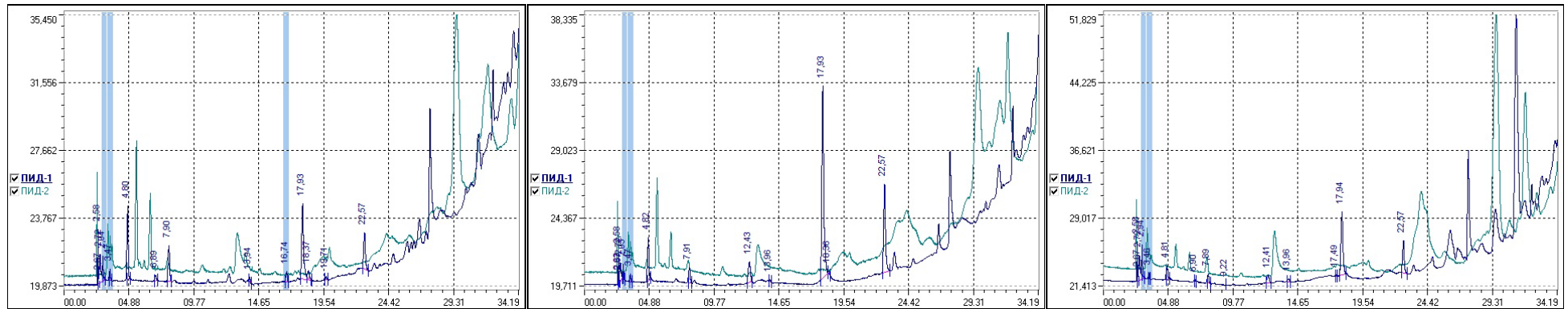


Бутылка без модификатора

Бутылка с 0,5% бетулина и 0,5% ДКВ

Бутылка с 1,0% бетулина и 1,0% ДКВ

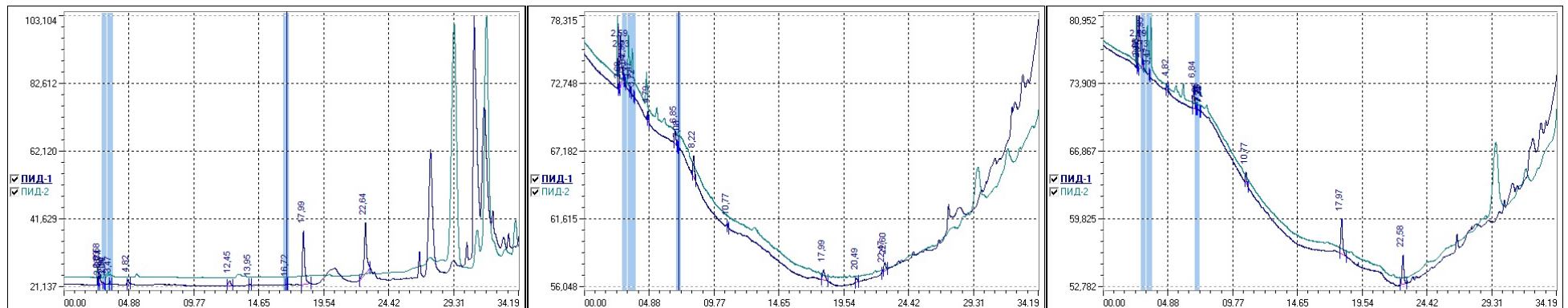
Рисунок 5.1 – Хроматограммы вытяжек на основе дистиллированной воды из модифицированных образцов экструзионно-выдувной упаковки с различным содержанием бетулина и ДКВ



Контейнер без модификатора

Контейнер с 0,5% бетулина

Контейнер с 1,0% бетулина



Контейнер многослойный

без модификатора

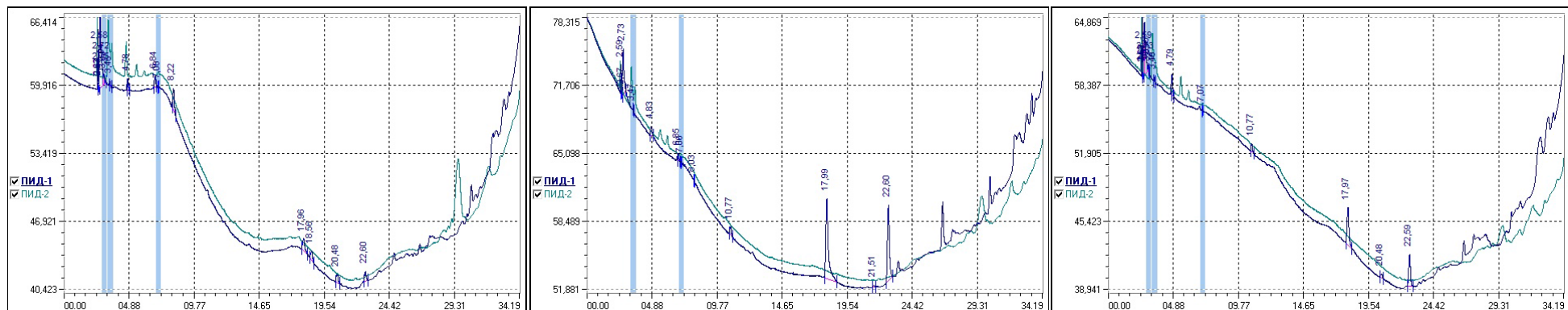
Контейнер многослойный

с 0,5% бетулина и 0,5% ДКВ

Контейнер многослойный

с 1,0% бетулина и 1,0% ДКВ

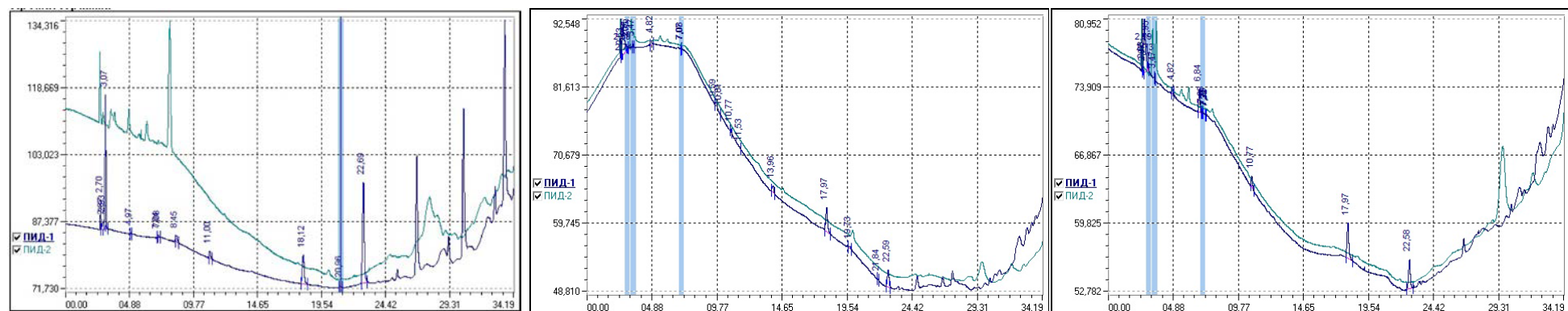
Рисунок 5.2 – Хроматограммы вытяжек на основе дистиллированной воды из модифицированных образцов термоформованной упаковки с различным содержанием органического наполнителя



Лента полипропиленовая без
модификатора

Лента полипропиленовая
с 0,5% бетулина

Пента полипропиленовая
с 1,0% бетулина



Пленка полиэтиленовая без
модификатора

Пленка полиэтиленовая минеральная
с 50,0% CaCO₃

Пленка полиэтиленовая минеральная
с 70,0% CaCO₃

Рисунок 5.3 – Хроматограммы вытяжек на основе дистиллированной воды из модифицированных образцов
экструзионной ленты и пленки с различным содержанием органического наполнителя и CaCO₃

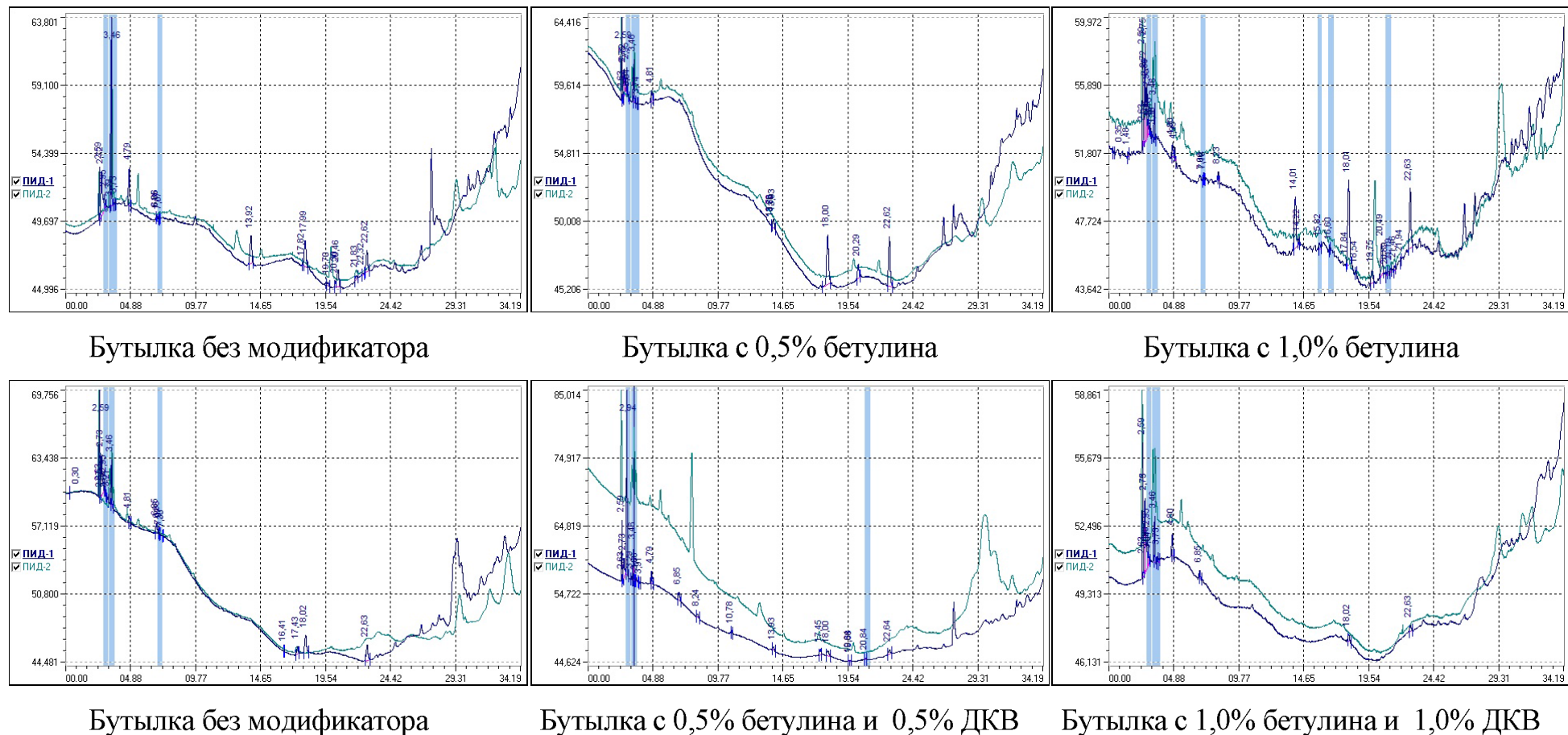
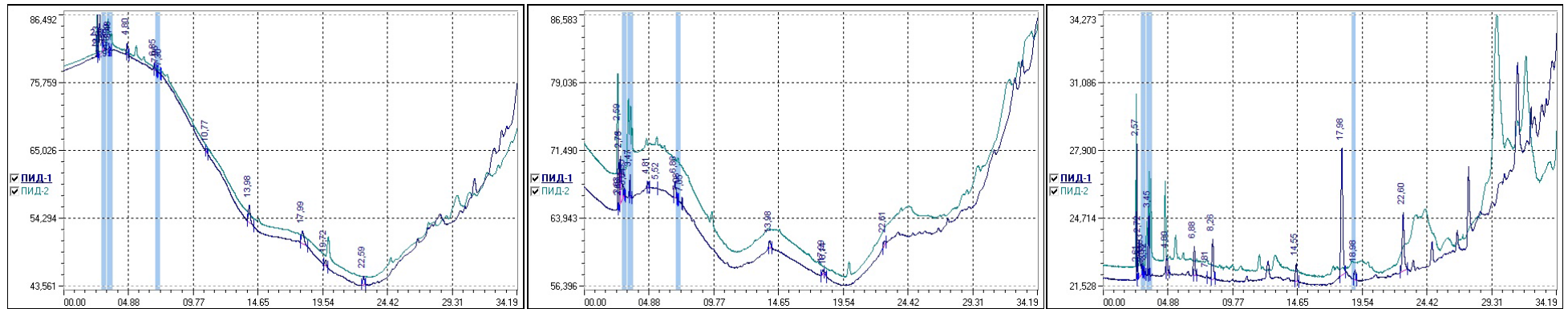


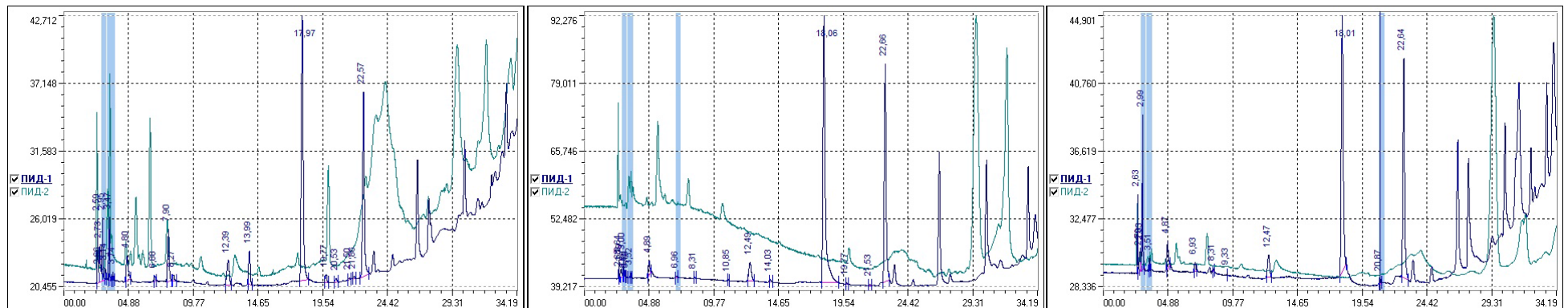
Рисунок 5.4 – Хроматограммы вытяжек на основе молочной кислоты 0,3% из модифицированных образцов экструзионно-выдувной упаковки с различным содержанием бетулина и ДКВ



Контейнер без модификатора

Контейнер с 0,5% бетулина

Контейнер с 1,0% бетулина



Контейнер многослойный

без модификатора

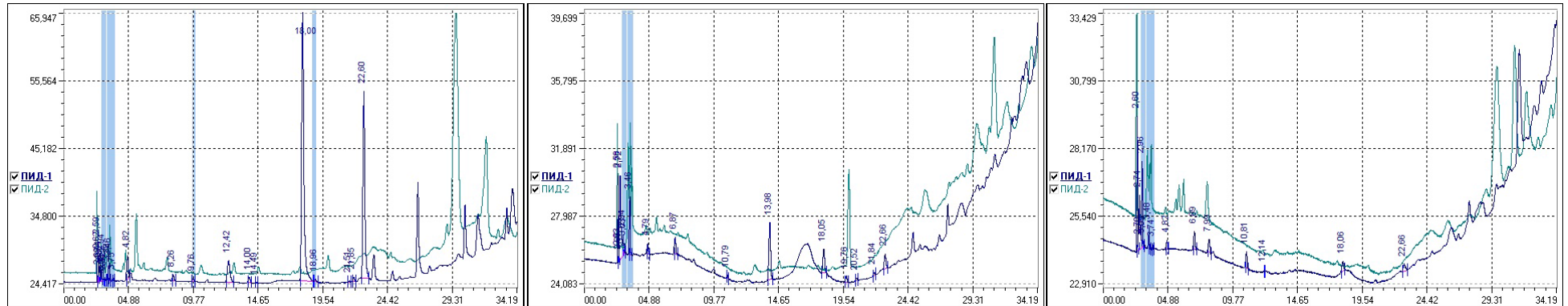
Контейнер многослойный

с 0,5% бетулина и 0,5% ДКВ

Контейнер многослойный

с 1,0% бетулина и 1,0% ДКВ

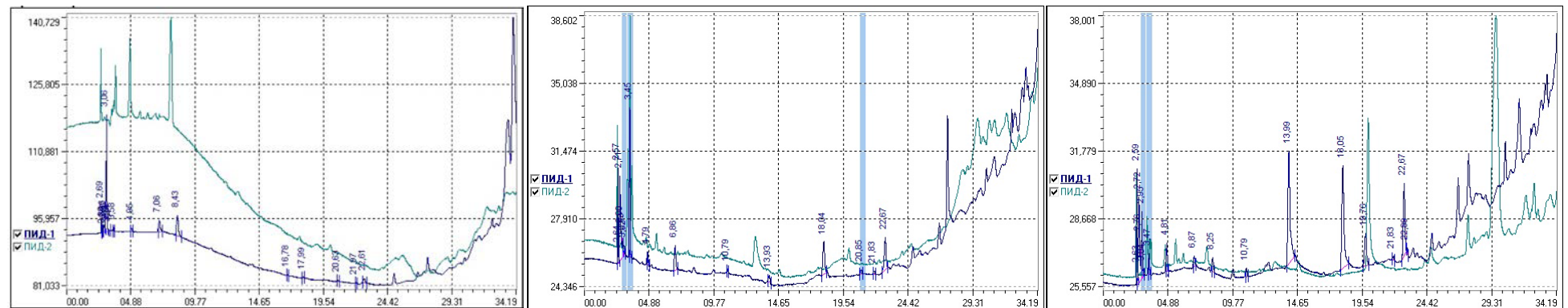
Рисунок 5.5 – Хроматограммы вытяжек на основе молочной кислоты 0,3% из модифицированных образцов термоформованной упаковки с различным содержанием органического наполнителя



Лента полипропиленовая без
модификатора

Лента полипропиленовая
с 0,5% бетулина

Пента полипропиленовая
с 1,0% бетулина

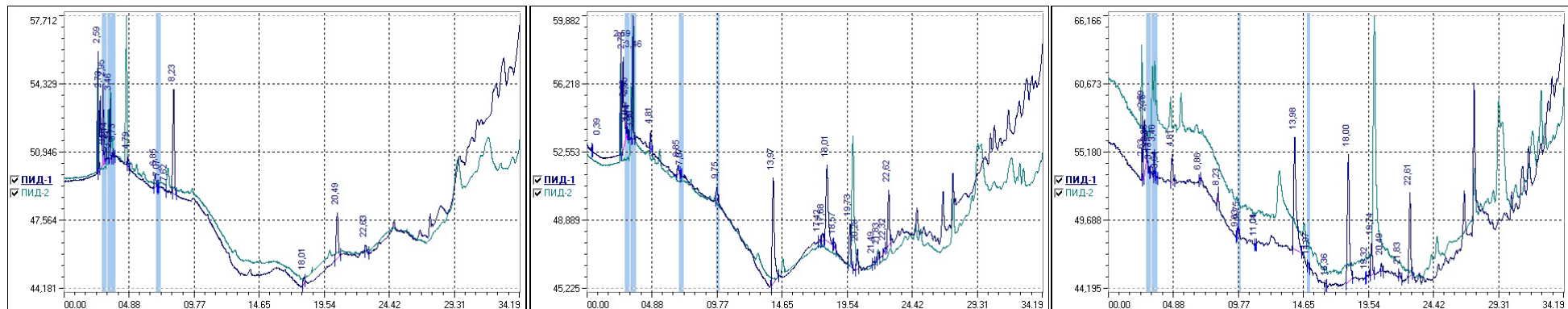


Пленка полиэтиленовая без
модификатора

Пленка полиэтиленовая минеральная
с 50,0% CaCO₃

Пленка полиэтиленовая минеральная
с 70,0% CaCO₃

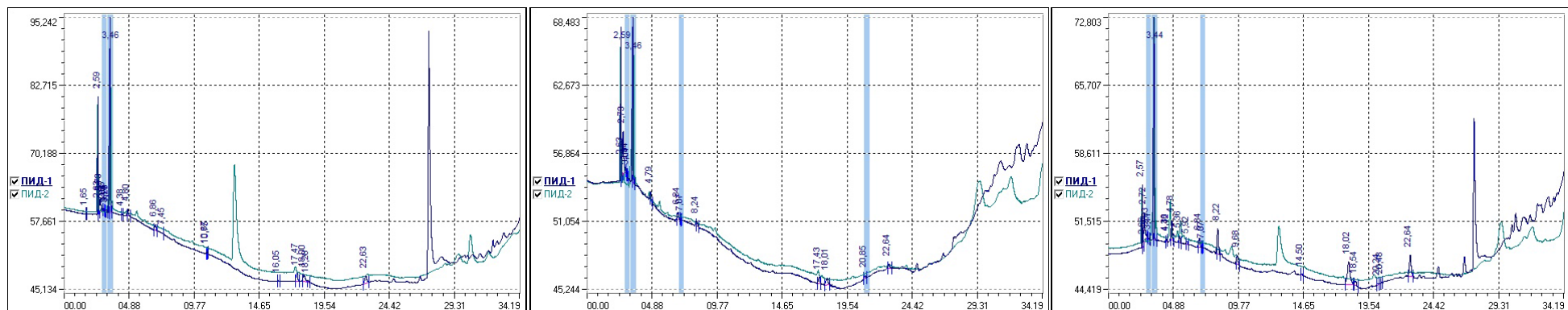
Рисунок 5.6 – Хроматограммы вытяжек на основе молочной кислоты 0,3% из модифицированных образцов
экструзионной ленты и пленки с различным содержанием органического наполнителя и CaCO₃



Бутылка без модификатора

Бутылка с 0,5% бетулина

Бутылка с 1,0% бетулина

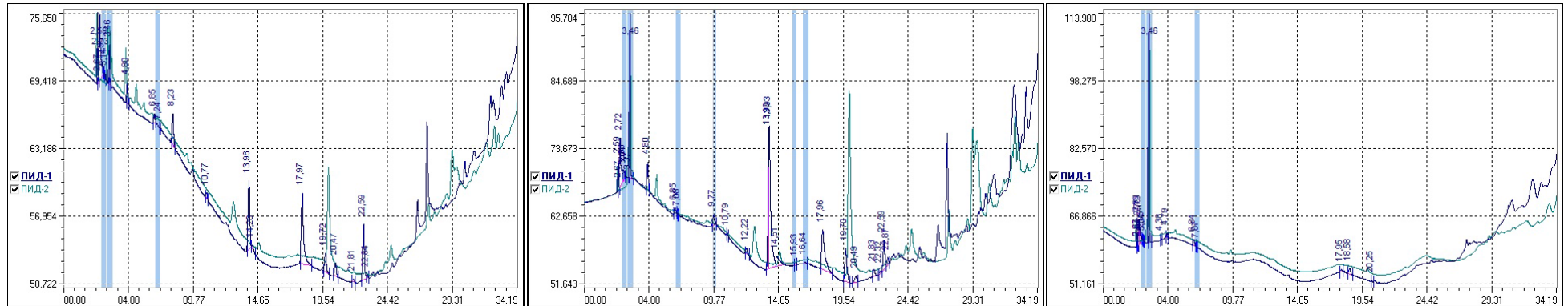


Бутылка без модификатора

Бутылка с 0,5% бетулина и 0,5% ДКВ

Бутылка с 1,0% бетулина и 1,0% ДКВ

Рисунок 5.7 – Хроматограммы вытяжек на основе молочной кислоты 3,0% из модифицированных образцов экструзионно-выдувной упаковки с различным содержанием бетулина и ДКВ



Контейнер без модификатора

Контейнер с 0,5% бетулина

Контейнер с 1,0% бетулина

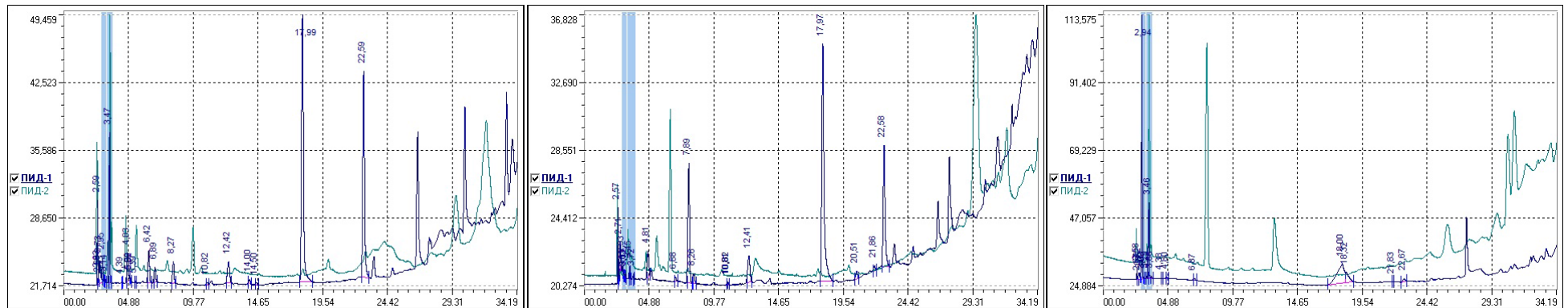
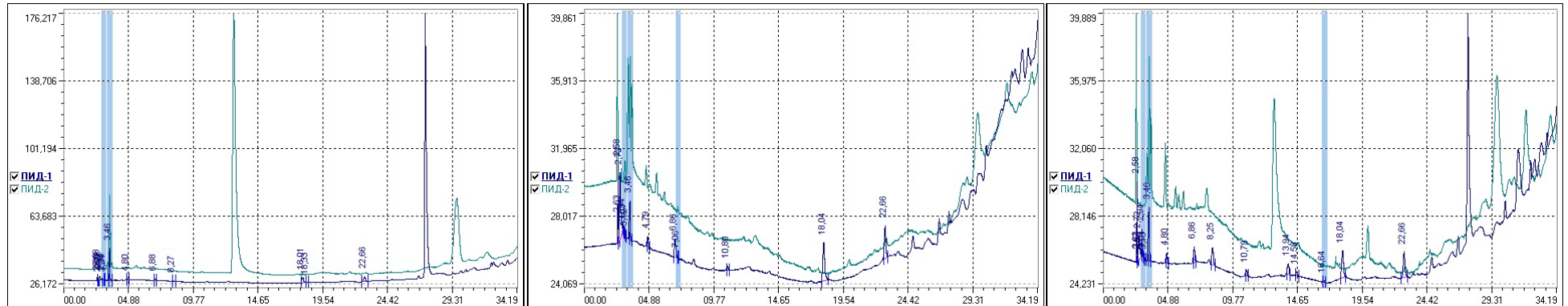
Контейнер
без модификатораКонтейнер многослойный
с 0,5% бетулина и 0,5% ДКВКонтейнер многослойный
с 1,0% бетулина и 1,0% ДКВ

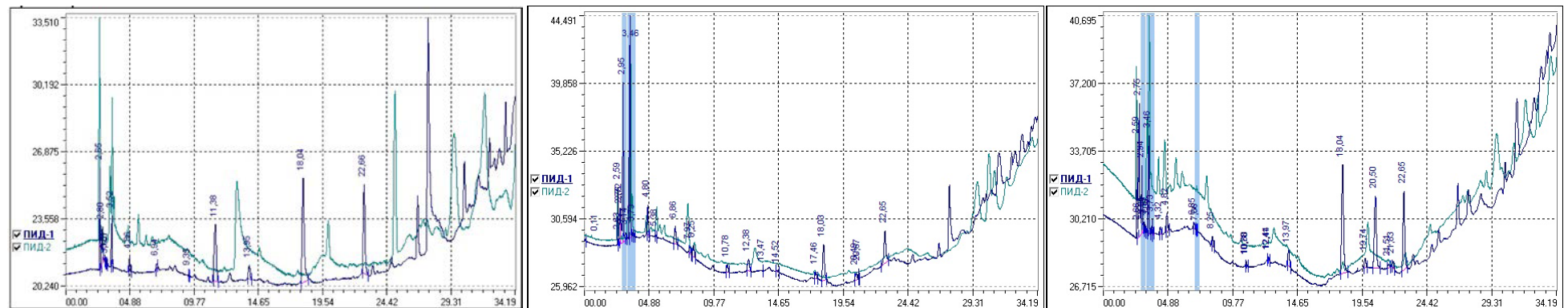
Рисунок 5.8 – Хроматограммы вытяжек на основе молочной кислоты 3,0% из модифицированных образцов термоформованной упаковки с различным содержанием органического наполнителя



Лента полипропиленовая без
модификатора

Лента полипропиленовая
с 0,5% бетулина

Пента полипропиленовая
с 1,0% бетулина



Пленка полиэтиленовая без
модификатора

Пленка полиэтиленовая минеральная
с 50,0% CaCO₃

Пленка полиэтиленовая минеральная
с 70,0% CaCO₃

Рисунок 5.9 – Хроматограммы вытяжек на основе молочной кислоты 0,3% из модифицированных образцов
экструзионной ленты и пленки с различным содержанием органического наполнителя и CaCO₃

Определение количественной миграции формальдегида в вытяжки из разработанных образцов на различных модельных средах

Результаты проведенных исследований по определению миграции формальдегида в различные модельные среды из разработанных образцов представлены в Таблице 5.1 и в приложении А.

Таблица 5.1 – Содержание формальдегида в вытяжках на дистиллированной воде, модифицированных образцов с различным содержанием органического наполнителя

Наименование образца	Модельная среда		
	Дистиллированная вода		
	D	q, мг	C, мг/дм ³
Выдувная модифицированная упаковка			
Контрольный образец	0,0009	0,00079	0,0225
ПЭ + 0,5% Б	0,0008	0,00078	0,0222
ПЭ + 1,0% Б	0,0010	0,00080	0,0227
ПЭ + 0,5% Б+ 0,5% Д	0,0011	0,00081	0,0230
ПЭ + 1,0% Б+ 1,0% Д	0,0012	0,00081	0,0233
Термоформованная упаковка			
Контрольный образец	0,0010	0,00080	0,0227
ПЭ + 0,5% Б	0,0011	0,00081	0,0230
ПЭ + 1,0% Б	0,0012	0,00081	0,0233
ПЭ + 0,5% Б+ 0,5% Д	0,0012	0,00081	0,0233
ПЭ + 1,0% Б+ 1,0% Д	0,0011	0,00081	0,0230

Результаты исследований показывают, что в модельной среде из 3,0% раствора молочной кислоты концентрация формальдегида выше, чем в вытяжках на основе дистиллированной воды. Однако все полученные значения существенно ниже норм ДКМ, мг/дм³ установленных в приложении №1 Технического регламента Таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки».

Определение количества бромлирующих веществ в водных вытяжках модифицированных образцов

Содержание бромлирующих веществ – ненормируемый показатель (вследствие различной токсичности отдельных бромлирующих веществ), но с его помощью можно получить представления о миграции из полимерного материала в модельную среду, контактирующую с ним, фенола, непредельных соединений и

других веществ, присоединяющих бром, т.е. о суммарном количестве органических веществ, реагирующих с бромом.

У модифицированных образцов упаковки с различным содержанием органического наполнителя происходит незначительное увеличение содержания бромлирующихся веществ в водных вытяжках, что может быть связано с наличием неопределенной связи в структуре вводимого компонента (Рисунок 5.10).

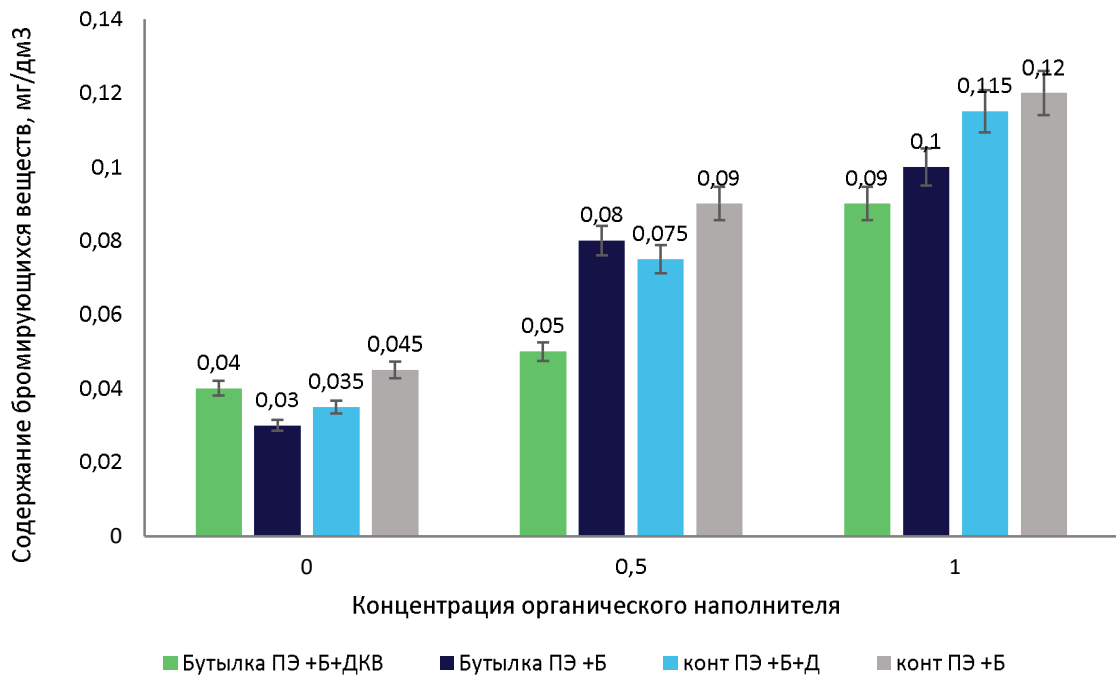


Рисунок 5.10 – Исследования содержания бромлирующихся веществ в водных вытяжках из модифицированных образцов, с различной концентрацией органического наполнителя

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что на динамику увеличения концентрации бромлирующихся веществ оказывает влияние не природа модификатора, а его концентрация в массе полимерной матрицы.

5.2. Анализ показателей безопасности синтетической упаковки на основе полиолефинов и минеральных компонентов

В состав санитарно-химических исследований входило определение допустимого количества миграции веществ, выделяющихся из полимерной пленки, модифицированной CaCO_3 , после воздействия ультрафиолетового излучения от

источников постоянного горения, в соответствии с выбранными режимами обработки.

Результаты проведенных санитарно-химических исследований представлены на Рисунке 5.11 и в Приложении А.

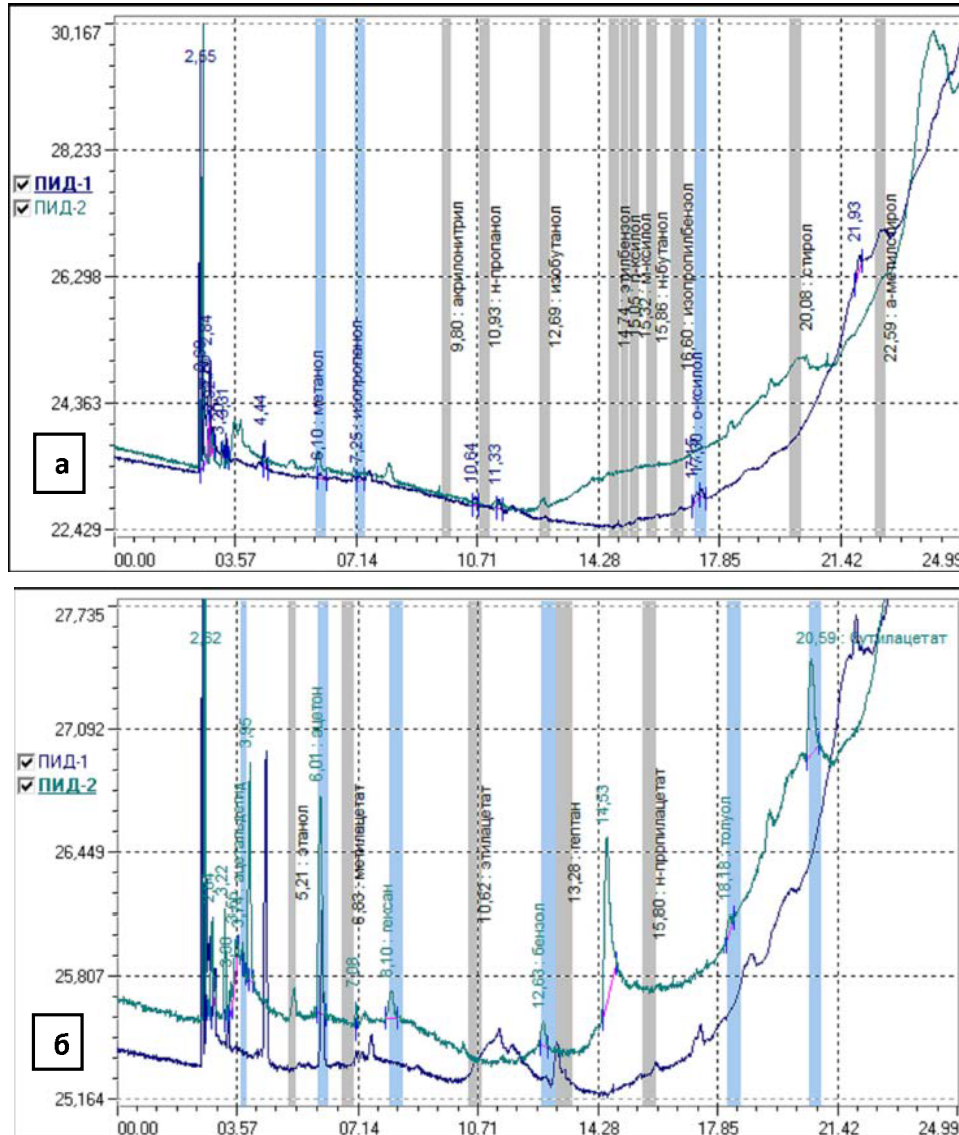


Рисунок 5.11 – Хроматограмма с результатами анализа вытяжки полимерной пленки, наполненной CaCO_3 с концентрацией 50%, на вытяжке из модельной среды 2,0 % раствор лимонной кислоты (а) и дистиллированной воды (б) после воздействия на пленку УФ в течение 90 минут

Проведенные исследования показали, что у опытной образцова пленки полиэтиленовой с содержанием CaCO_3 с концентрацией 50,0% масс. и 70,0% масс. после 12 месяцев выдержки в компосте наблюдается увеличение миграции вредных веществ в значениях, не превышающих нормы допустимых количеств миграции

(ДКМ мг/дм³) в водные вытяжки и модельные среды на основе молочной кислоты 0,3%; 3,0% и лимонной кислоты 2,0%. Однако следует отметить, что в вытяжке на основе лимонной кислоты при всем воздействии УФ излучения в течение 60 и 90 минут наблюдается увеличение концентрации метанола и ацетона до 0,11-0,14 мг/дм³, что косвенно может свидетельствовать о протекании деструктивных процессов в исследованных образцах после выдержки в компосте в течение 9-12 месяцев. Интенсивность миграции изопропилового спирта и метилового спирта начиная с 9 месяцев хранения увеличивается на 55,0% и 37,5% соответственно.

Определение формальдегида.

Полученные результаты исследований представлены на Рисунках 5.12-5.14.

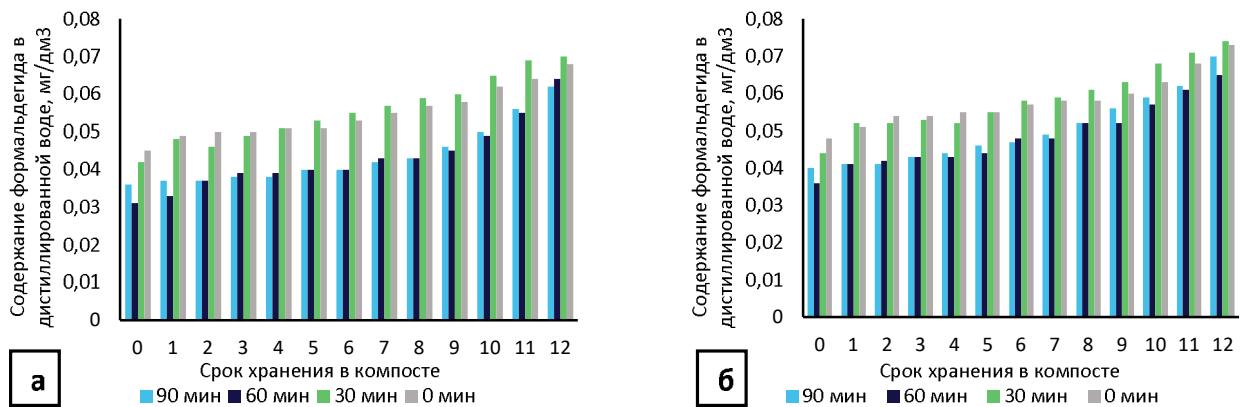


Рисунок 5.12 – Результаты санитарно-химических исследований вытяжки из полимерной пленки с содержанием CaCO₃ 50,0% (а) и CaCO₃ 70,0% (б) на основе дистиллированной воды

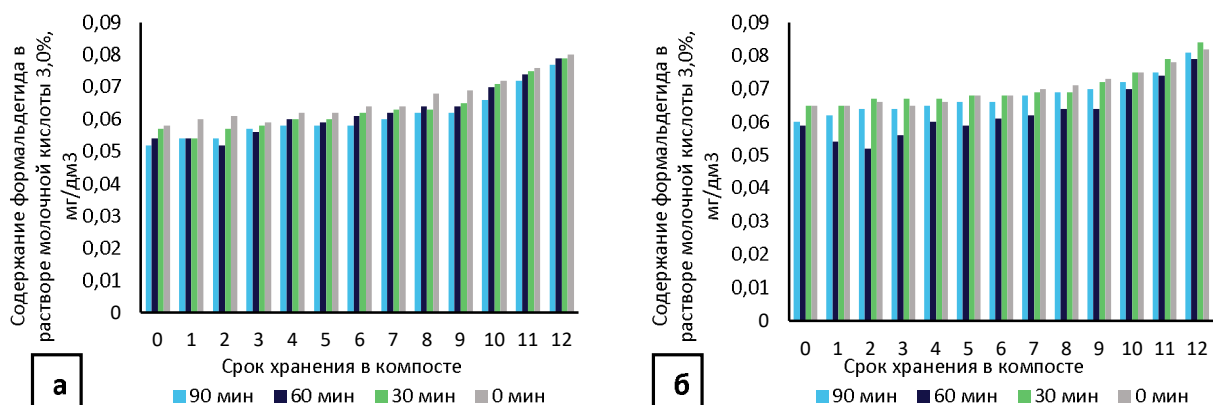


Рисунок 5.13 – Результаты санитарно-химических исследований вытяжки из полимерной пленки с содержанием CaCO₃ 50,0% (а) и CaCO₃ 70,0% (б) на основе раствора молочной кислоты 3,0%

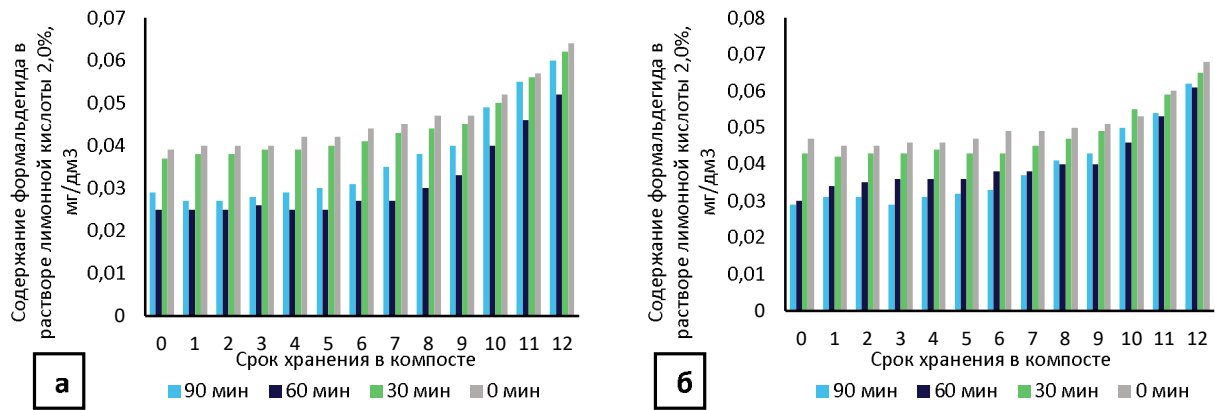


Рисунок 5.14 – Результаты санитарно-химических исследований вытяжки из полимерной пленки с содержанием CaCO₃ 50,0% (а) и CaCO₃ 70,0% (б) на основе раствора лимонной кислоты 2,0%

Результаты показывают, что в вытяжках на основе лимонной кислоты 2,0% и молочной кислоты 3,0% миграция формальдегида из полученных образцов протекает более интенсивно по сравнению с вытяжкой на основе дистиллированной воды. Результаты изменения содержания формальдегида в процентном соотношении в зависимости от времени выдержки в компосте и модельных сред представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты исследований изменений содержания формальдегида в опытных образцах пленок

Режим облучения	Фактическое значение, % от фонового значения					
	0 мес.		6 мес.		12 мес.	
	CaCO ₃ 50%	CaCO ₃ 70%	CaCO ₃ 50%	CaCO ₃ 70%	CaCO ₃ 50%	CaCO ₃ 70%
Модельная среда - дистиллированная вода						
90 мин	0	0	11,1	17,5	72,2	75,0
60 мин	0	0	29,0	33,3	106,5	80,6
30 мин	0	0	31,0	31,8	66,7	68,2
0 мин	0	0	17,8	18,8	51,1	52,1
Модельная среда – раствор молочной кислоты 3%						
90 мин	0	0	11,5	10	48,1	35,0
60 мин	0	0	13,0	3,4	46,3	33,9
30 мин	0	0	8,8	4,6	38,6	29,2
0 мин	0	0	10,3	4,6	37,9	26,2
Модельная среда – раствор лимонной кислоты 2%						
90 мин	0	0	6,9	13,8	106,9	113,8
60 мин	0	0	8,0	26,7	108,0	103,3
30 мин	0	0	10,8	0	67,6	51,2
0 мин	0	0	12,8	4,3	64,1	44,7

Полученные результаты косвенно свидетельствуют о начале протекания деструктивных процессов, приводящих к увеличению миграции формальдегида после выдержки опытных образцов полимерной минералнаполненной пленки в течение 12 месяцев, причем интенсивность резко возрастает после 9 месяцев компостирования. В вытяжках из модельной среды на основе лимонной кислоты наблюдается двукратное увеличение содержания формальдегида, по сравнению фоновыми значениями.

5.3. Анализ показателей безопасности биоразлагаемых пленок, в том числе модифицированных

Изменение санитарно-химических показателей биоразлагаемого материала на основе PLA/PBAT и материала PLA/PBAT модифицированного крахмалом до и после компостирования в течение 120 суток оценивали на 4 модельных средах: дистиллированная вода, раствор молочной кислоты 0,3%, раствор молочной кислоты 3,0% и раствор лимонной кислоты 2,0%.

Определение санитарно-химических показателей вытяжек из опытных образцов биоразлагаемых материалов PLA/PBAT после хранения в компосте

Оценка миграции летучих органических соединений в вытяжки из модельных сред биоразлагаемого материала PLA/PBAT представлена на Рисунке 5.15 и в приложении А. Анализ полученных хроматограмм показывает отсутствие сверхнормативной миграции идентифицируемых по ГОСТ 34174-2017 летучих органических соединений. Однако следует отметить присутствие на хроматограммах неидентифицируемых пиков, что может свидетельствовать о протекании деструктивных процессов.

Анализ водных вытяжек из биоразлагаемого материала PLA/PBAT до и после компостирования не выявил следов формальдегида, все полученные значения находятся ниже предела чувствительности метода определения.

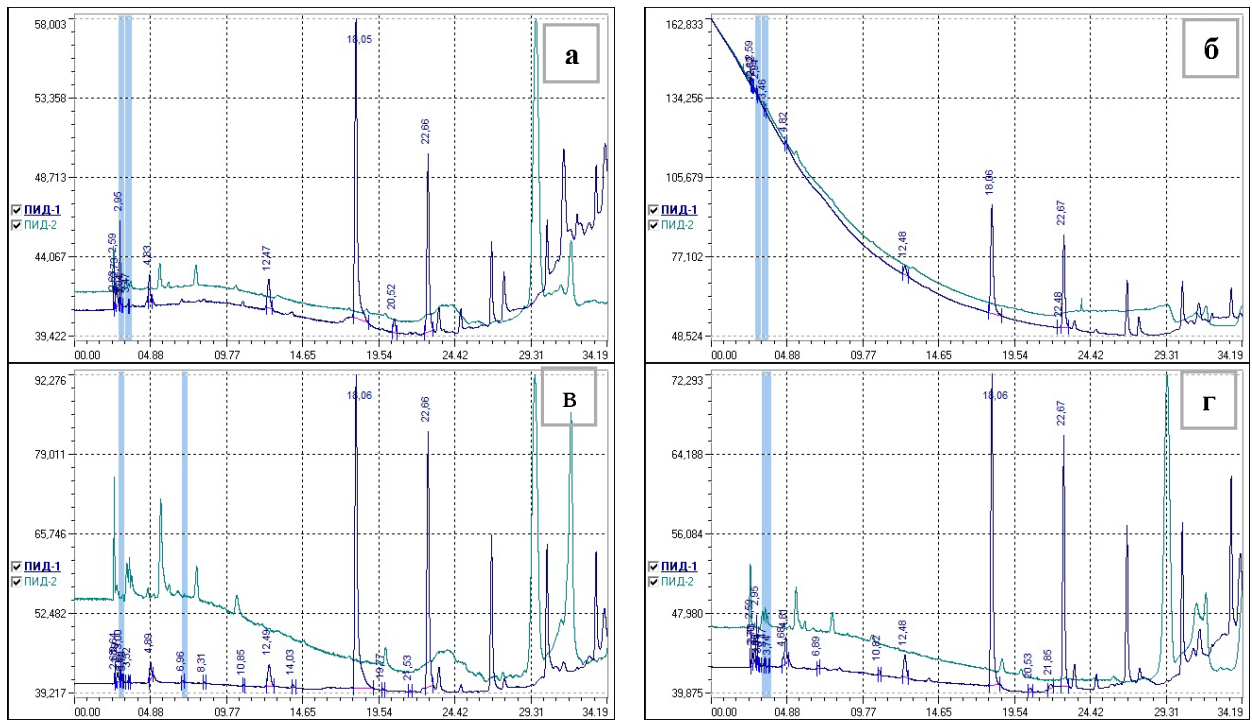


Рисунок 5.15 – Хроматограмма с результатами анализа вытяжки полимерной пленки биоразлагаемой PLA/PBAT на вытяжке из: дистиллированной воды до компостирования (а) после компостирования (б); молочной кислоты 0,3% до компостирования (в) после компостирования (г)

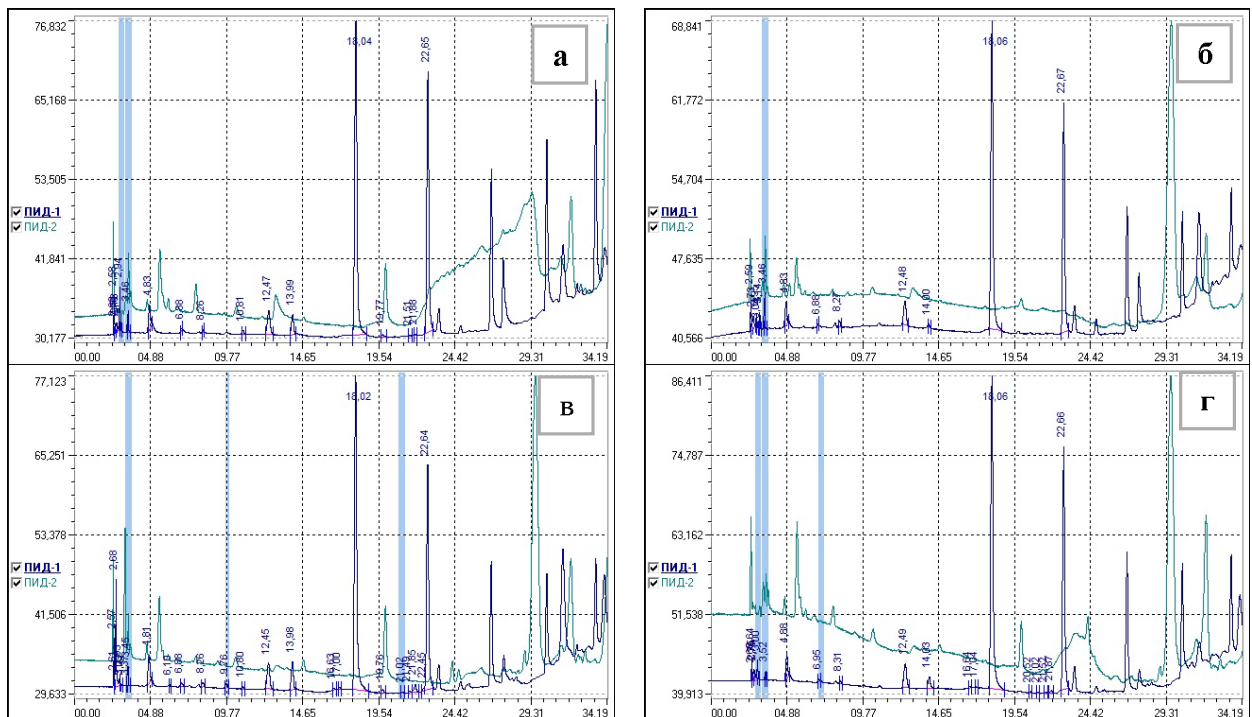


Рисунок 5.16 – Хроматограмма с результатами анализа вытяжки полимерной пленки биоразлагаемой PLA/PBAT на вытяжке из: молочной кислоты 3,0% до компостирования (а) после компостирования (б); лимонной кислоты 2,0% до компостирования (в) и после компостирования (г)

Так как в состав разработанной биоразлагаемой пленки PLA/PBAT входят растительные компоненты были проведены исследования по определению ионов металлов методом спектрально-эмиссионного анализа вытяжек из различных модельных сред. Испытания проводили после 10 – ти дневной экспозиции в лабораторных условиях при температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, результаты представлены в Таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Содержание алюминия, кадмия и свинца в вытяжках на различных модельных средах образцов биоразлагаемой пленки PLA/PBAT

Наименование образца	Модельная среда								
	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3%			Молочная кислота 3,0%		
	Al, мг/дм ³	Zn, мг/дм ³	Cd, мг/дм ³	Al, мг/дм ³	Zn, мг/дм ³	Cd, мг/дм ³	Al, мг/дм ³	Zn, мг/дм ³	Cd, мг/дм ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PLA/PBAT до компостирования (0 суток)	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
PLA/PBAT после компостирования (120)	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что в материале PLA/PBAT до и после компостирования не происходит увеличения миграции алюминия цинка и кадмия. Такие упаковочные материалы могут быть использованы для контакта с пищевой продукцией.

Определение санитарно-химических показателей вытяжек из опытных образцов PLA/PBAT модифицированный крахмалом

Проведенные сравнительные исследования изменения санитарно-химических показателей модифицированной крахмалом биоразлагаемой пленки PLA/PBAT показали, что внесенный компонент не оказывает изменения на миграцию идентифицируемых по ГОСТ 34147-2017 летучих органических соединений. На хроматограммах (Рисунок 5.17-5.18) присутствуют, также, как и у не модифицированных образцов, неидентифицируемые пики, потенциально свидетельствующие о протекании деструктивных процессов.

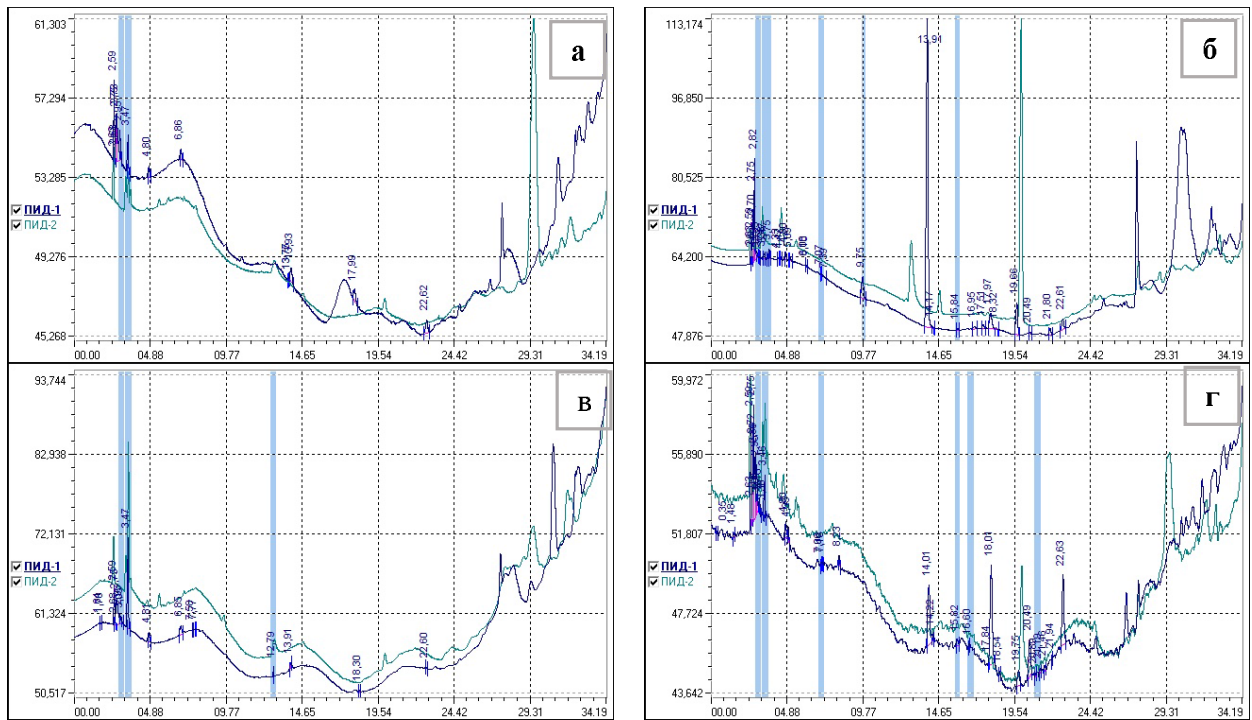


Рисунок 5.17 – Хроматограмма с результатами анализа вытяжки полимерной пленки биоразлагаемой PLA/PBAT на вытяжке из: дистиллированной воды до компостирования (а) после компостирования (б); молочной кислоты 0,3% до компостирования (в) после компостирования (г)

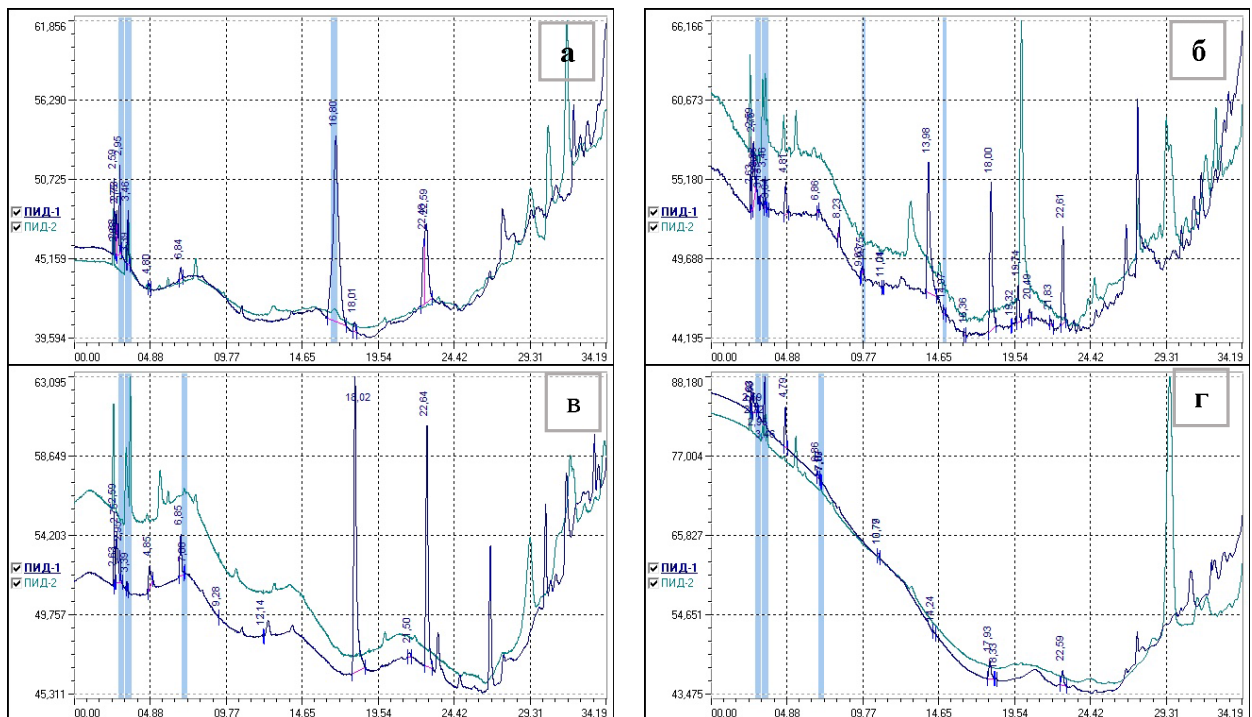


Рисунок 5.18 – Хроматограмма с результатами анализа вытяжки полимерной пленки биоразлагаемой PLA/PBAT на вытяжке из: молочной кислоты 3,0% до компостирования (а) после компостирования (б); лимонной кислоты 2,0% до компостирования (в) и после компостирования (г)

Проведенные исследования показали, что у всех опытных образцов биоразлагаемой модифицированной пленки PLA/PBAT после 120 суток выдержки в компосте не наблюдается увеличение миграции вредных веществ в значениях, не превышающих нормы допустимых количеств миграции (ДКМ мг/дм³).

5.4. Заключение по 5 главе

Проведены исследования вытяжек на различных модельных средах из образцов синтетических полимерных материалов и биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT, в том числе модифицированных органическими и неорганическими компонентами. Результаты исследований показывают, что миграция формальдегида в модельную среду с содержанием 3,0% молочной кислоты проходит более интенсивно, чем в модельную среду из дистиллированной воды. Однако его содержание не превышает норм ДКМ мл/дм³ и по показателям безопасности соответствует требованиям ТР ТС 005/2011 (Приложение №1)

Санитарно-химические показатели высоконаполненных полиэтиленовых пленок с содержанием минерального наполнителя 50%масс., и 70,0% масс изменяются в зависимости от применяемого режима облучения и времени хранения в компосте. В вытяжке на основе лимонной кислоты 2,0% и молочной кислоты 3,0% при всех режимах облучения наблюдаются наибольшие значения миграции летучих органических соединений. При воздействии облучения поверхности полимерных материалов с содержанием CaCO₃ 50,0% в течение 90 минут происходит увеличение концентрации некоторых веществ (метанола, ацетона и изопропанола) до 0,11-0,14 мг/дм³ по сравнению с необлученными материалами.

При компостировании опытных образцов PLA/PBAT модифицированных крахмалом в течение 120 суток в компосте не наблюдается увеличение миграции вредных веществ в значениях, не превышающих нормы допустимых количеств миграции (ДКМ мг/дм³). Увеличение формальдегида на 20-40% обнаружено в вытяжках на основе дистиллированной воды. При компостировании PLA/PBAT в течение 6 месяцев возрастает содержание изопропилового спирта (до 1,46 мг/дм³), что косвенно свидетельствуют о начале протекания деструктивных процессов,

приводящих к увеличению миграции формальдегида после выдержки опытных образцов в течение 120 суток.

При компостировании опытных образцов модифицированных бетулином пленок PLA/PBAT в течение 120 суток в компосте не наблюдается увеличение миграции вредных веществ в значениях, не превышающих нормы допустимых количеств миграции (ДКМ мг/дм³). Увеличение формальдегида также обнаружено в вытяжках на основе дистиллированной воды, как и у немодифицированных образцов.

Комплексные исследования санитарно-химических показателей, разработанных синтетических образцов полимерных упаковочных материалов и биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT в том числе модифицированных, показали наличие в хроматограммах вытяжек на всех модельных средах неидентифицируемых пиков, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов при компостировании.

Концентрация формальдегида также увеличивается в модельных средах на основе молочной и лимонной кислоты после выдержки опытных образцов в компосте. Это, опосредованно, может свидетельствовать об иницировании процесса деструкции материала, что позволит прогнозировать снижение экологической нагрузки и облегчить процесс переработки или утилизации на полигоне после окончания ее «жизненного» цикла.

ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ХРАНЕНИЯ УПАКОВАННЫХ МОЛОЧНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В главе представлены данные об оценке хранимоспособности молочной продукции в разработанных упаковочных материалах на основе синтетических и биоразлагаемых компонентов с ускоренной биodeградацией. В исследовании были использованы: сметана массовой долей жира 15,0%, жировой продукт с массовой долей жира 60%, сливки массовой долей жира 30,0%; творог обезжиренный, творог массовой долей жира 9,0%, масса творожная 18,0% жира и специально подготовленные модельные пищевые системы на основе творожных продуктов.

6.1. Исследование сохранности молочной продукции в модифицированной полимерной упаковке с различным содержанием органических и минеральных компонентов

Образцы молочной продукции были упакованы в лабораторных условиях в стерильном боксе и хранились в условиях бытового холодильника. В течение всего эксперимента контролировали изменение органолептических показателей, физико-механические показатели (массовая доля жира, массовая доля белка, массовая доля влаги и сухих веществ, кислотность, рН) и микробиологические показатели.

Комплексные исследования физико-химических, органолептических и микробиологических показателей сметаны, упакованной в разработанную полимерную упаковку

Органолептические показатели сметаны, массовой долей жира 15,0% упакованной в полимерную термоформованную упаковку модифицированную природными антимикробными и антиоксидантными компонентами в концентрации 0,5 и 1,0% по сравнению с контрольными

образцами, упакованными в аналогичную полимерную упаковку без добавки не изменяются.

Изменения физико-химических показателей сметаны массовой долей жира 15,0% представлены на Рисунках 6.1 – 6.4 и в приложении А.

Результаты органолептических исследований показали, что у образцов сметаны, упакованной в полимерную упаковку без модифицирующей добавки и с antimicrobial и антиоксидантной добавкой в концентрациях 0,5 и 1,0% на протяжении 10 суток хранения не наблюдается изменений во внешнем виде (сметана представляет собой густую однородную массу, с глянцевой поверхностью, и слегка вязкой консистенцией), вкусе и запахе (сметана обладает кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла), и цвете (белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе). На 10-14 сутки хранения сметаны 15,0% жирности во всех трех видах упаковочных материалов наблюдаются незначительные изменения органолептических показателей. Наблюдается незначительное отделение сыворотки и появляется легкий привкус окисленного жира.

В образцах сметаны массовой долей жира 15,0% упакованных в полимерную упаковку без модифицирующей добавки наблюдается увеличение титруемой кислотности в среднем на 1-1,5°Т на конец срока хранения по сравнению с образцами, упакованными в полимерную упаковку с комплексной antimicrobial и антиоксидантной добавкой.

Так же следует отметить, что во всех образцах упакованной сметаны массовой долей жира 15,0% наблюдается уменьшение значения активной кислотности, причем в модифицированной полимерной упаковке этот процесс протекает чуть более интенсивно. На 10 сутки хранения величина рН для образцов сметаны, упакованной в опытные образцы полимерной модифицированной упаковки, составляет 3,69, в то время как у образцов сметаны в упаковке без модифицирующей добавки величина рН составляет 3,76.

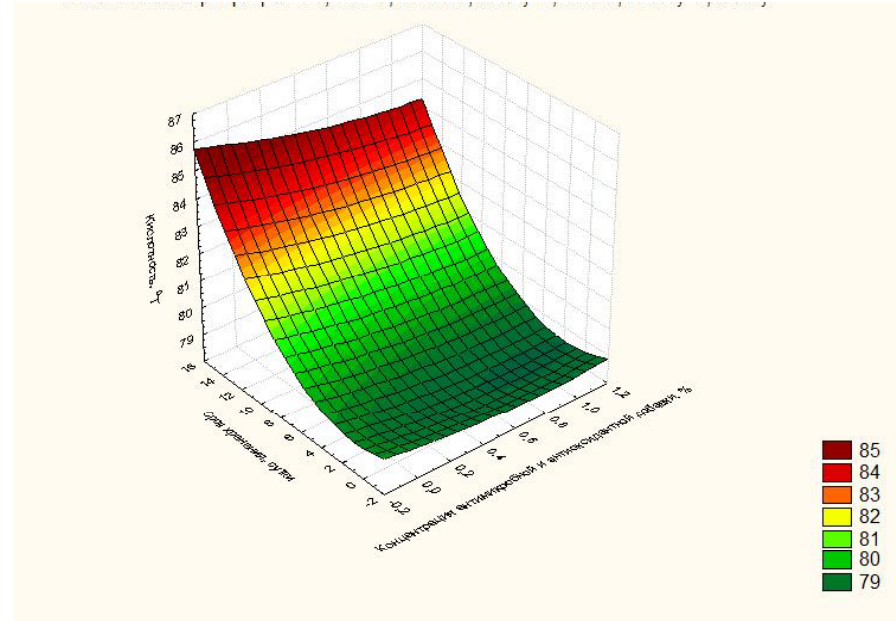
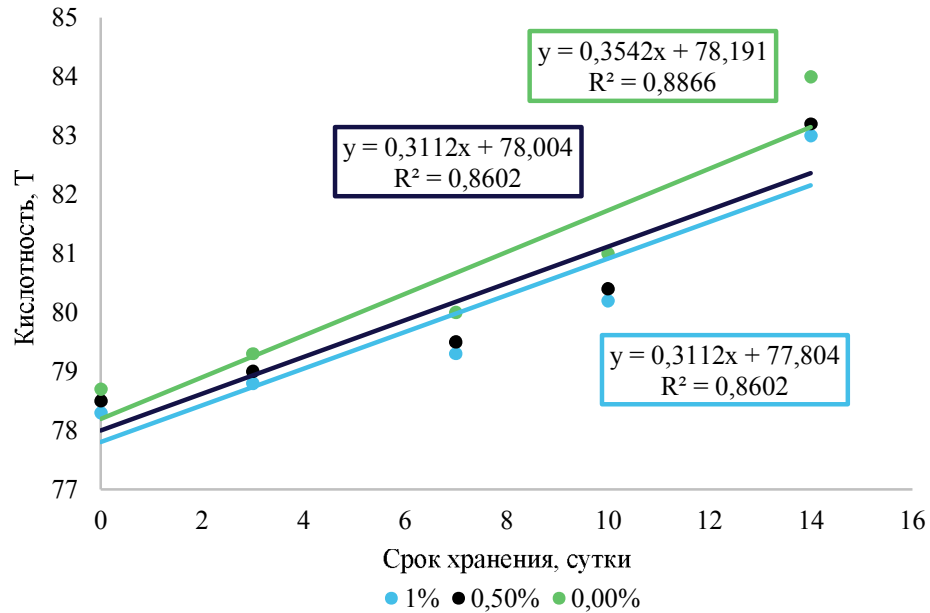


Рисунок 6.1 – Изменение кислотности сметаны массовой долей жира 15,0%, упакованной в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавкой в зависимости от ее срока хранения

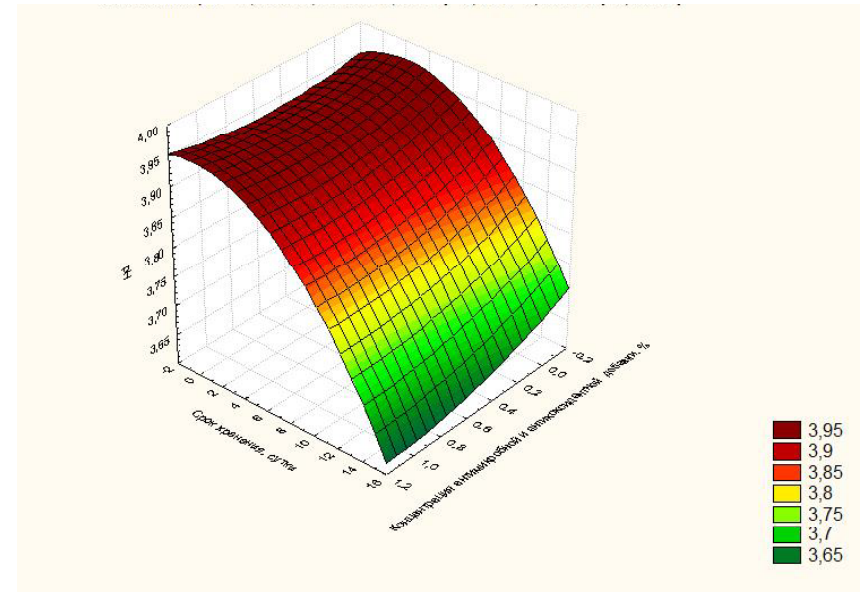
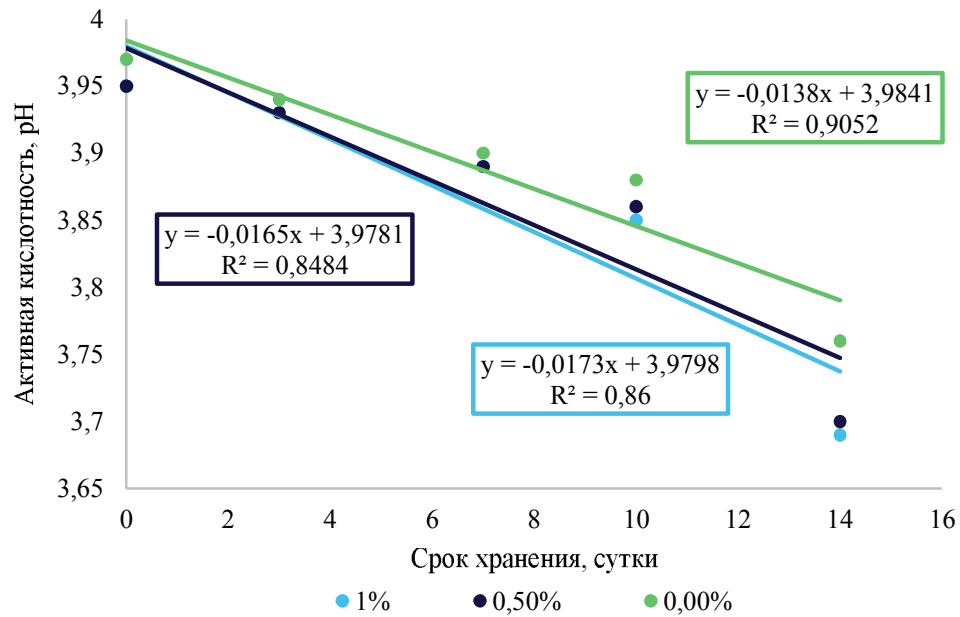


Рисунок 6.2 – Изменение активной кислотности сметаны массовой долей жира 15,0%, упакованной в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от ее срока хранения

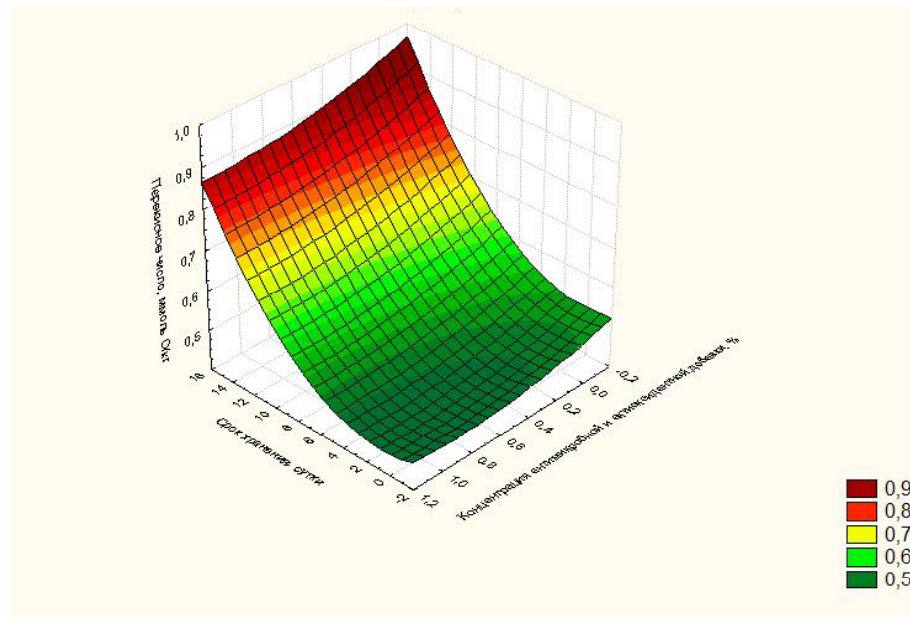
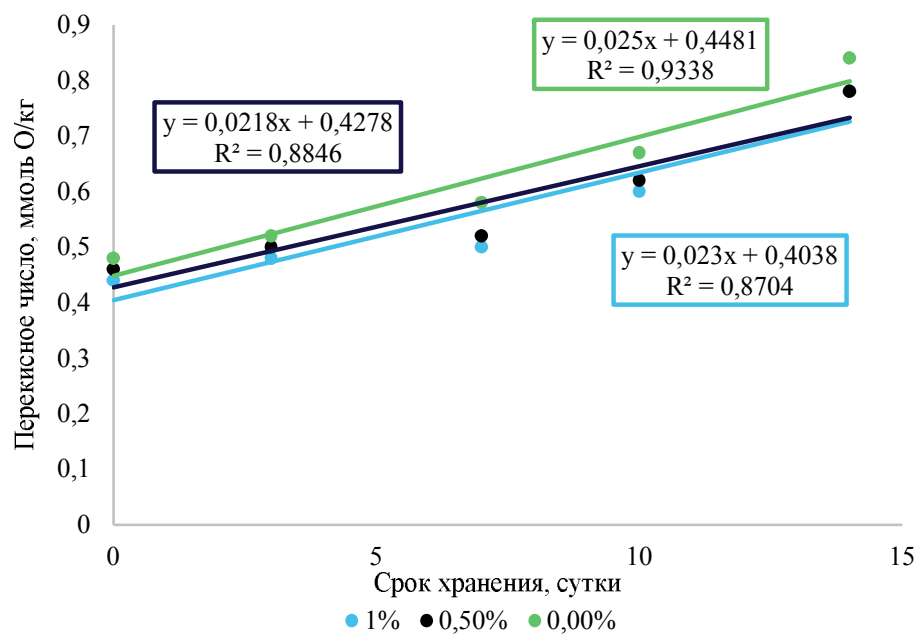


Рисунок 6.3 – Изменение перекисного числа в выделенном жире из сметаны массовой долей жира 15,0%, упакованной в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавкой в зависимости от ее срока хранения

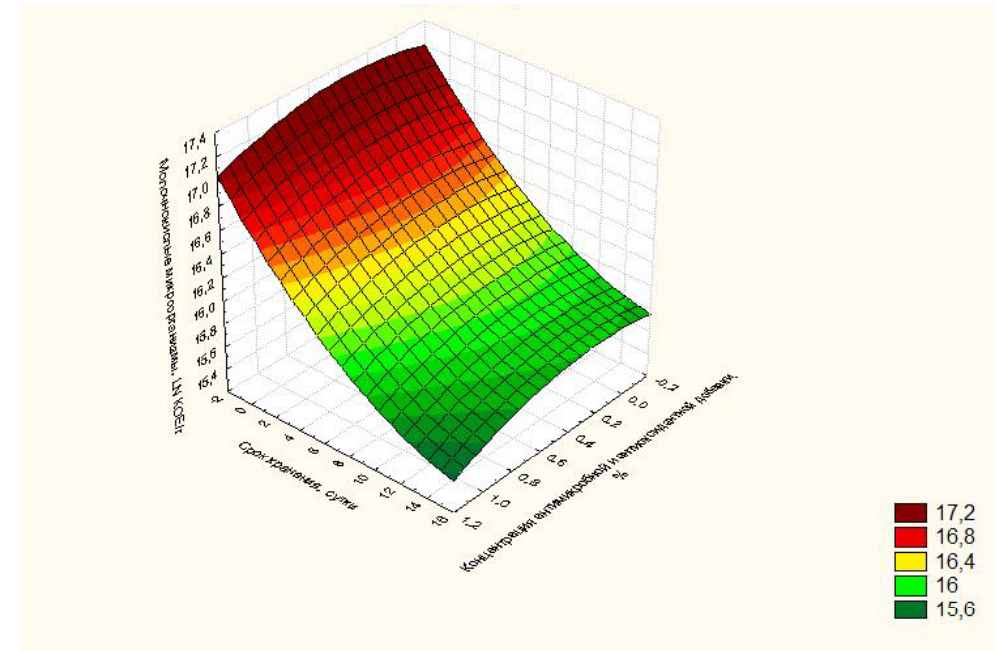
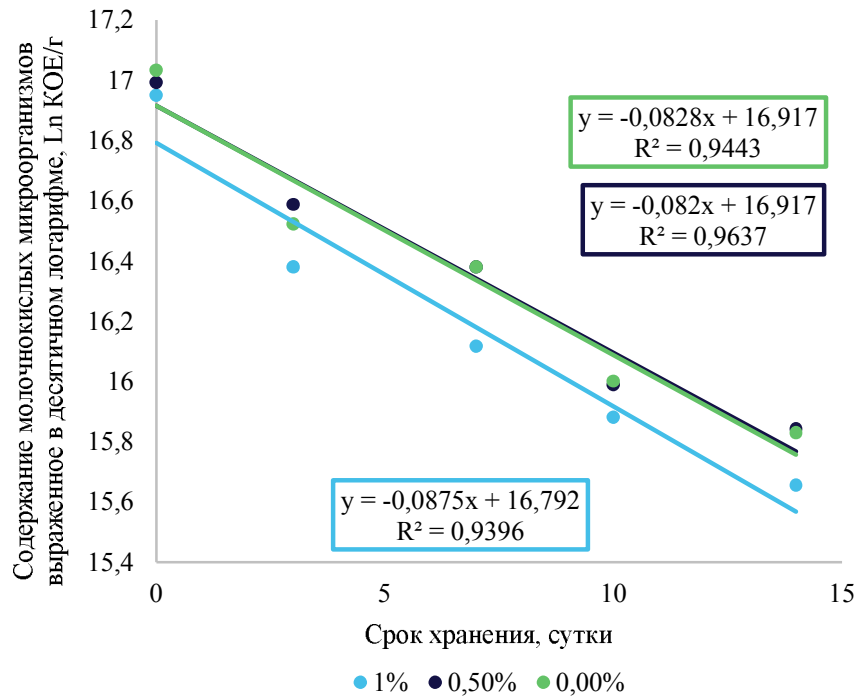


Рисунок 6.4 – Изменение содержания молочнокислых микроорганизмов в сметане массовой долей жира 15,0%, упакованной в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавкой в зависимости от ее срока хранения

Во всех образцах сметаны 15,0% жирности наблюдается увеличение перекисного числа в жире, выделенном из продукта. Причем характер его изменения в процессе хранения у всех образцов идентичный.

Результаты микробиологических исследований сметаны массовой долей жира 15,0% показывают, что количество молочнокислых микроорганизмов в сметане, упакованной в опытную термоформованную упаковку с антимикробной добавкой 1,0% незначительно уменьшается, что коррелирует с полученными результатами физико-химических исследований сметаны массовой долей жира 15,0% (изменение кислотности).

Комплексные исследования физико-химических, органолептических и микробиологических показателей жирового продукта массовой долей жира 60,0%, упакованного в разработанную полимерную упаковку

Органолептические показатели жирового продукта с массовой долей жира 60,0%, упакованной в полимерную термоформованную упаковку модифицированную природными антимикробными и антиоксидантными компонентами в концентрации 0,5 и 1,0% по сравнению с контрольными образцами, упакованными в аналогичную полимерную упаковку без добавки, не изменяются. Изменения физико-химических показателей жирового продукта, массовой долей жира 60,0% представлены на Рисунках 6.5 - 6.9 и в Приложении А.

Результаты органолептических исследований показали, что у образцов жирового продукта, массовой долей жира 60,0% , упакованной в полимерную упаковку без модифицирующей добавки и с антимикробной и антиоксидантной добавкой в концентрациях 0,5 и 1,0% на протяжении 60 суток хранения не наблюдается изменений во внешнем виде (жировой продукт имеет легкая рыхлую, слабослоистую, слабопластичную, слегка мажущуюся поверхность), вкусе, запахе (продукт обладает выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом), и цвете (светло-желтый равномерный по всей массе).

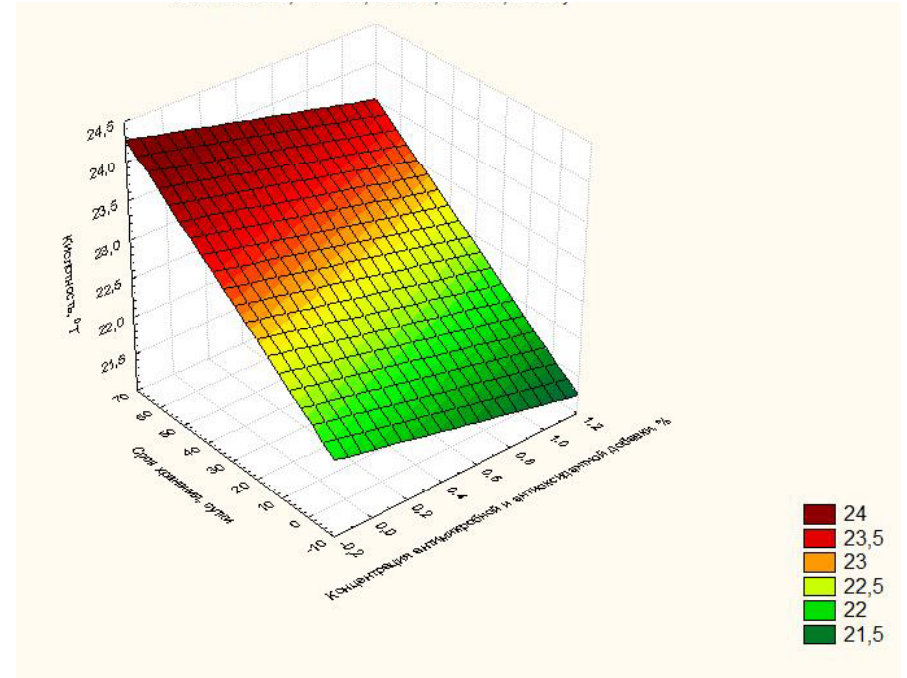
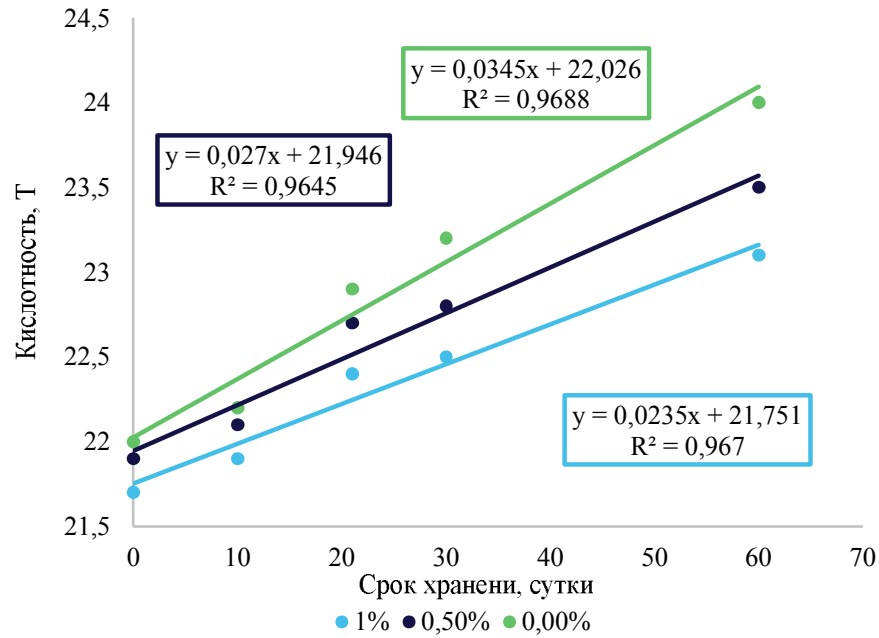


Рисунок 6.5 – Изменение кислотности жирового продукта, массовой долей жира 60,0 %, упакованного в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от ее срока хранения

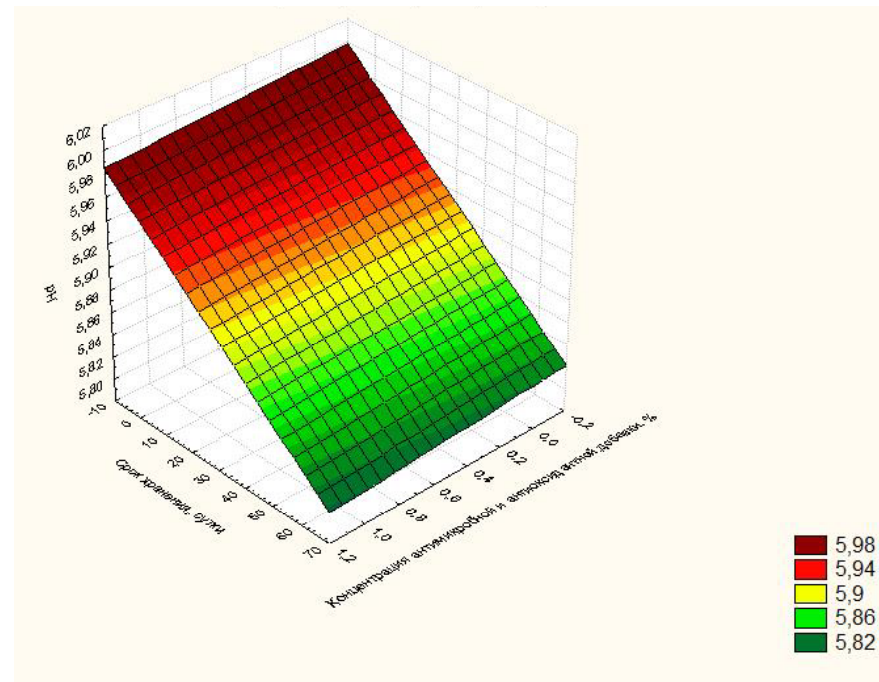
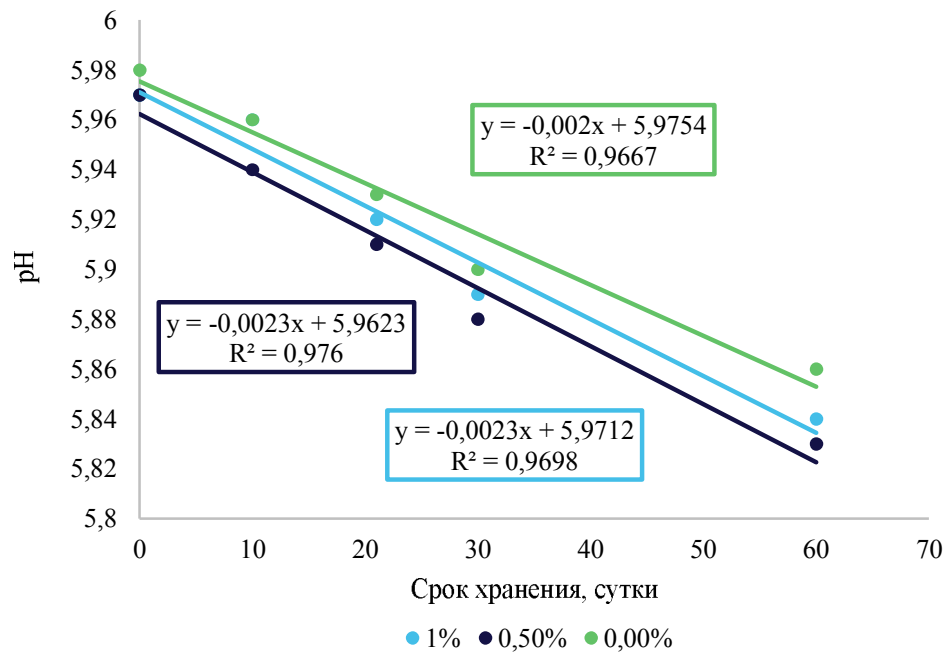


Рисунок 6.6 – Изменение активной кислотности жирового продукта, массовой долей жира 60,0%, упакованного в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимицробной и антиоксидантной добавки в зависимости от ее срока хранения

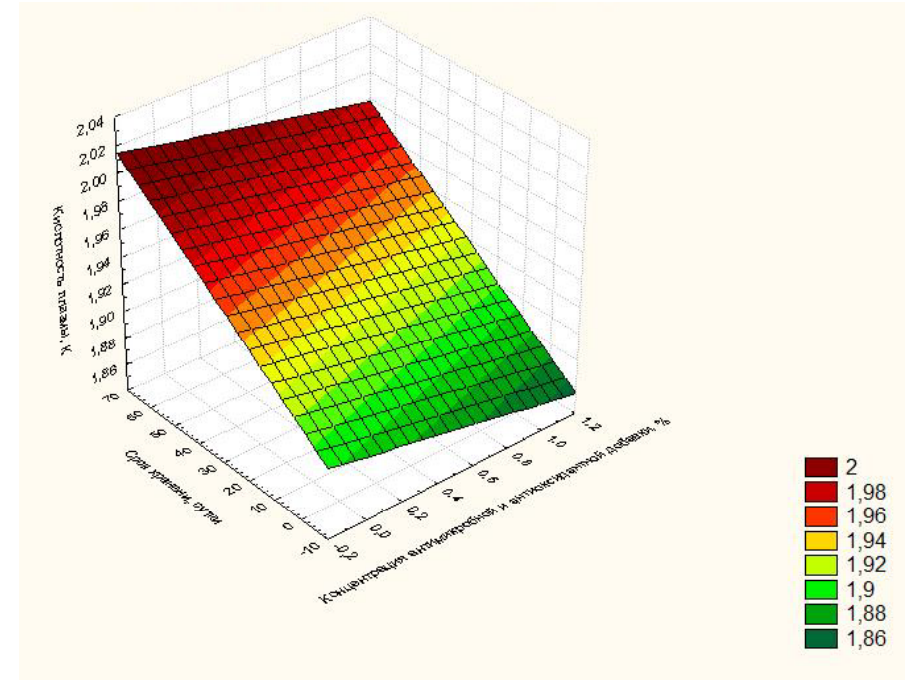
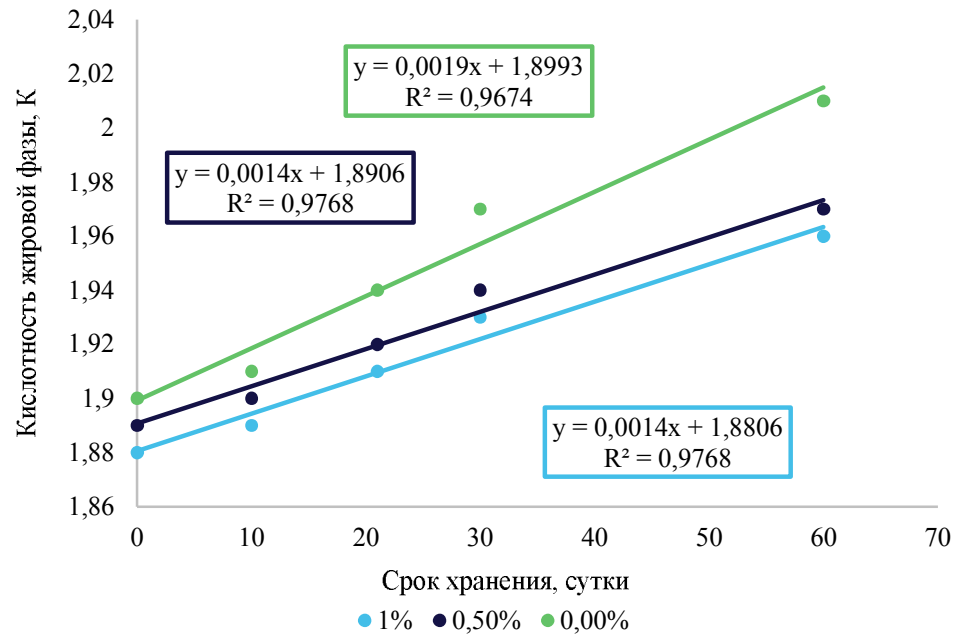


Рисунок 6.7 – Изменение кислотности жировой фазы жирового продукта, массовой долей жира 60,0%, упакованного в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от ее срока хранения

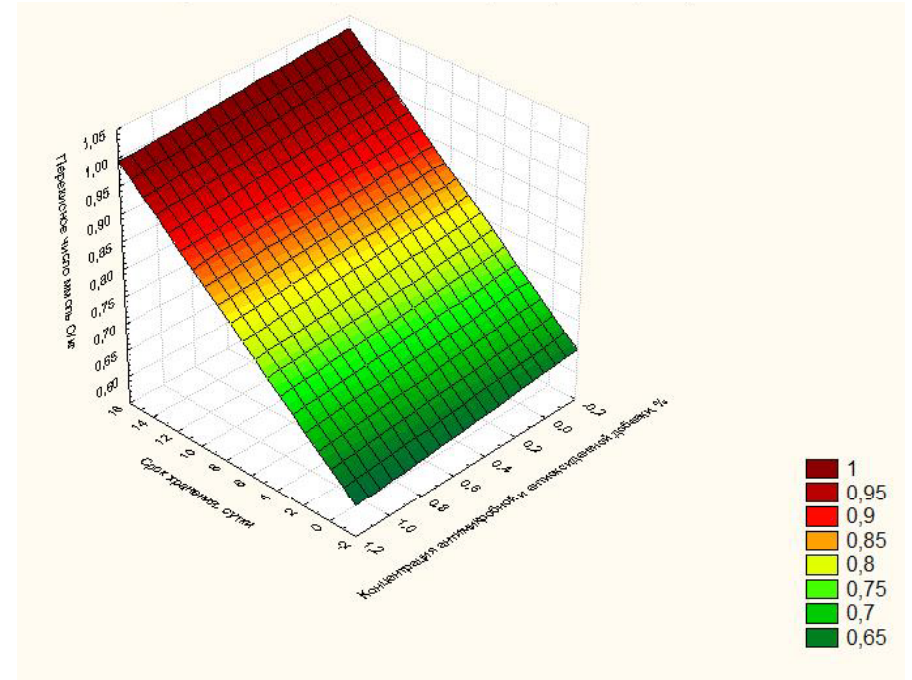
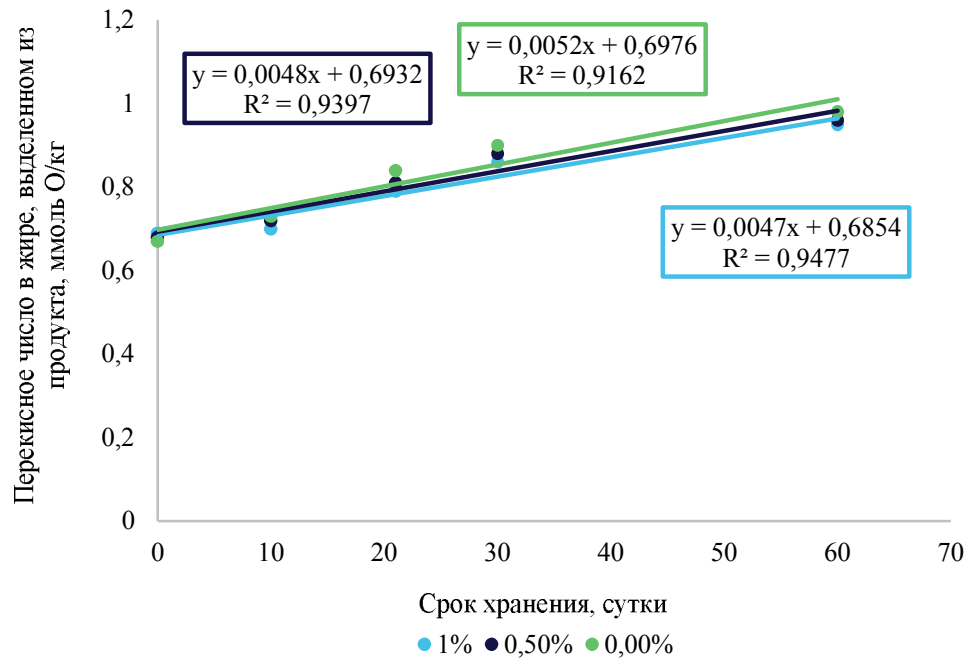


Рисунок 6.8 – Изменение значений перекисного числа жира, выделенного из жирового продукта, массовой долей жира 60,0%, упакованного в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от ее срока хранения

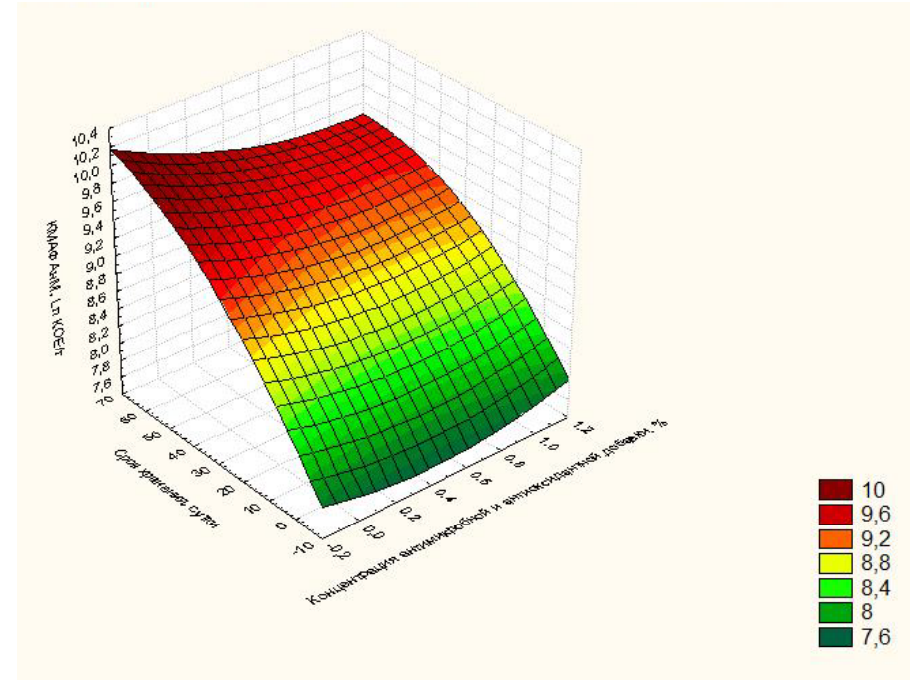
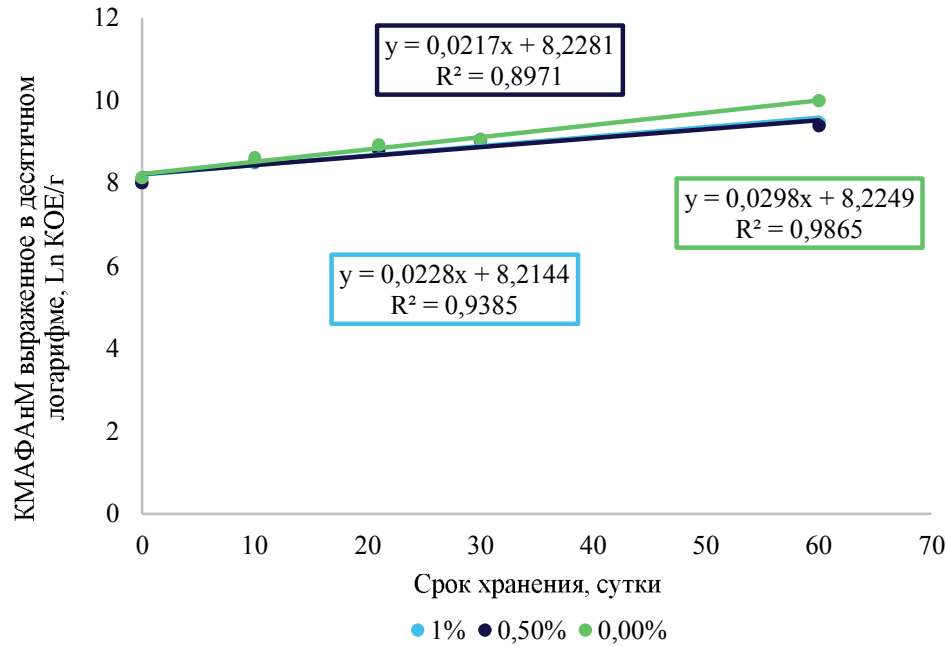


Рисунок 6.9 – Изменение значений КМАФАнМ, жирового продукта, массовой долей жира 60,0 %, упакованного в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от ее срока хранения

В образцах жирового продукта с массовой долей жира 60,0%, упакованных в полимерную упаковку без модифицирующей добавки наблюдается незначительное увеличение титруемой кислотности в среднем на 0,7-0,9 °Т на конец срока хранения по сравнению с образцами, упакованными в полимерную упаковку с комплексной антимикробной и антиоксидантной добавкой. Так же следует отметить, что во всех образцах упакованного жирового продукта с массовой долей жира 60,0% наблюдается уменьшение значения активной кислотности, причем в модифицированной полимерной упаковке этот процесс протекает чуть более интенсивно.

Во всех образцах жирового продукта, массовой долей жира 60,0% жирности наблюдается прямолинейный рост кислотности жировой фазы продукта °К., что характерно для жирового продукта.

Во всех образцах жирового продукта, массовой долей жира 60,0% жирности наблюдается увеличение перекисного числа в жире, выделенном из продукта. Причем характер его изменения в процессе хранения у всех образцов идентичный.

Результаты микробиологических исследований жирового продукта, массовой долей жира 60,0% представлены на Рисунке 6.9.

Комплексные исследования физико-химических, органолептических и микробиологических показателей сливок высокожирных, упакованных в полимерную упаковку, модифицированную функциональными добавками природного происхождения

Сливки пастеризованные, массовой долей жира 30,0% упаковывали в лабораторных условиях в термоформованную соэкструзионную полимерную упаковку и герметично укупоривали платинкой из алюминиевой фольги с термолаковым покрытием и хранили в холодильнике при температуре $4\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Органолептические показатели сливок массовой долей жира 30,0% упакованных в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с антимикробной и антиоксидантной добавкой по сравнению с контрольными образцами, упакованными в аналогичную полимерную упаковку без добавки

не изменяются на протяжении 14 суток хранения. На 17 сутки хранения у образцов сливок упакованных в контрольную упаковку наблюдается незначительный отстой жира и появляется легкий кисловатый запах и привкус окисленного жира. На 21 сутки хранения образец сливок в контрольной упаковке представлял собой испорченный продукт (рыхлая неоднородная масса с запахом и привкусом испорченного продукта), а в образце, упакованном в термоформованную тару с концентрацией добавки 0,5%, наблюдается незначительный отстой жира и появляется легкий кисловатый запах и привкус окисленного жира. У образца сливок упакованного в термоформованную полимерную упаковку с антимикробной добавкой 1,0% не наблюдается ухудшений органолептических показателей на протяжении всего срока хранения.

Изменения физико-химических и микробиологических показателей сливок массовой долей жира 30,0% представлены на Рисунках 6.10. и 6.11.

Из представленных результатов видно, что характер изменения титруемой кислотности на конце сроков хранения существенно изменяется: в сливках, упакованных в полимерную термоформованную упаковку с антимикробной и антиоксидантной добавкой, наблюдается замедление роста кислотности в процессе хранения. На 17 сутки хранения у контрольных образцов сливок массовой долей жира 30,0% наблюдается превышение допустимых значений по кислотности продукта, установленной в нормативной документации (ГОСТ 31451-2013). У образцов сливок, упакованных в полимерную упаковку с добавкой 0,5 и 1,0% превышение допустимого значения титруемой кислотности, наступает на 17 и 21 сутки соответственно.

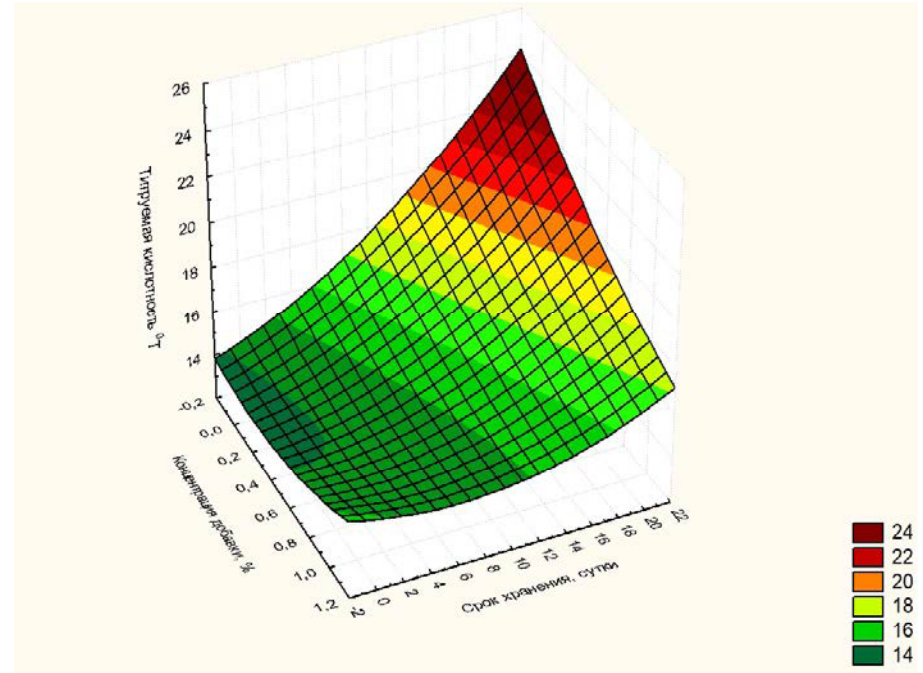
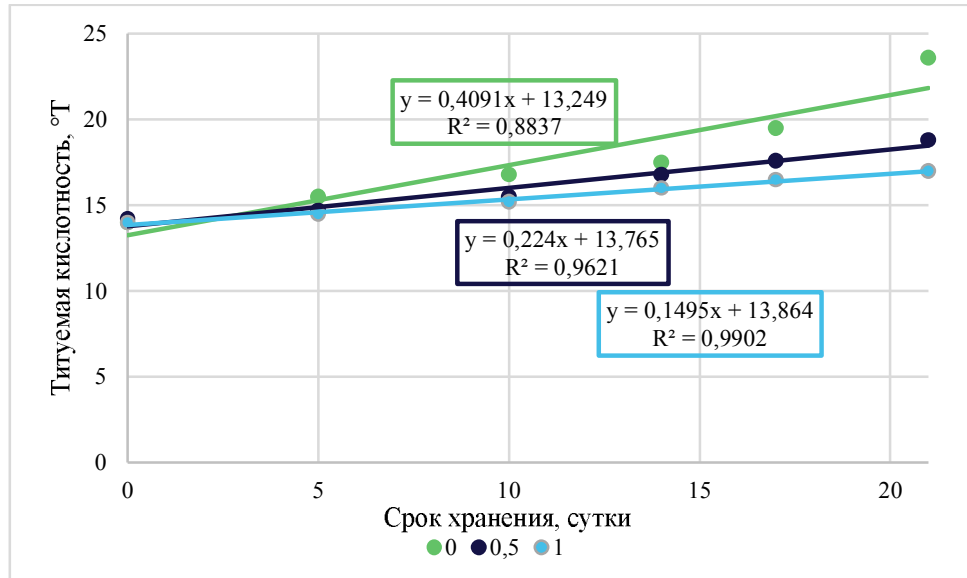


Рисунок 6.10 – Изменение титруемой кислотности сливок массовой долей жира 30,0%, упакованных в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от продолжительности хранения

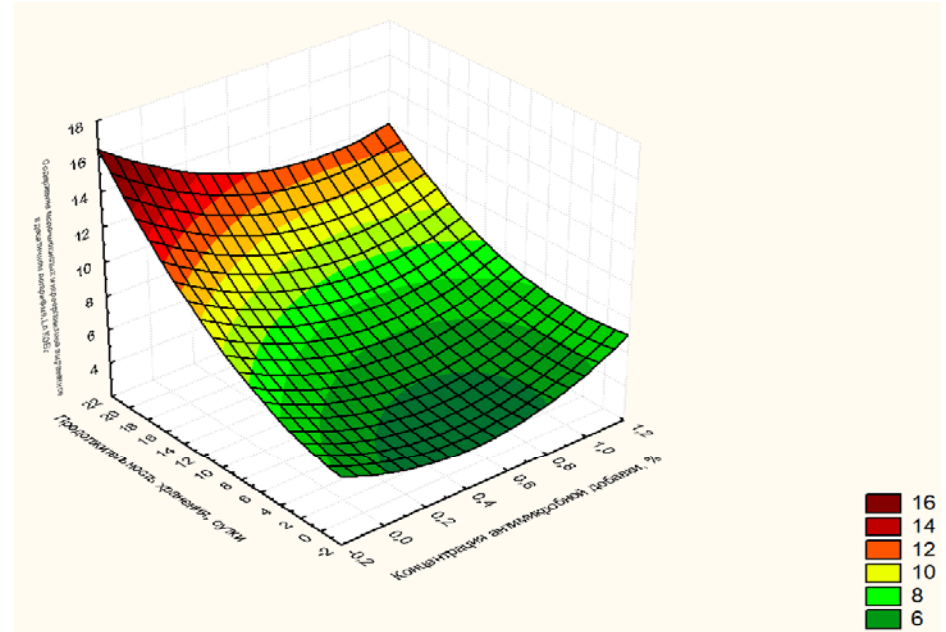
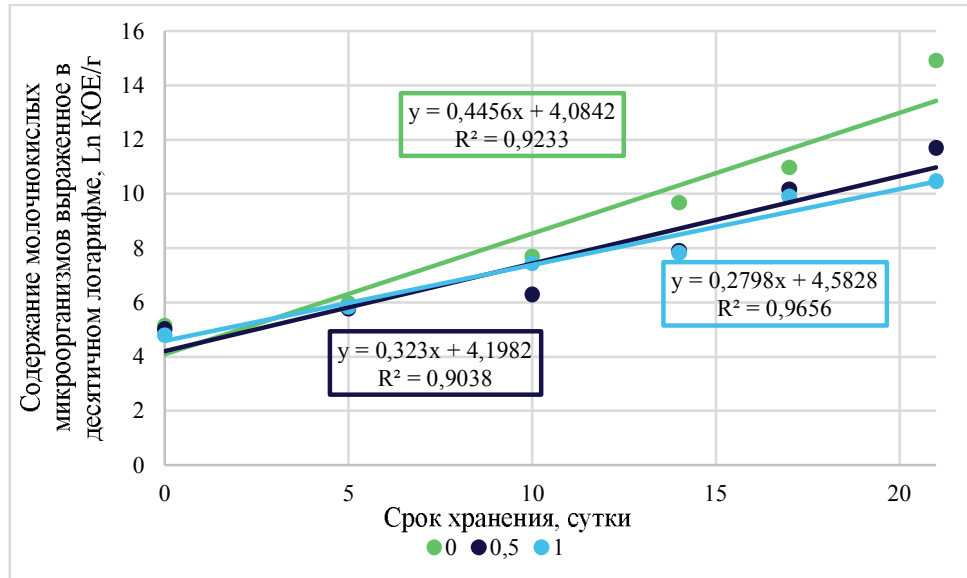


Рисунок 6.11 – Изменение содержания молочнокислых микроорганизмов в сливках пастеризованных массовой долей жира 30,0%, упакованных в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией antimикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от продолжительности хранения

Результаты микробиологических исследований сливок массовой долей жирности 30,0% показывают, что рост общего количества микроорганизмов существенно замедляется на 14-21 сутки хранения в упаковке с антимицробной и антиоксидантной добавкой.

Результаты проведённых исследований дают предпосылки для использования полимерной упаковки, модифицированной природными антимицробными и антиоксидантными компонентами для упаковывания молочной и пищевой продукции.

6.2. Исследование сохранности творога, творожных продуктов и моделей пищевых продуктов в биоразлагаемой упаковке PLA/PBAT

Для оценки потенциального использования биоразлагаемой упаковки для хранения в ней молочной продукции были проведены исследования по определению хранимоспособности творога обезжиренного, творога с массовой долей жира 9,0%, массы творожной с массовой долей жира 18,0% и творожных продуктов на его основе. Образцы продукции упаковали в стерильных условиях и хранились в бытовом холодильнике при температуре $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Стойкость в хранении определяли по изменению следующих показателей: Массовая доля белка, %; Массовая доля жира, %; Массовая доля влаги, %; Массовая доля сухих веществ, %; Титруемая кислотность, $^\circ\text{T}$; Активная кислотность, ед рН; Перекисное число, ммоль акт О/кг; Анизидиновое число у.е.

Контроль физико-механических показателей опытных образцов проводили через каждые 7 суток в течении всего срока хранения. Полученные результаты представлены на Рисунках 6.12 - 6.15.

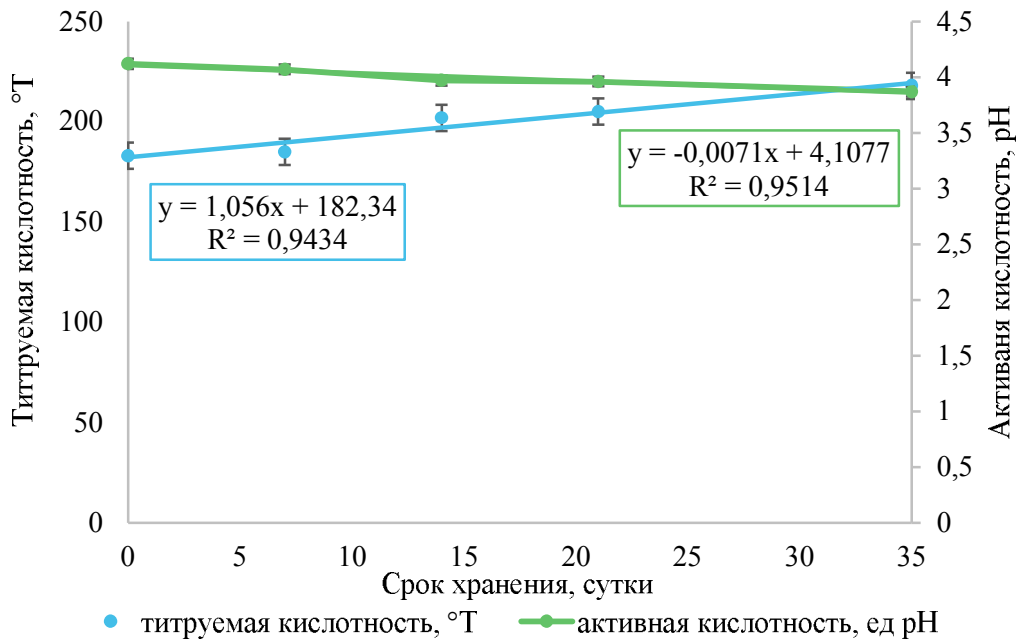


Рисунок 6.12 – Изменение титруемой кислотности и активной кислотности творога обезжиренного при хранении в биоразлагаемой упаковке на основе PLA/PBAT

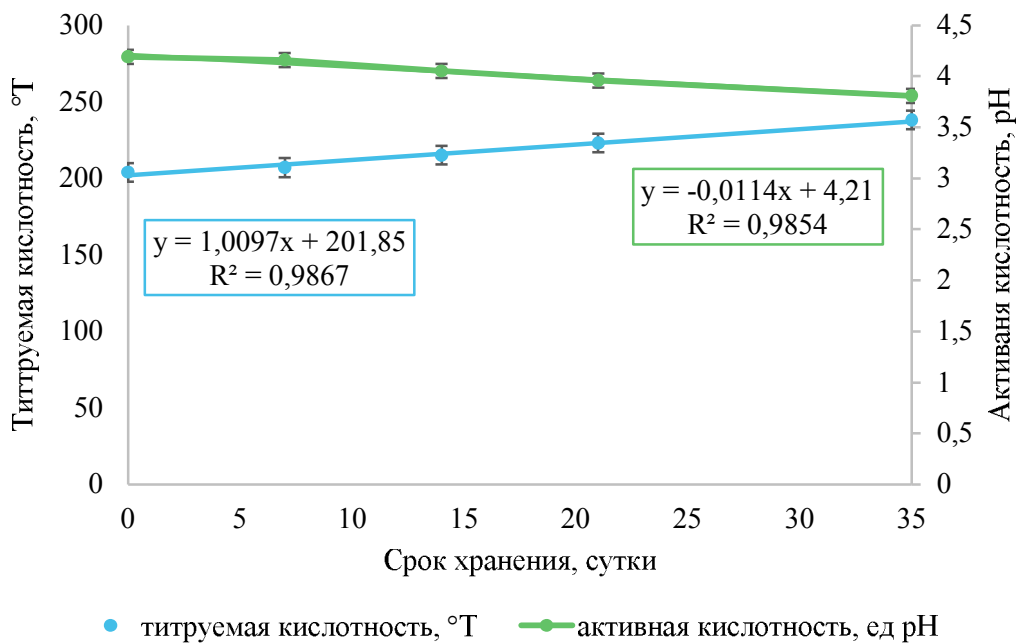


Рисунок 6.13 – Изменение титруемой кислотности и активной кислотности творога массовой долей жира 9,0% при хранении в биоразлагаемой упаковке на основе PLA/PBAT

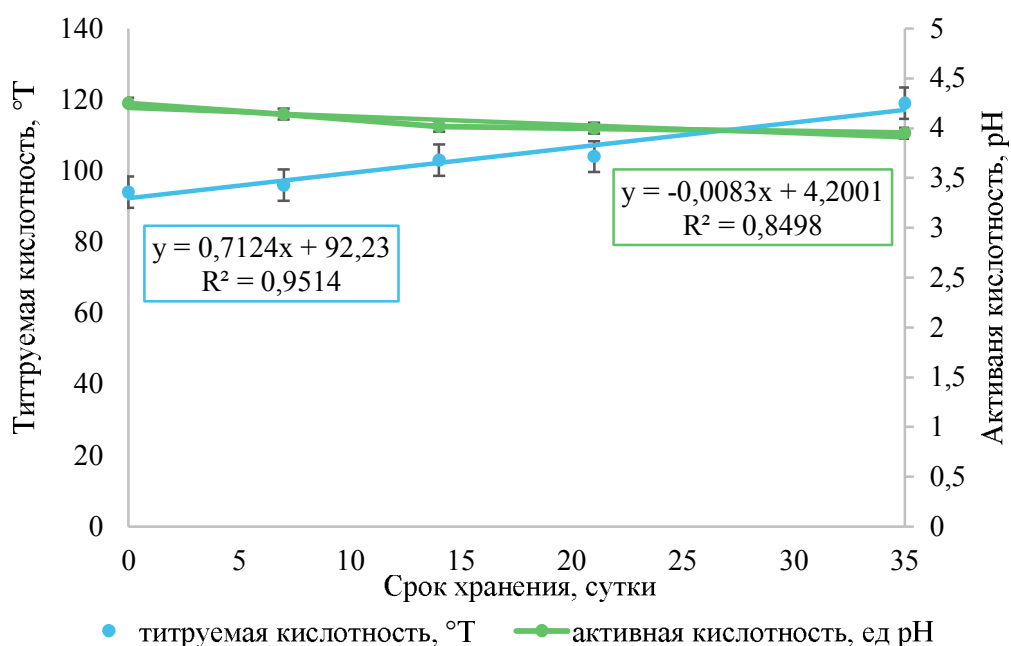
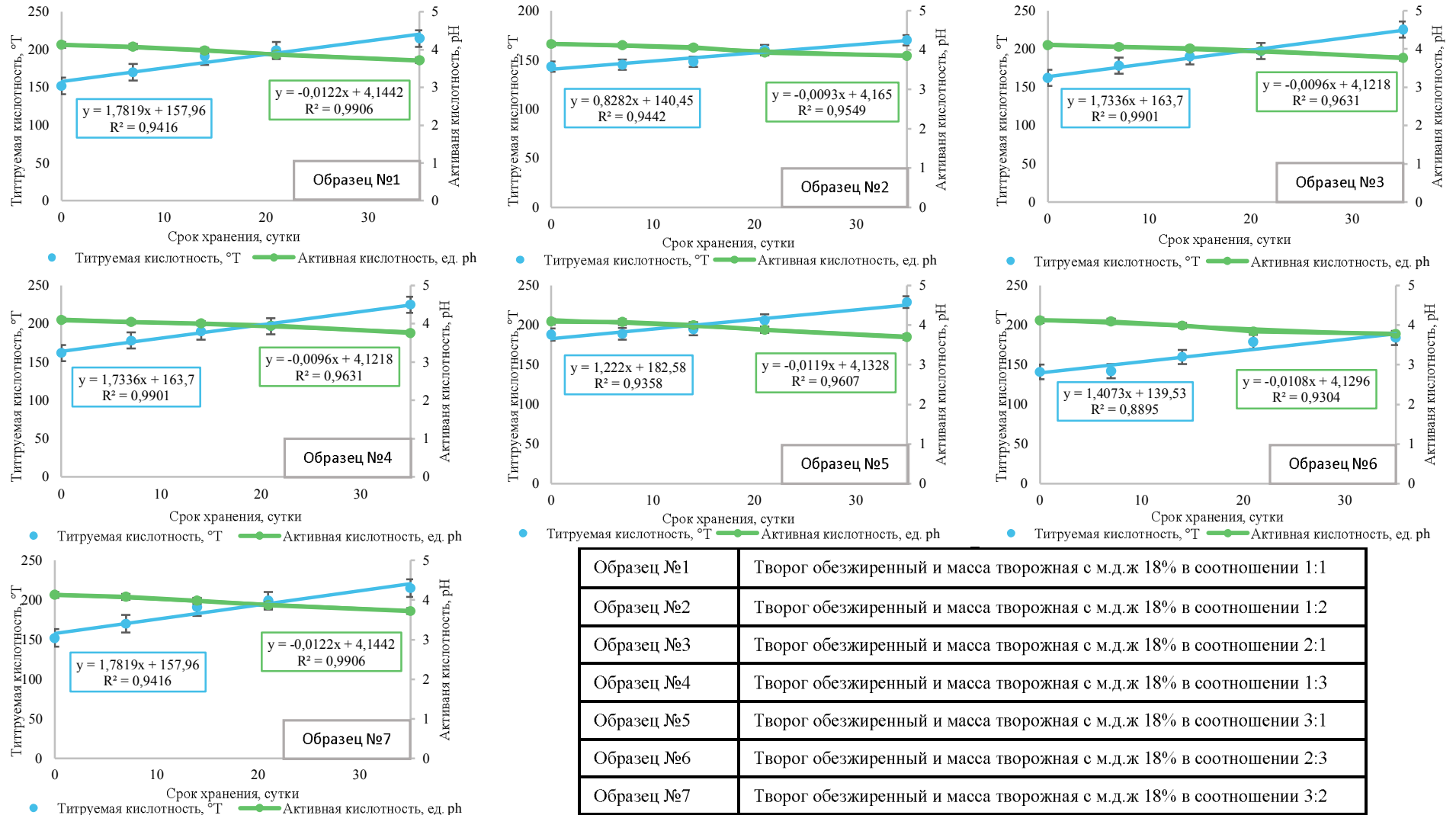


Рисунок 6.14 – Изменение титруемой кислотности и активной кислотности творога массовой долей жира 18,0% при хранении в биоразлагаемой упаковке на основе PLA/PBAT

Анализ полученных данных показал во всех исследуемых образцах творога и массы творожной увеличение титруемой кислотности и падение активной кислотности, незначительное увеличение анизидинового числа и перекисного числа, что является характерным для данной продукции. Изменения значений массовой доли белка, массовой доли жира, массовой доли влаги и сухих веществ на протяжении всего срока хранения не наблюдаются. Различия полученных значений находятся в пределах погрешности.

У опытных образцов творожных продуктов при хранении в биоразлагаемой упаковке на основе PLA/PBAT наблюдается похожая картина: изменение активной и титруемой кислотности протекает характерно для творожных продуктов при хранении. Результаты представлены на Рисунке 6.15.



Образец №1	Творог обезжиренный и масса творожная с м.д.ж 18% в соотношении 1:1
Образец №2	Творог обезжиренный и масса творожная с м.д.ж 18% в соотношении 1:2
Образец №3	Творог обезжиренный и масса творожная с м.д.ж 18% в соотношении 2:1
Образец №4	Творог обезжиренный и масса творожная с м.д.ж 18% в соотношении 1:3
Образец №5	Творог обезжиренный и масса творожная с м.д.ж 18% в соотношении 3:1
Образец №6	Творог обезжиренный и масса творожная с м.д.ж 18% в соотношении 2:3
Образец №7	Творог обезжиренный и масса творожная с м.д.ж 18% в соотношении 3:2

Рисунок 6.15 – Изменение титруемой кислотности и активной кислотности опытных образцов творожных продуктов при хранении в биоразлагаемой упаковке на основе PLA/PBAT

6.3. Исследование изменений физико-механических показателей биоразлагаемой упаковки PLA/PBAT при хранении в ней творога, творожных продуктов и моделей пищевых продуктов

Оценку потенциального влияния физико-химических показателей творога обезжиренного, творога с массовой долей жира 9,0% и массы творожной с массовой долей жира 18,0% на биоразлагаемую упаковку в процессе хранения проводили по изменения прочности при разрыве, относительному удлинению при разрыве и прочности сварных швов образцов упаковки. Измерения проводили каждые 7 суток. Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 6.16, 6.17 и 6.18. Проведены комплексные исследования по влиянию творога обезжиренного, творога массовой долей жира 9,0% и массы творожной 18,0%, жирности на физико-механические показатели биоразлагаемой пленки в процессе хранения. Результаты представлены на Рисунке 6.16 - 6.18.

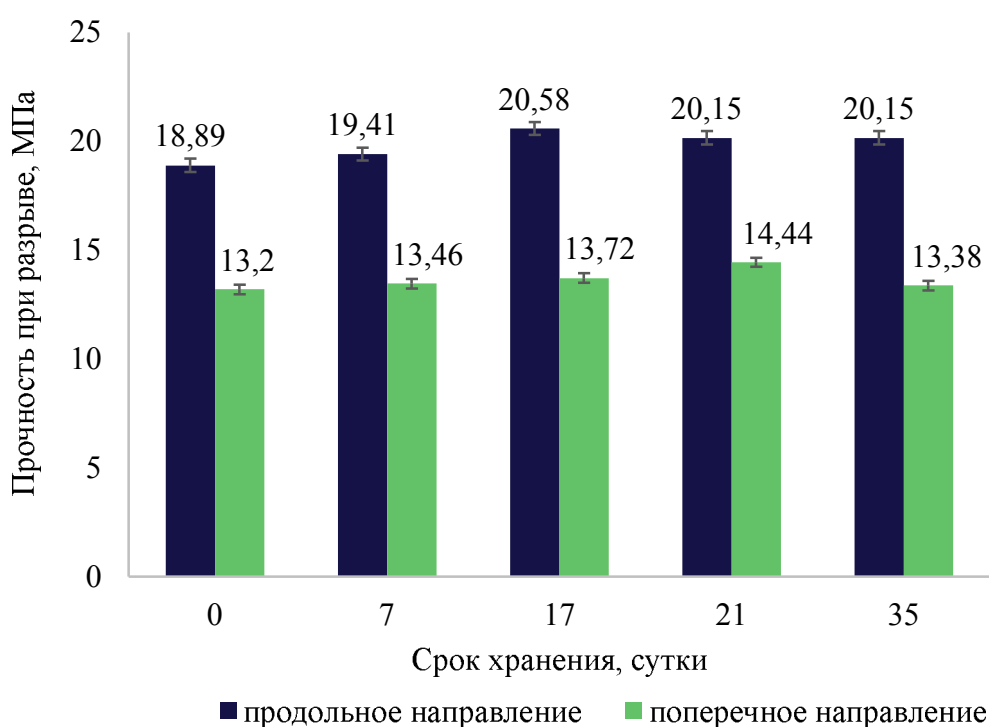


Рисунок 6.16 – Результаты изменения прочности при разрыве в продольном и поперечном направлении биоразлагаемой упаковки PLA/PBAT при хранении в ней обезжиренного творога

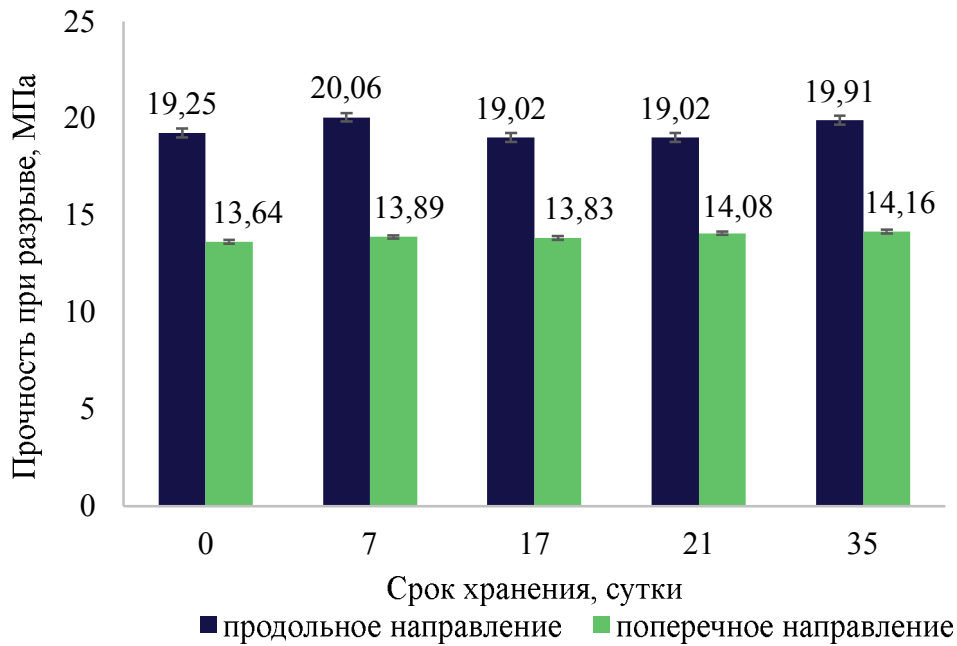


Рисунок 6.17 – Результаты изменения прочности при разрыве в продольном и поперечном направлении биоразлагаемой упаковки PLA/PBAT при хранении в ней творога с массовой долей жира 9,0%

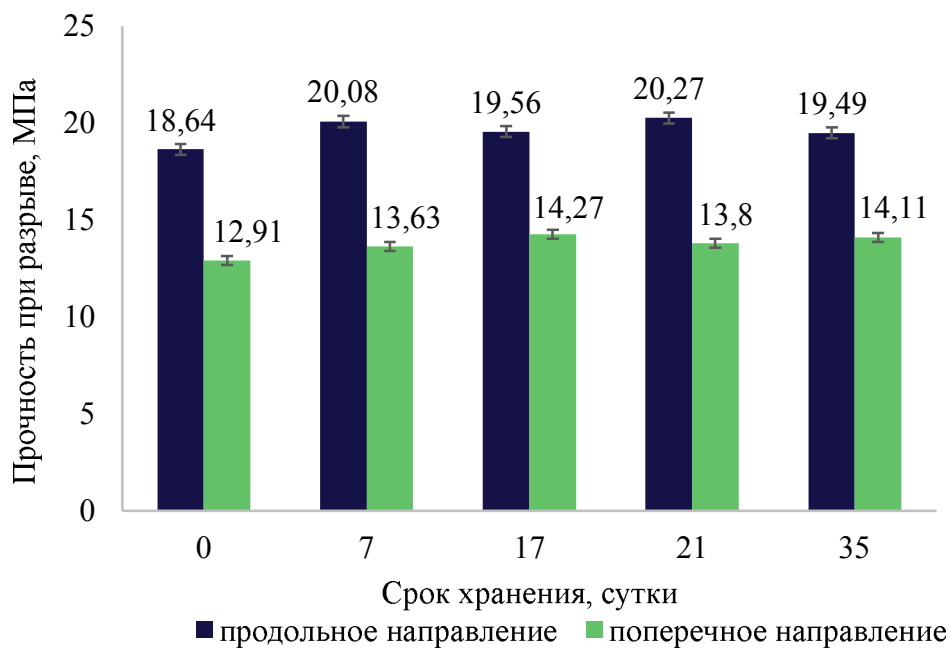


Рисунок 6.18 – Результаты изменения прочности при разрыве в продольном и поперечном направлении биоразлагаемой упаковки PLA/PBAT при хранении в ней массы творожной с массовой долей жира 18,0%

Анализ полученных данных показывает, что изменения прочности при разрыве биоразлагаемого материала при хранении творога и продуктов на его основе изменяется на 3,8% – 6,7% в продольном направлении и на 3,7-9,4% в поперечном направлении. В таблице 6.1 представлены данные измерений образца пленки PLA/PBAT по прочностным показателям до закладки на хранение с продуктом.

Таблица 6.1 – Результаты физико-механических испытаний пленки PLA/PBAT перед закладкой на хранение с продуктом

№	Фактические значения									
	Продольное направление					Поперечное направление				
	δ , МПа	x	x^2	$\sum x^2$	ζ	δ , МПа	x	x^2	$\sum x^2$	ζ
1	17,52	-1,13	1,277	7,419	0,908	14,70	0,789	0,623	3,372	0,612
2	18,44	-0,21	0,044			13,21	-0,701	0,491		
3	18,56	-0,09	0,008			14,20	0,289	0,084		
4	19,50	0,85	0,723			13,77	-0,141	0,020		
5	19,62	0,97	0,941			13,56	-0,351	0,123		
6	19,42	0,77	0,593			14,68	0,769	0,591		
7	17,40	-1,25	1,563			13,22	-0,691	0,478		
8	17,68	-0,97	0,941			13,40	-0,511	0,261		
9	18,56	-0,09	0,008			14,71	0,799	0,638		
10	19,80	1,15	1,323			13,66	-0,251	0,063		
ср	18,65	-	-	-	-	13,91	-	-	-	-

Представленный в таблице 6.1 расчет показывает, что полученные значения с учетом математической обработки имеют отклонения от среднего значения на 9-11%. Сравнение полученных данных с результатами измерений прочности биоразлагаемого материала PLA/PBAT после хранения в нем творожных продуктов можно констатировать, что с учетом погрешности измерений полученные значения практически идентичные. Прочность сварных соединений, испытанных образцов пленок изменяется при хранении на 9,0-11,0%. Характер разрушения сформированного шва свидетельствует о том, что его прочность выше прочности самого материала так как разрушение происходит по поверхности материала.

Результаты исследований изменения прочностных показателей биоразлагаемой упаковки на основе PLA/PBAT при хранении в ней модельных продуктов представлены на Рисунке 6.19.

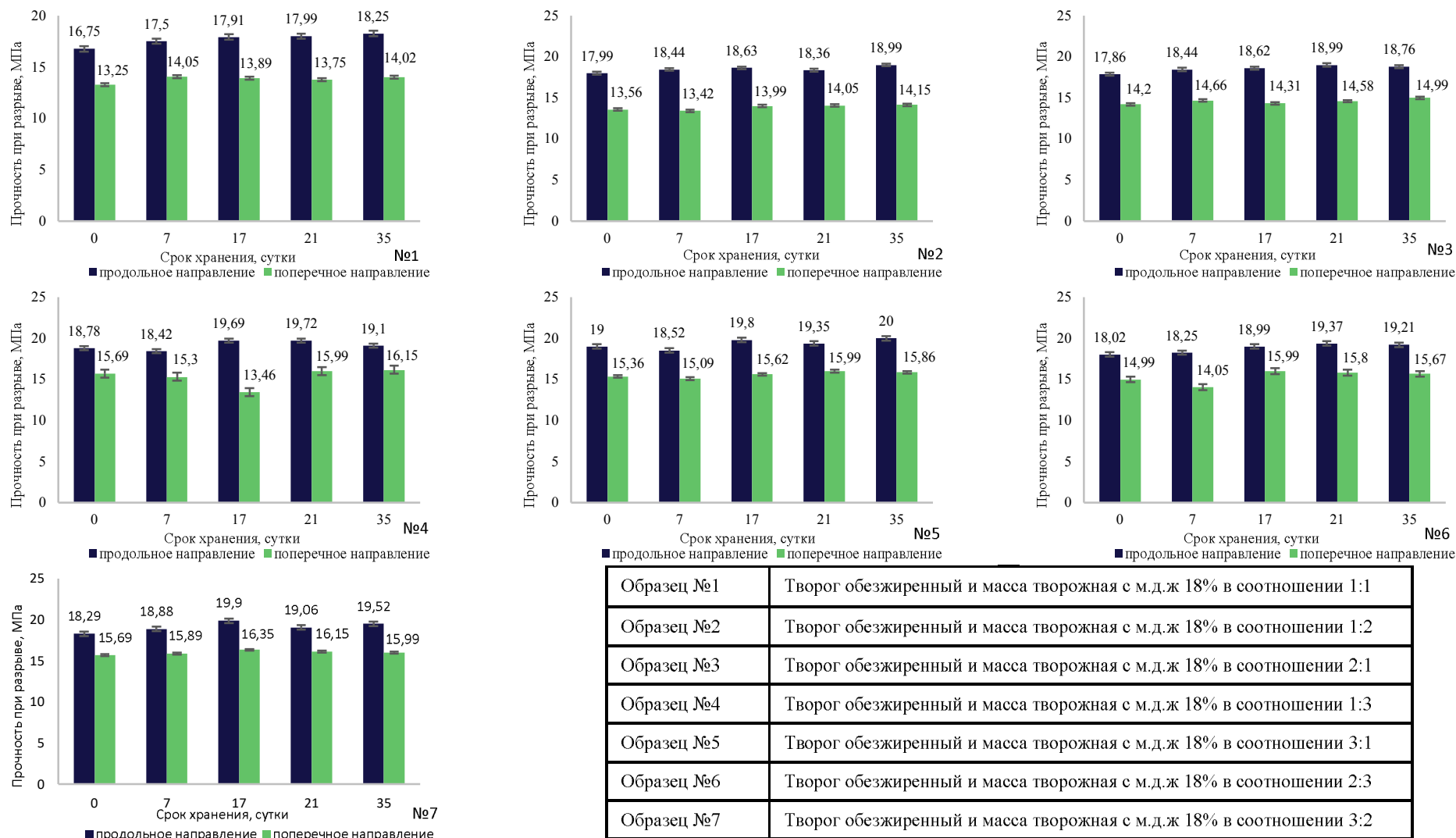


Рисунок 6.19 – Изменение прочности при разрыве в продольном и поперечном направлении опытных образцов творожных продуктов при хранении в биоразлагаемой упаковке на основе PLA/PBAT

Анализ представленных на Рисунке 6.19 данных показывает, что при хранении модельных образцов молочной продукции в биоразлагаемой пленке PLA/PBAT разрушающее напряжение при разрыве, относительное удлинение при разрыве и прочность сварных соединений изменяется по отношению к контрольному образцу не более чем на 10,0%. Данные изменения связаны с особенностью свойств входящих в состав компонентов: PLA и PBAT имеют различную структуру что приводит к неоднородности материала, что подтверждается проведенными контрольными исследованиям (Таблица 6.1.).

6.4. Заключение по 6 главе

Проведен комплекс физико-химических, органолептических и микробиологических исследований сметаны, 15,0% жирности, упакованной в полимерную упаковку, модифицированную функциональными добавками природного происхождения. В результате исследований показано, что разработанная упаковка, модифицированная антимицробной и антиоксидантной добавкой в концентрации 0,5 и 1,0% не оказывает негативного влияния на сметану при хранении в течение 14 суток. Проведен комплекс физико-химических, органолептических и микробиологических исследований жирового продукта, 60,0% жирности, упакованной в полимерную упаковку, модифицированную функциональными добавками природного происхождения. Полученные результаты свидетельствуют о стойкости в хранении жирового продукта на протяжении 60 суток.

Полученные результаты комплексных физико-химических, органолептических и микробиологических исследований сливок 30,0% упакованной в полимерную упаковку, модифицированную функциональными добавками природного происхождения показывают, что модифицирующая добавка, внесенная в полимерную упаковку, не оказывает влияния на изменение органолептических показателей.

Проведенные комплексные исследования по оценке стойкости в хранении творога обезжиренного, творога массовой долей жира 9,0% и массы творожной массовой долей жира 18,0%, упакованных в биоразлагаемую упаковку на основе

PLA/PBAT показали увеличение титруемой кислотности и падение активной кислотности, незначительное увеличение анидинового числа и перекисного числа, что является характерным для данной продукции.

Проведены комплексные исследования по влиянию творога обезжиренного, творога массовой долей жира 9,0% и массы творожной массовой долей жира 18,0% и пищевых моделей на физико-механические показатели биоразлагаемой пленки в процессе хранения. Изменение значений прочности при разрыве материала изменяется на 3,8% – 6,7% в продольном направлении и на 3,7-9,4% в поперечном направлении. Показано, что разрушающее напряжение при разрыве, относительное удлинение при разрыве, прочность сварных соединений изменяется по отношению к контрольному образцу на 5-10% в зависимости от показателя. Изменения связаны с особенностью свойств входящих в состав компонентов: PLA и PBAT имеют различную структуру, что приводит к некоторой неоднородности материала. Сравнение полученных данных с результатами измерений прочности биоразлагаемого материала PLA/PBAT до и после хранения в нем творожных продуктов можно констатировать, что с учетом погрешности измерений полученные значения практически идентичные.

Резюмируя все полученные комплексные данные по оценке стойкости в хранении упакованной молочной продукции в разработанные синтетические и биоразлагаемые материалы можно сказать, что такие материалы могут быть использованы в качестве альтернативы традиционно применяемым упаковочным материалам и обеспечивают сохранность качества продукции на протяжении ее жизненного цикла.

ГЛАВА 7. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Глава посвящена разработке технологий производства модифицированных пленок, термоформованной и выдувной тары на основе органических и неорганических наполнителей, а также биоразлагаемой полимерной пленки на основе PLA/PBAT в том числе модифицированных. В разделе представлены данные о ранжировании показателей качества и безопасности полимерных упаковочных материалов при оценке их деградируемости, в том числе предложена разработка прогностической модели и проведена ее апробация. Проведена оценка экономической эффективности внедрения разработанных технологий.

7.1. Разработка универсальных алгоритмов получения упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров

Проведенные исследования состояли из следующих основных элементов: определение принципиальной возможности создания полимерной упаковки модифицированной природными компонентами бетулин и дигидрокверцетин; выпуск суперконцентрата на основе антимикробной добавки; выпуск опытных образцов полимерной упаковки.

Определение принципиальной возможности создания полимерной упаковки, модифицированной природными антимикробными и антиоксидантными компонентами.

Модифицирование полимерных изделий обычно осуществляется за счет получения композиции «гранулы полимера – модификатор» и дальнейшего процесса производства полимерной упаковки. Обычно при внесении в полимерные материалы различных добавок наблюдаются технологические трудности. В связи с этим очень важны температуры плавления используемых компонентов - они должны быть достаточно близки температуре плавления полимера, иначе в процессе переработки возможна их деструкция. Производство полимерной ленты, модифицированной бетулином и дегидрокверцитином, возможно без существенных изменений

технологических режимов производства и на стандартном экструзионном оборудовании при использовании суперконцентратов. Такой способ увеличивает равномерность распределения антимикробных и антиоксидантных модификаторов в полимерной матрице [472,473].

Для разработки нового вида полимерной упаковки с природными компонентами нами был выбран метод модификации полимерного сырья за счет создания композиции, состоящей из гранул полимера и экстракта, и дальнейшей её переработки в материал методом экструзии. В этом случае особую важность приобретают значения температур плавления используемых компонентов: они не должны быть ниже температуры плавления полимера, иначе в процессе переработки возможна их деструкция [474,475].

Экстракт коры березы, выбранный в качестве антимикробной добавки, обладает всеми необходимыми характеристиками для его использования в процессе высокотемпературной экструзии: высокая температура плавления (240 – 260°C), стабильная формула, инертные свойства молекулы [472,473] [476] [477]. Это обеспечивает возможность подвергать его термической обработке без изменения первоначальных свойств.

Дигидрокверцетин представляет собой порошок бледно-желтого (кремового) цвета, горьковатый на вкус, с древесным запахом и массовой долей влаги - до 10%. Температура плавления дигидрокверцетина - 234-236°C. Растворимость в воде при различной температуре имеет экспоненциальный характер: при комнатной температуре - 0,1%; при 40°C - 0,3%; при 60°C - 1,0% и при 90°C - от 3 до 5.3%. Дигидрокверцетин хорошо растворим в водно-спиртовых средах, спиртах. Растворимость дигидрокверцетина в водно-спиртовой среде увеличивается с 0,1% до 18% по мере возрастания доли спирта от 30 до 90%. Кроме того, Дигидрокверцетин проявляет хорошую растворимость в этилацетате. Так, при температуре 20°C растворимость дигидрокверцетина составляет около 1,9%; при 40°C %, при 70°C - 28%. Нерастворим в неполярных растворителях (гексан, хлороформ) [478–480].

Доминирующим компонентом экстракта является Дигидрокверцетин, его содержание в субстанции составляет от 88 до 99%. В зависимости от чистоты продукта, дигидрокверцетин может содержать и другие флавоноиды [481]. В качестве минерального наполнителя использовали мелкодисперсный порошок карбоната кальция (CaCO_3)

Выпуск суперконцентрата

Для увеличения равномерности распределения природных добавок нами был разработан метод его введения в массу полипропилена с применением СПК на основе полиэтиленовой матрицы.

Изготовление СПК включало в себя следующие основные операции: подготовка полимерной матрицы; внесение частиц модификаторов в полимерную матрицу; производство гранул СПК.

Из-за высокой температуры плавления экстракта по сравнению с ПЭВД получение СПК возможно только при одновременном введении в состав композиции термостабилизатора (Ирганокс 0,1 %, Иргафокс 0,4 % и стеарат кальция 0,5 %).

Температура плавления антимиicrobialного модификатора на основе бетулина составляет 251-252°C, дигидрокверцетина – 224-230 °C, а CaCO_3 – более 600 °C. Ориентировочный температурный диапазон переработки – 160-180°C. Производство СПК осуществлялось на специализированном оборудовании немецкого производства. Использовался экструдер, имеющий 10 зон обогрева. Согласно технологии стренги, принимались в воду, а после охлаждения осуществлялась их грануляция и сушка.

Внешний вид полученных гранул представляет собой цилиндры одинаковой геометрической формы, неокрашенные или слегка желтоватого цвета (Рисунок 7.1). Размер гранул в любом направлении 2-5 мм.



Рисунок 7.1 – Внешний вид гранул суперконцентрата

В рамках отработки технологии были получены следующие опытные партии суперконцентрата: суперконцентрат LDPE с добавлением 10% экстракта, содержащего 70% бетулина и 10 % дигидрокверцетина с концентрацией 91,6%, суперконцентрат LDPE с добавлением 10% экстракта, содержащего 70% бетулина; суперконцентрат LDPE с добавлением 80% CaCO₃.

Полученный СПК предназначен для изготовления опытных образцов материала.

Выпуск опытных образцов

В качестве основного полимера для производства опытных образцов был выбран полипропилен и полиэтилен различных марок, разрешенных органами Роспотребнадзора для контакта с пищевыми продуктами. Технологический процесс получения стабилен. Полимерная лента не содержит инородных включений. Лента окрашена в слегка золотистый цвет. Постороннего запаха при производстве ленты не ощущалось. Разработана технология и на опытно-промышленном оборудовании выпущены опытные образцы полимерной ленты из полипропилена в диапазоне концентраций антимикробной и

антиоксидантной добавки 0,5 % и 1,0%. Переработка указанных композиций возможна на том же оборудовании и без существенных изменений технологических параметров, что и соответствующие полимерные материалы без добавки. Внесение суперконцентрата проводили в концентрациях 50,0% и 70,0%.

Принципиальная схема производства разработанных модифицированных пленок, листов и формованных изделий

По результатам проведенных исследований проведена разработка полимерных модифицированных пленок органическими и неорганическими компонентами. Принципиальные схемы производства в виде общих технологических схем и алгоритмов производства представлены на Рисунках 7.2 - 7.6.

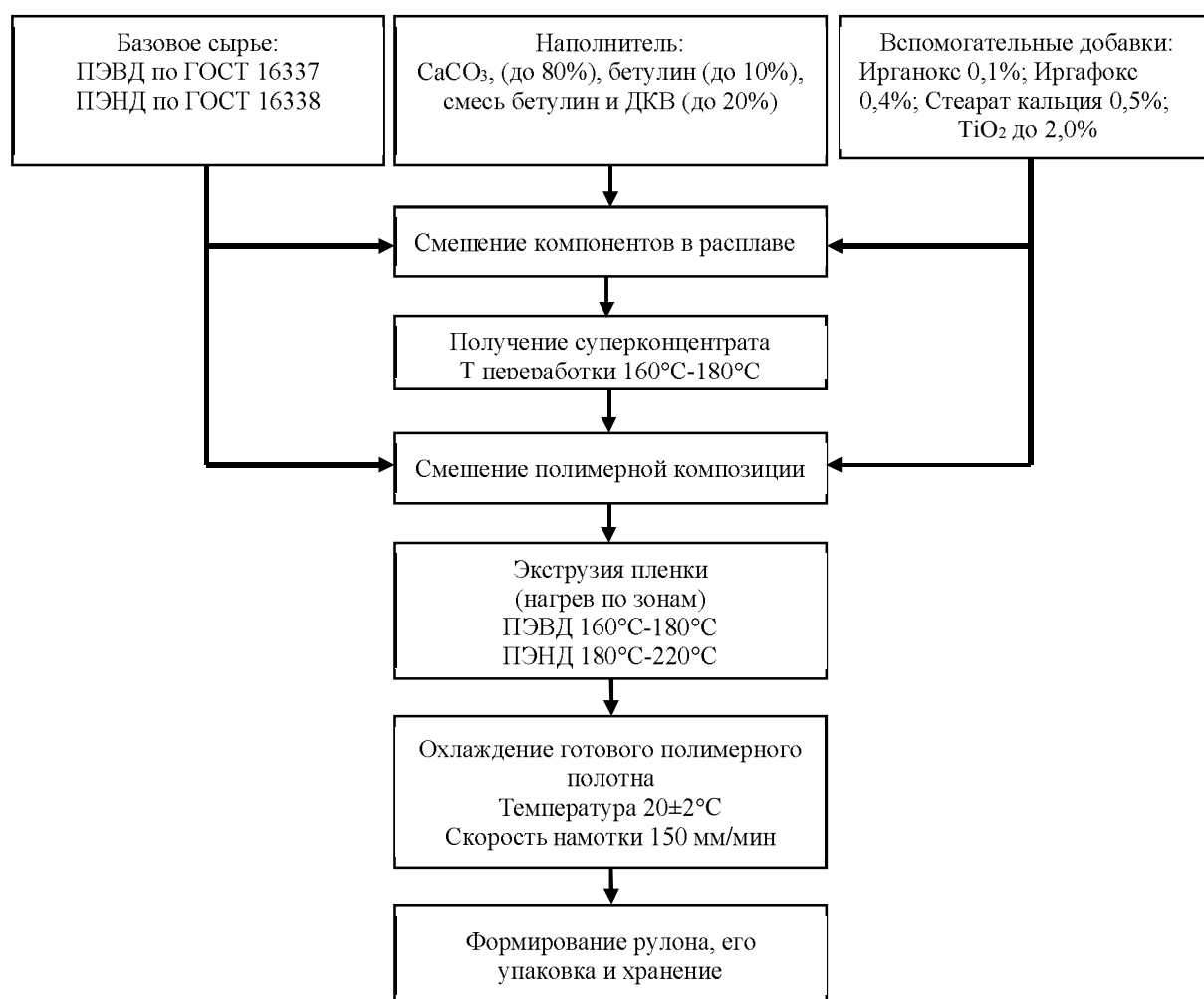


Рисунок 7.2 – Алгоритм получения полиэтиленовых пленок, модифицированных органическими и неорганическими компонентами

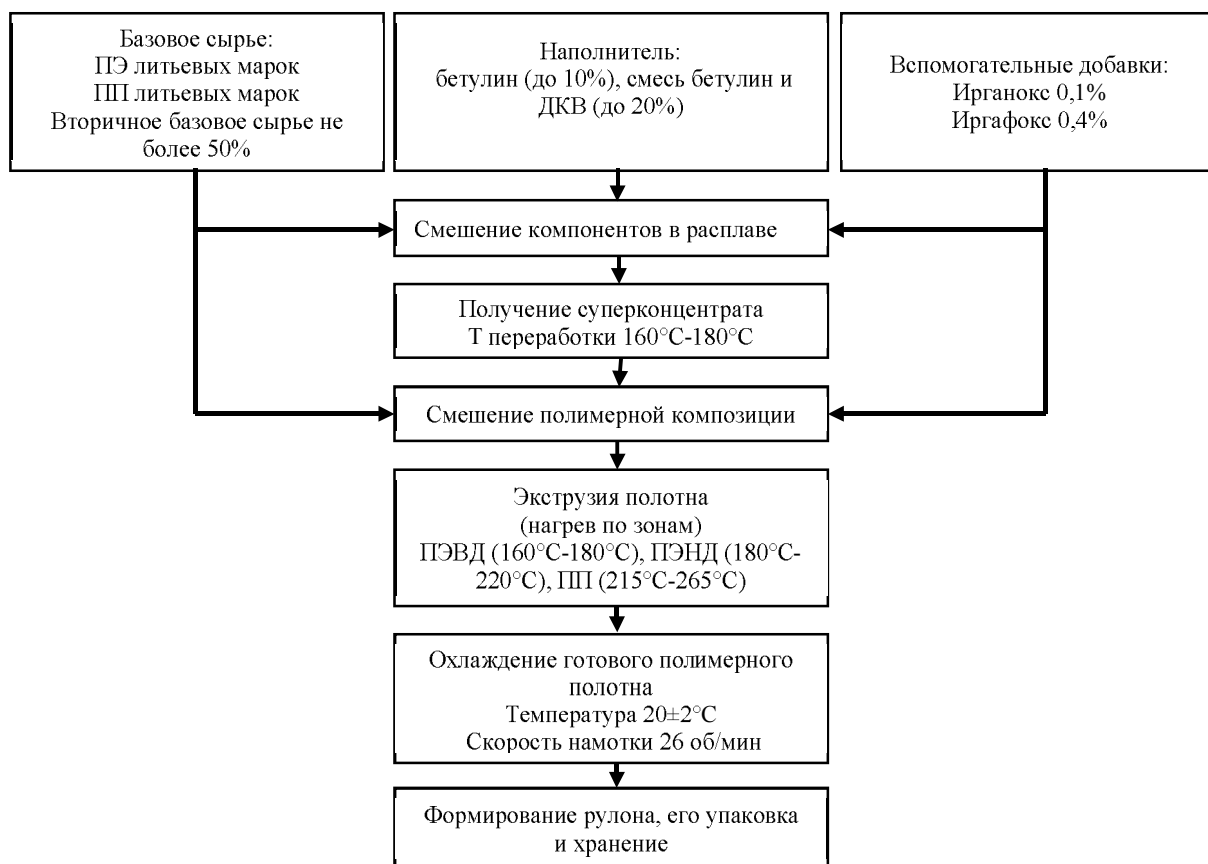


Рисунок 7.3 – Алгоритм получения полиэтиленовой и полипропиленовой ленты, модифицированной органическими компонентами



Рисунок 7.4 – Алгоритм получения полиэтиленовой выдувной тары, модифицированной органическими компонентами

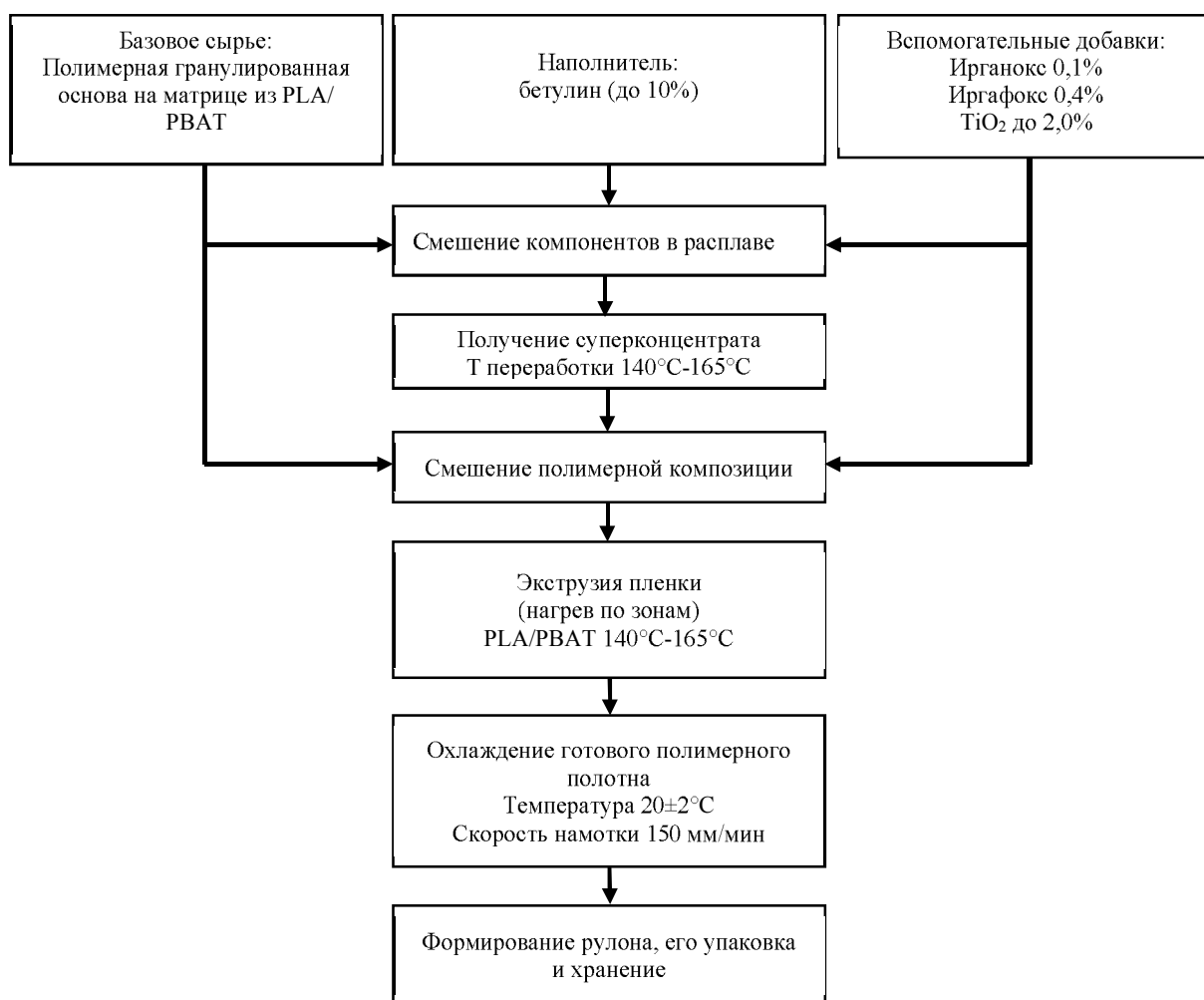


Рисунок 7.5 – Алгоритм получения биоразлагаемых пленок на основе PLA/PBAT в том числе модифицированных органическими компонентами

Представленные алгоритмы основываются на традиционных способах производства полимерных пленок методом экструзии с раздувом рукава и продавливанием через фильеру (плоскощелевая экструзия), с использованием технологии совмещения в расплаве базовой полимерной композиции и модификаторов различной природы.

Описание технологической схемы производства модифицированных и биоразлагаемых пленок

Предлагаемая технологическая схема производства модифицированных полимерных и биоразлагаемых материалов базируется на использовании экструзионных линий и в унифицированном виде представлена на Рисунке 7.6.

Предлагаемая схема производства пленочных и формованных изделий основана на методе экструзии с дальнейшим формованием изделия через

формующее устройство в виде экструзионной головки или экструзии непосредственно в форму.

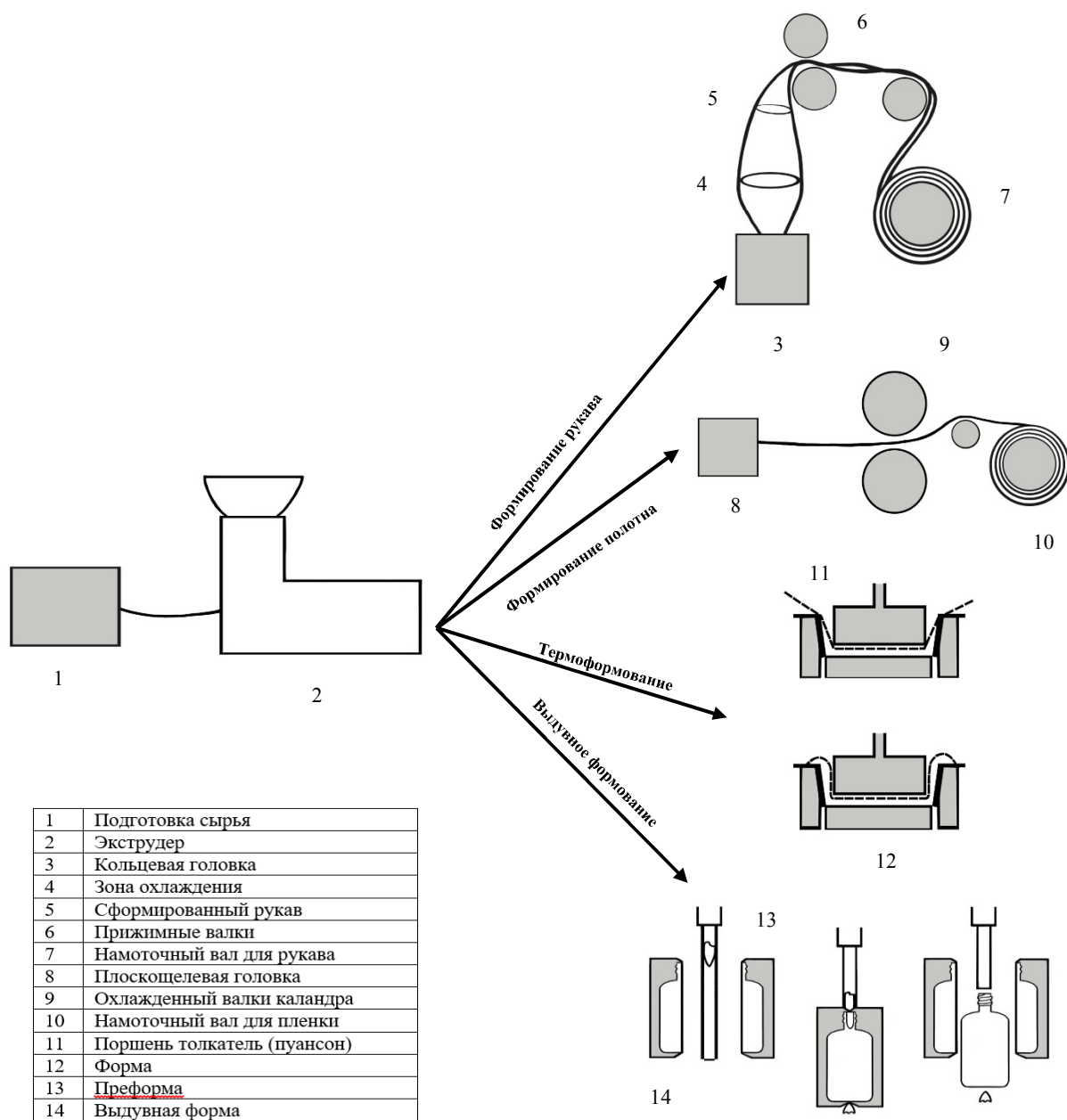


Рисунок 7.6 – Унифицированная схема производства разработанных упаковочных материалов

Схема производства состоит из следующих основных базовых операций:

Приемка и оценка качества сырья

В качестве исходного сырья для производства разработанных материалов используется полиэтилен, полипропилен и биоразлагаемые гранулы на основе PLA/PBAT.

На данном этапе проводится оценка внешнего вида используемых гранул (оценка запаха, наличие посторонних примесей) и производится формирование полимерной композиции на базе основного полимера с добавлением разработанного суперконцентрата на основе органических и неорганических модификаторов.

Смешение компонентов производится либо физическим методом «Пьяная бочка», либо с применением пневмосмесителя.

Пластификация смеси компонентов

Подготовленная композиция поступает в экструдер, пластифицируется, гомогенизируется, и подается в экструзионную головку или формующее устройство.

Формирование готового пленочного материала

Из формующей головки смесь выдавливается в виде кольцевой заготовки, внутрь которой подается воздух через дорн под давлением 2,0 - 4,0 кПа, в результате чего формируется пузырь. При формировании плоского полотна, том числе в виде ленты, в качестве формующего элемента используют плоскощелевую экструзионную головку с дальнейшим формированием полотна на каландрах.

Форсирование бутылок и контейнеров производится с использованием элементов в виде выточенных форм. Экструдированная заготовка подается в точеную форму, после чего выдувается воздухом под давлением, затем происходит охлаждение.

Формирование контейнера производится так же в формующую заготовку из предварительно нагретой экструзионной ленты.

Охлаждение сформированного пленочного материала

Сформированный рукав интенсивно охлаждают путем подачи холодного воздуха (температура 23°C - 25°C). Ширина рукава обусловлена геометрией формующего элемента (экструзионной головки). После охлаждения происходит складывание рукава и дальнейшая намотка. Скорость намотки 150 мм/мин. Охлаждение сформированного через щелевую головку полотна производится на

каландрах при температуре $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ в зависимости от толщины полученного материала.

Контроль качества полученных модифицированных и биоразлагаемых материалов.

При изготовлении модифицированных изделий производится периодический или непрерывный контроль показателей качества и безопасности разработанных упаковочных материалов по основным группам: оценка внешнего вида; толщина, ширина и прочие геометрические размеры; физико-механические показатели (прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, механическая прочность, прочность при падении); физико-химические показатели (химическая стойкость, стойкость к горячей воде и пр.); оценка показателей безопасности (контроль миграции летучих органических соединений). Базовые требования к физико-механическим показателям разработанных полимерных и биоразлагаемых пленок представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Физико-механические характеристики разработанных пленочных материалов

Материал	Физико- механические показатели	
	Прочность при разрыве, МПа (не менее)	Относительное удлинение, % (не менее)
Плѐнка минеральная	11,0	150,0
Лента полипропиленовая	18,0	200,0
Пленка биоразлагаемая	10,0	150,0
Пленка биоразлагаемая модифицированная	10,0	150,0

По уровню органолептических показателей, а также по уровню миграции лимитирующих ингредиентов в модельные среды, разработанные полимерные, выдувные и термоформованные изделия должны удовлетворять требованиям Технического регламента Таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2011) приложение 1 и 1.1.

Для антимикробных материалов контролируется микробиологическое состояние поверхности. В смывах с поверхности пленки должны отсутствовать

бактерии группы кишечных палочек (БГКП), количество дрожжей и плесневых грибов не должно превышать 5 КОЕ/см³, а общее количество микроорганизмов (КМАФАнМ) не должно превышать 100 КОЕ/см³.

В результате проведенных исследований разработаны и утверждены технические условия, техническая инструкция и стандарты организации:

ТУ 2245-15-00419785-2015 – Бутылки и банки полимерные с антимикробной добавкой;

Технологическая инструкция на производство бутылок и банок полимерных с антимикробной добавкой;

Исходные требования на опытный образец суперконцентрата ПОЛИБАКТ® на основе полиолефинов с антимикробной и/или антиоксидантной добавкой;

СТО 00416785-032-2017 – Контейнеры полимерные с антимикробной добавкой;

СТО 00419785-041-2019 – Контейнеры полимерные многослойные с антимикробной добавкой;

СТО 00419785-042-2019 – Лента полипропиленовая многослойная с антимикробной добавкой;

ТУ 22.21.30-087-00419785-2022 – Пленка биоразлагаемая;

ТУ 22.21.30-089-00419785-2022 – Пленка биоразлагаемая модифицированная;

СТО 00419785-077-2024 – Пленка полиэтиленовая минеральная;

Сканы титульных листов разработанных документов представлены в Приложении.

7.2. Ранжирование показателей качества и безопасности полимерных упаковочных материалов при оценке их деградируемости и разработка прогностической модели

На основе полученных ранее комплексных данных о динамике деградации полимерных материалов различного состава проведен анализ показателей

качества и безопасности упаковочных материалов различного состава и проведено их ранжирование. Расчеты проводились по следующим формулам:

$$P_i = \sum_{j=1}^m p_{ij}$$

Где: P_i – сумма рангов i -го показателя качества;

P_{ij} – ранг i -го показателя качества, присвоенный j -тым экспертом;

m – количество экспертов.

$$Q_i = \frac{m \times n - P_i}{0.5 \times m \times n \times (n - 1)}$$

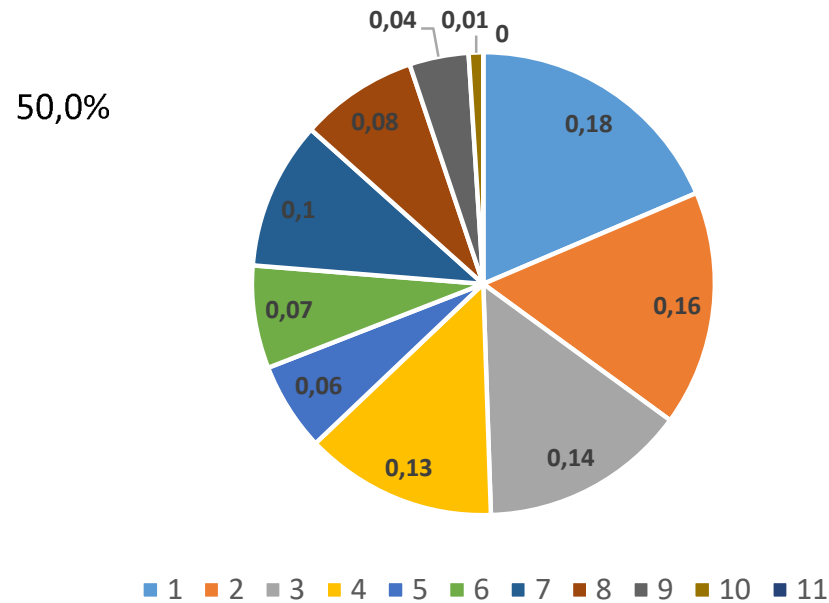
Где: Q_i – коэффициент весомости i -го показателя качества;

n – количество показателей качества.

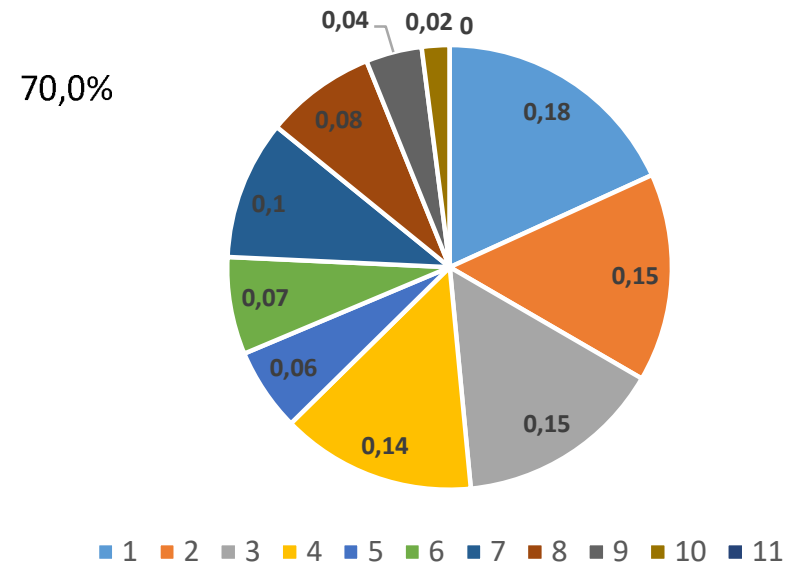
Результат полученных расчетов представлен на Рисунках 7.7 – 7.8.

Анализ полученных массивов данных показал, что количественные значения миграции летучих органических соединений в процессе компостного хранения практически не изменяются. Изменения прочностных характеристик и массы материала существенны: для различных материалов уменьшение показателей составляет от 10 до 90%. Для разработки программы были использованы массивы изменяющихся данных по показателям: Разрушающее напряжение при разрыве в продольном и поперечном направлении, МПа; относительное удлинение при разрыве, %; масса 1м^2 ; органолептические показатели (запах водных вытяжек).

Полученный массив данных использован для разработки прогностической модели деградируемости пленочной упаковки при компостировании, которая реализована в виде компьютерной программы.

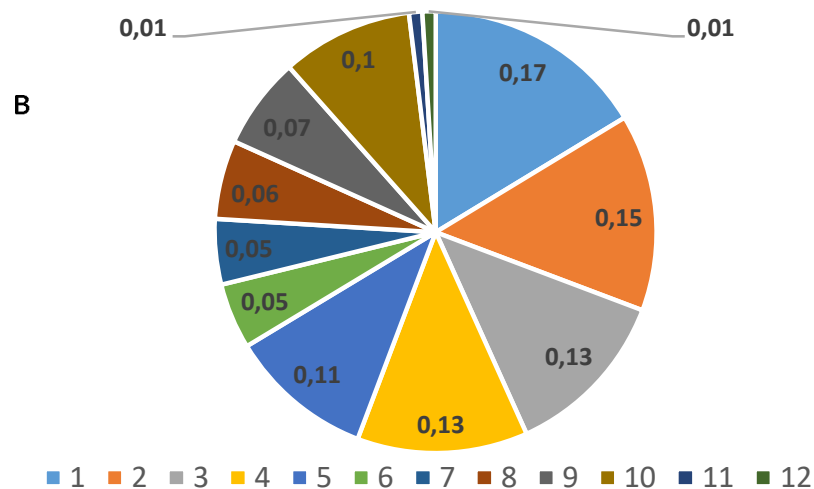
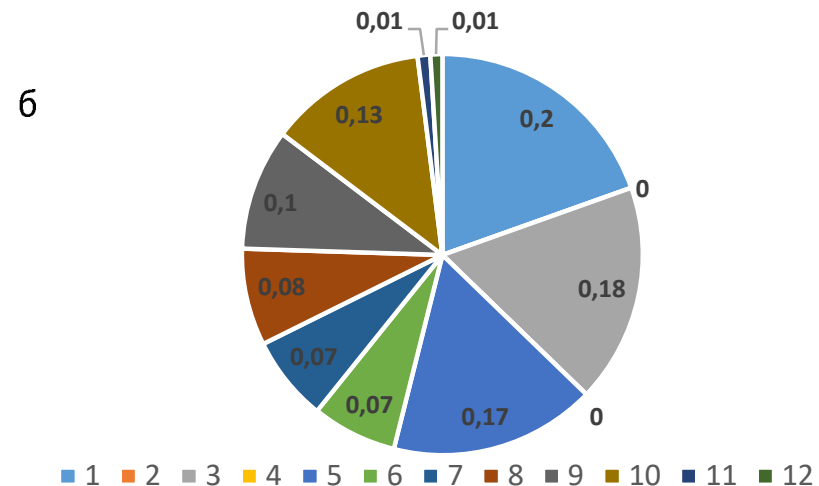
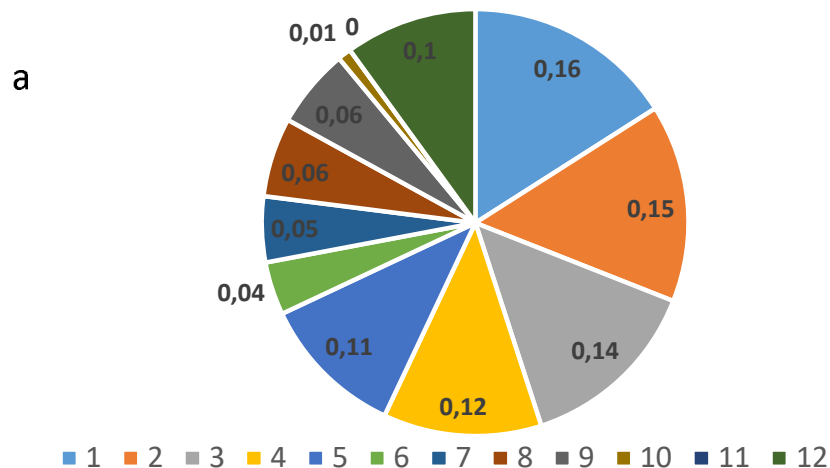


- 1) Прочность при разрыве в продольном направлении, МПа;
- 2) Прочность при разрыве в поперечном направлении, МПа;
- 3) Масса 1 м², г/м²;
- 4) Запах водных вытяжек при 20°C, балл;
- 5) Запах водных вытяжек при 40°C, балл;
- 6) Запах водных вытяжек при 60°C, балл;



- 7) Запах образца в естественных условиях, балл;
- 8) Миграция формальдегида, мг/дм³;
- 9) Миграция метанола, мг/дм³;
- 10) Миграция изопропанола, мг/дм³;
- 11) Миграция гексана, мг/дм³.

Рисунок 7.7 – Ранжирование физико-механических, санитарно-химических и органолептических показателей минеральной полиэтиленовой пленки с CaCO₃ 50,0% и 70,0%, изменяющихся в процессе компостирования



- 1) Прочность при разрыве в продольном направлении, МПа
- 2) Прочность при разрыве в поперечном направлении, МПа
- 3) Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении, %
- 4) Относительное удлинение при разрыве в поперечном направлении, %
- 5) Масса 1 м², г/м²
- 6) Запах водных вытяжек при 20°С, балл
- 7) Запах водных вытяжек при 40°С, балл
- 8) Запах водных вытяжек при 60°С, балл
- 9) Запах образца в естественных условиях, балл
- 10) Миграция формальдегида, мг/дм³
- 11) Миграция метанола, мг/дм³
- 12) Миграция изопропанола, мг/дм³

Рисунок 7.8 – Ранжирование физико-механических, санитарно-химических и органолептических показателей биоразлагаемой пленки PLA/PBAT, изменяющихся в процессе компостирования: где а) биоразлагаемая пленка PLA/PBAT зеленого цвета; б) биоразлагаемая пленка PLA/PBAT прозрачная в) биоразлагаемая пленка PLA/PBAT с крахмалом

При задании пользователем известных значений физико-механических, санитарно-химических и органолептических показателей можно получить прогнозируемые сроки разрушения материала. Внешний вид пользовательского окна представлен на Рисунке 7.9.

Показатели биоразложения пленки

Срок хранения, мес 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Тип пленки

Характеристики пленки

Показатель	Значение
Масса 1 м ² , г/м ²	11.7
Толщина, мм	0.016
Физико-химические показатели	
Прочность при разрыве в продольном направлении, МПа	21.8
Прочность при разрыве в поперечном направлении, МПа	12.5
Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении, %	188
Относительное удлинение при разрыве в поперечном направлении, %	80
Органолептические показатели	
Запах водных вытяжек, балл:	
при 20°C	1
при 40°C	1
при 60°C	1
Запах образца в естественных условиях, балл	1

Пользовательские параметры

Масса

Толщина, мм

Прочность при разрыве в продольном направлении, МПа

Прочность при разрыве в поперечном направлении, МПа

Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении, %

Относительное удлинение при разрыве в поперечном направлении, %

Запах водных вытяжек, при 20°C, балл:

Запах водных вытяжек, при 40°C, балл:

Запах водных вытяжек, при 60°C, балл:

Запах образца в естественных условиях, балл

Рисунок 7.9 – Внешний вид пользовательского окна ввода данных

Разработанная программа позволит рассчитать прогнозируемые сроки разрушения пленки LDPE, с оксоразлагаемой добавкой и модифицированных CaCO_3 , а также биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT, в том числе модифицированных крахмалом.

7.3. Компостирование биоразлагаемых образцов и анализ сопоставимости данных прогностической модели

Для проведения сравнения результатов прогнозирования с фактическими сроками деградации были проведены работы по компостному хранению биоразлагаемого материала PLA/PBAT после хранения в нем творога.

На протяжении всего эксперимента контролировали изменение физико-механических показателей (разрушающее напряжение при разрыве, МПа и относительное удлинение при разрыве, %) через каждые 15 суток в течение 120 суток. В качестве контроля были выбраны значения полученные при компостировании пленки не контактирующей с творогом. Анализ полученных данных представлен на Рисунках 7.10 – 7.12.

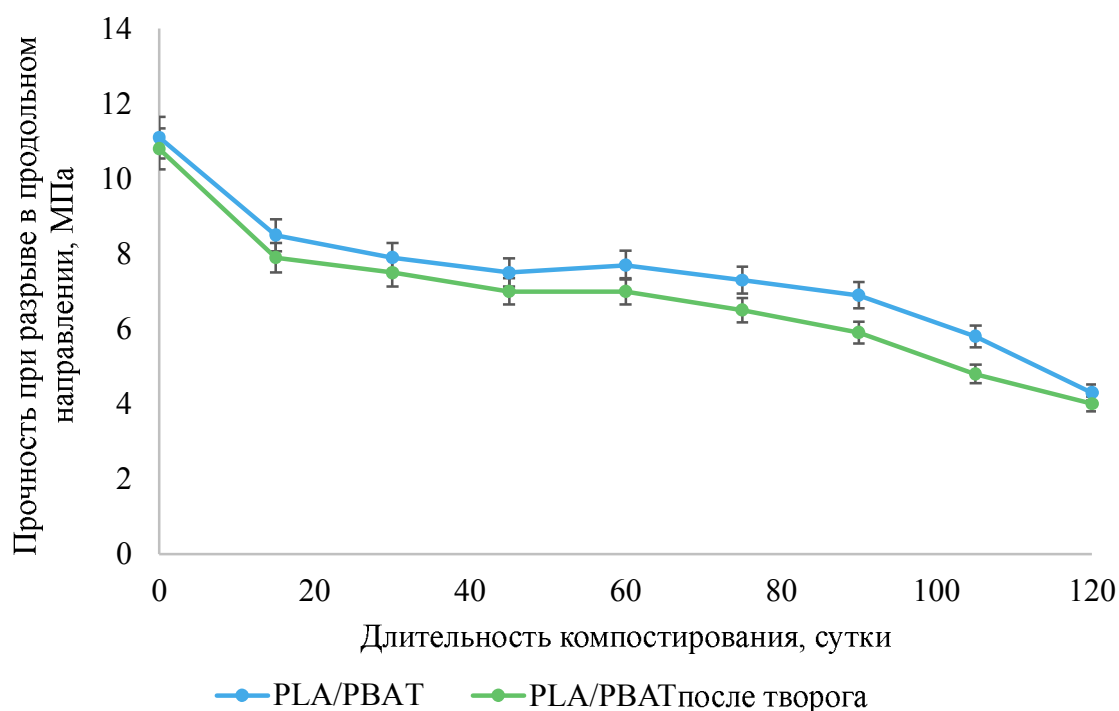


Рисунок 7.10 – Результаты исследований изменения разрушающего напряжения при разрыве биоразлагаемой пленки в продольном направлении после контакта с творогом

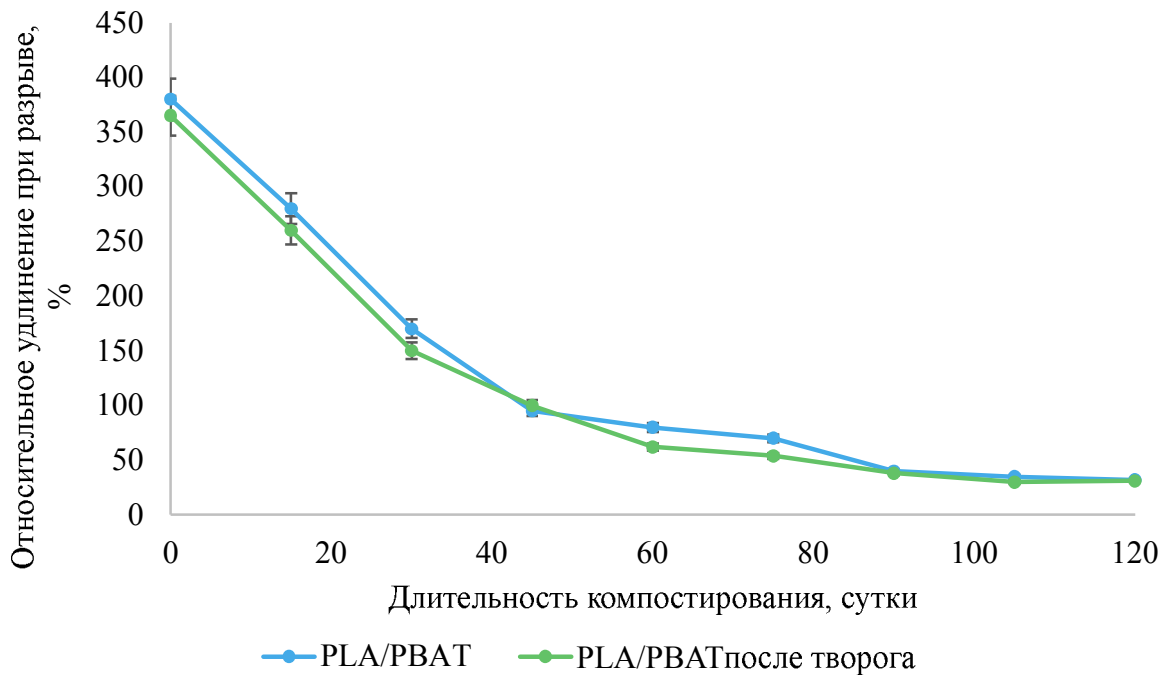


Рисунок 7.11 – Результаты исследований изменений относительного удлинения при разрыве биоразлагаемой пленки в продольном направлении после контакта с творогом

Из полученных результатов видно, что разрушающее напряжение при разрыве изменяется у всех образцов подвергнутых испытаниям.

У образца биоразлагаемой пленки PLA/PBAT после хранения в нем творога и выдержки в компосте 120 суток наблюдается уменьшение показателя на 56,5% в продольном направлении, а у образца состава PLA/PBAT на 61,3% соответственно.

В работах [71,122,244] отмечено, что многокомпонентный состав и разветвленная полимерная структура оказывают влияние на стойкость материала к воздействию окружающей среды, а так же влияют на скорость протекания деструктивных процессов при компостировании.

Относительное удлинение при разрыве испытанных материалов меняется очень резко. Уже к 30 суткам хранения происходит уменьшение показателя биоразлагаемой пленки контактировавшей с творогом и без контакта на 75% и 70% соответственно. Как видно из представленных на рисунке данных после резкого падения относительного удлинения наблюдается некоторая стабилизация. Данный эффект так же был обнаружен в работах [235,393,465], [466] и объясняется тем, что под воздействием почвенных микроорганизмов при компостировании процесс

разрастания макромолекул PLA протекает с образованием цепочек одинакового размера. В последствии, наблюдается так называемое равновесие, при котором процесс разложения материала протекает относительно медленно. Полученные нами результаты хорошо коррелируются с работами [60,235,393,465,466]. По литературным данным [71,122,124,126,244] известно, что в зависимости от условий хранения и состава материала изменение массы материала может составлять от 25% до полного разложения в период с 3 до 18 месяцев.

Исследования изменения прочности сварных швов проводили согласно ГОСТ 12301-2013 в течение всего срока компостного хранения с интервалом 15 суток (Рисунок 7.12).

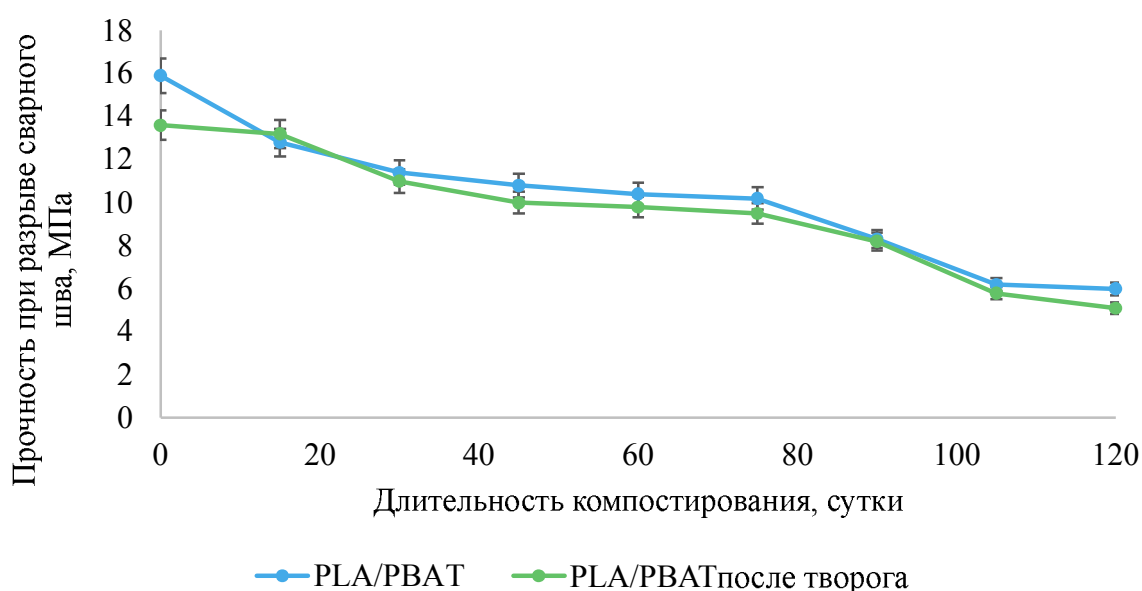


Рисунок 7.12 – Результаты исследований изменения прочности сварного шва биоразлагаемых материалов при хранении в компосте в течение 120 суток после контакта с творогом

В таблице 7.2 представлены коэффициенты деградации расчетные через прочность при разрыве биоразлагаемой пленки PLA/PBAT после контакта с продуктом и последующим компостным хранением.

Таблица 7.2 – Коэффициент деградации биоразлагаемой пленки PLA/PBAT

Название	К _{д15}	К _{д30}	К _{д45}	К _{д60}	К _{д75}	К _{д90}	К _{д105}	К _{д120}
PLA/PBAT	1,31	1,41	1,48	1,44	1,52	1,61	1,91	2,58
PLA/PBAT после творога	1,37	1,44	1,54	1,54	1,66	1,83	2,25	2,70

Анализ полученных результатов показал, что образцы биоразлагаемых материалов после контакта с продуктом при сравнении с чистым материалом при компостировании ведут себя практически идентично. Кд на протяжении всего срока хранения увеличивается у всех образцов. Однако следует отметить что после контакта с творогом коэффициент деградации начинает расти более интенсивно (на 10,0-15,0%) по сравнению с чистым материалом. Этом может быть связано с тем, что остатки творога служат дополнительной питательной средой для роста микроорганизмов в почве, что приводит к интенсификации процесса деструкции.

Перед закладкой на хранение проводили визуальную оценку качества сварных швов. Результат оценки удовлетворительный: сформированные швы ровные, без деформаций и нарушений герметичности.

Прочностные характеристики сварных соединений изменяются по аналогичной с прочностью материала закономерностью. После 60 суток компостного хранения у всех образцов наблюдается падение прочности сварного шва и к концу 120 суток оно составляет 62,5%.

Прочность сварного шва перед закладкой на хранение у необлученных образцов составляет 1,43, у облученных 1,25, а после окончания компостирования – 0,54 и 0,47 соответственно.

Следует отметить, что при проведении испытаний биоразлагаемых пленок, прошедших компостирование до 60 суток, разрушение шва происходит непосредственно в зоне сварки, а в конце срока разрушение материала происходит по поверхности подготовленного для испытаний образца. Это свидетельствует о том, что прочность сварного шва значительно выше прочности материала, на протяжении всего срока компостирования.

Анализ визуальной оценки показал, что в процессе компостного хранения все биоразлагаемые образцы состава PLA/PBAT теряют свои прочностные характеристики.

На рисунке 7.13 представлен внешний вид образца до и после компостирования.

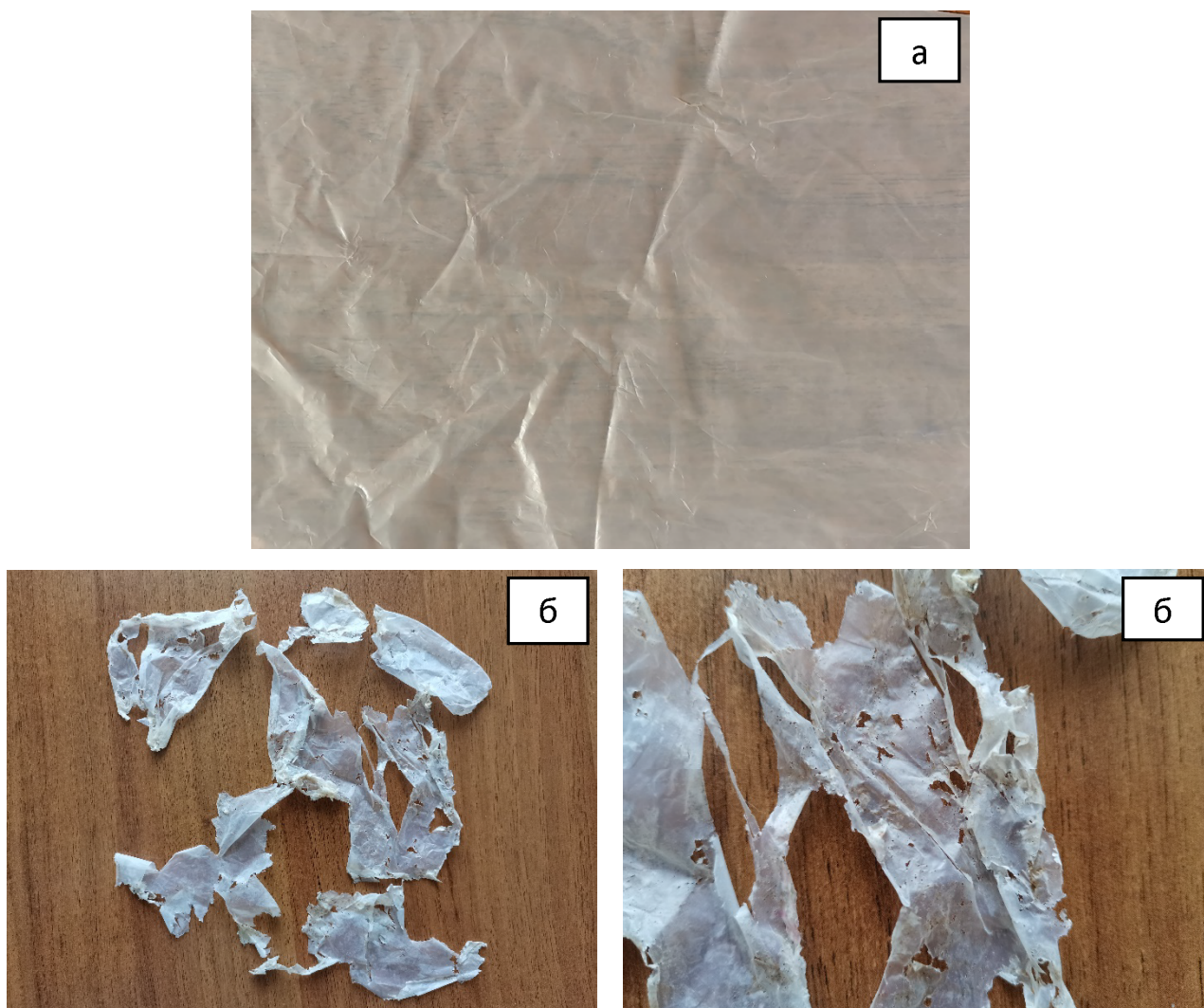


Рисунок 7.13 – Внешний вид образцов биоразлагаемой пленки PLA/PBAT до закладки на компостирование (а) и после хранения в компосте в течение 120 суток (б)

По представленным на рисунке снимкам видно, что материал сильно разрушен и дальнейшее проведение испытаний прочностных характеристик не представляется возможным.

Параллельно с измерением прочностных показателей биоразлагаемых пленок при компостном хранении были проведены исследования их санитарно-химических характеристик: миграция летучих органических соединений из модельной среды на основе дистиллированной воды и 0,3%, и 3,0% растворах молочной кислоты. Результаты исследований представлены на Рисунке 7.14.

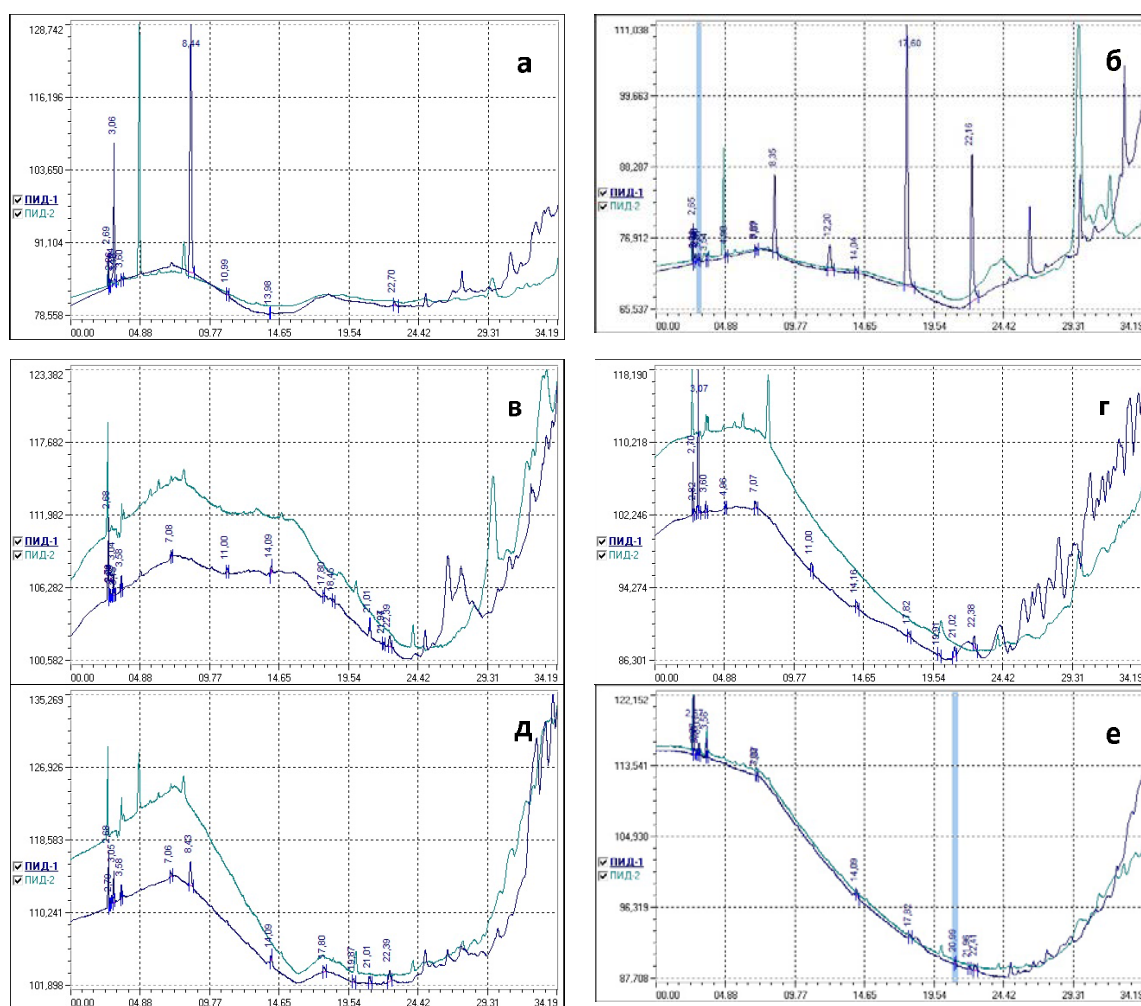


Рисунок 7.14 – Хроматограммы водных вытяжек на основе дистиллированной воды образцов биоразлагаемого материала на основе PLA/PBAT до и после 120 суток компостного хранения: где (а) дистиллированная вода до компостирования; (б) дистиллированная вода после компостирования; (в) молочная кислота 0,3% до компостирования; (г) молочная кислота после компостирования; (д) молочная кислота 3,0% до компостирования; (е) молочная кислота 3,0% после компостирования

Из представленных данных видно, что принципиально характер протекания миграционных процессов не изменяется. В анализируемых пробах не обнаружены превышения по миграции летучих органических соединений идентифицируемых с применением МУК 4.1.3166-14. На хроматограммах вытяжек из образцов пленки PLA/PBAT после 120 суток хранения в компосте заметны несколько неидентифицируемых пиков, что может быть связано с образованием низкомолекулярных соединений при разрушении биоразлагаемого материала.

Определение формальдегида

Расчеты концентрации формальдегида в модельных средах проводили по РД 52.54.492-2006, результаты представлены в таблице 7.3.

Таблица 7.3 –Результаты исследований изменений содержания формальдегида в опытных образцах биоразлагаемых пленок при компостном хранении

Модельная среда	Фактическое значение, % от фонового значения		
	0 суток.	60 суток.	120 суток.
Дистиллированная вода	Менее 0,025	0,028	0,038
0,3% раствор молочной кислоты	0,029	0,035	0,044
3,0% раствор молочной кислоты	0,030	0,035	0,049

Результаты показывают, что в вытяжках на основе дистиллированной воды наблюдается повышение содержания формальдегида на 20-40%. Полученные результаты косвенно свидетельствуют о начале протекания деструктивных процессов, приводящих к увеличению миграции формальдегида после выдержки опытных образцов в течение 120 суток.

По результатам проведенных физико-механических испытаний была проведена сопоставимость данных, полученных с использованием разработанной прогностической модели с результатами экспериментальных исследований материалов, обладающих ускоренной биodeградацией. Пример работы модели представлен на Рисунке 7.15.

Показатели биоразложения пленки

Тип пленки

Пользовательские параметры

Прочность при разрыве в продольном направлении, МПа

Прочность при разрыве в поперечном направлении, МПа

"Месяц: 4"

Рисунок 7.15 – Расчет примерного срока биоразложения пленочных материалов на примере пленки PLA/PBAT толщиной 25 мкм

Проведенный расчет показал, что данный материал разрушится через 4 месяца. Проведенные экспериментальные исследования коррелируются с полученными значениями. Исходный код программы представлен в приложении 1.

7.4. Расчет экономической эффективности

В последние 10 лет сформировалась тенденция экологичности, захватившая мир. Тренд потребления экологичной продукции повлиял и на сферу одноразовой посуды. Основными драйверами роста рынка в данном сегменте являются заведения общественного питания. Каждый год на рынке появляется все больше компаний, которые отказываются от пластика в сторону экологически безвредной посуды. В дальнейшей перспективе данная тенденция сохранится. Прогнозируется, что к 2026 г. мировой рынок увеличится до 4 600 млн. долл., что в российском эквиваленте составляет 320-350 млрд. руб. Для сравнения объем российского рынка на сегодняшний день находится на уровне 10 млрд. руб.

Учитывая высокий уровень глобализации российские тенденции тесно коррелируются с общемировыми. Однако пока на сегодняшний день Россия несколько отстает от общеевропейских показателей, имея свою неповторимую рыночную конъюнктуру. В значительной степени на данную ситуацию влияют отсутствие законодательного лобби и потребительские предпочтения по выбору одноразовой посуды. И, кроме того, как показывает ретроспектива, при ухудшении макроэкономических показателей в России покупательский спрос смещается в более низкий ценовой сегмент. В настоящее время в России только 25% рынка принадлежит биоразлагаемой посуде, 75% объема рынка одноразовой посуды приходится на сегмент посуды из пластика. Для сравнения, в экологически ответственных странах (Скандинавии, Северной Европе, Японии и др.) доля составляет около 60%.

Стратегическими документами в области развития производства и утилизации биопластиков являются: Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года, утвержденная Правительством Российской Федерации 24 апреля 2012 года; Указ президента РФ от 08.02.2021 г. № 76 «О мерах по реализации государственной научно-

технической политики в области экологического развития российской федерации и климатических изменений»; Распоряжение правительства РФ от 28.11.2020 г. № 3143-р «Перечень современных технологий для СПИК».

04.08.2023 №451-ФЗ «О внесении изменений в ФЗ «Об отходах производства и потребления». План мероприятий по импортозамещению в социально значимых отраслях промышленности Российской Федерации на период до 24 года. Утвержден приказом Минпромторга России от 31.10.2022 г. №4576

По данным Росстат и расчетам NeoAnalytics по итогам 2022 г. объем российского рынка одноразовой биоразлагаемой посуды составил 10 140,7 млн. руб. Показатель увеличился на 7,3% по отношению к аналогичному году ранее и достиг наибольшего объема в ретроспективе последних 10 лет. Для сравнения в 2014 г. объем рынка составлял 5 189,5 млн. руб., а в 2022 г. – увеличился в 1,95 раза до отметки в 10 140 млн. руб. В свою очередь объем российского рынка одноразовой пластиковой посуды в 2022 г. вырос на 8,6% в отношении аналогичного индикатора годом ранее.

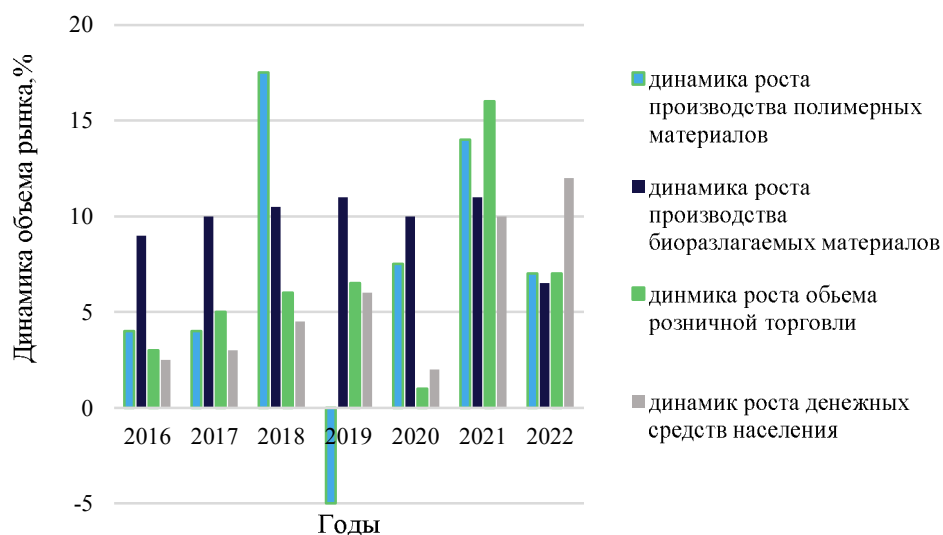


Рисунок 7.16 – Динамика объема рынка биоразлагаемой одноразовой посуды на фоне основных макроэкономических показателей в РФ, 2014-2022 гг., %

В целом в период 2014-2022 гг. существенно изменилась структура рынка одноразовой посуды. Если в 2014 г. пластиковая посуда была крайне популярна, и объем ее потребления составил 21 117 млн. шт. против объема биопосуды в 1 089

млн. шт. То в 2022 г. объем пластиковой посуды существенно сократился на фоне роста сегмента биоразлагаемого аналога. Данная динамика показывает, как существенно меняются потребительские предпочтения в сторону биоразлагаемой посуды с тенденцией роста объема дальнейшего потребления.

Таким образом можно констатировать положительную динамику роста рынка биоразлагаемых и модифицированных синтетических материалов в ближайшей перспективе.

На заключительном этапе работы проведен предварительный экономический расчет предлагаемой к реализации научной разработки на примере модифицированных ленты из полипропилена и биоразлагаемой полиэтиленовой пленки на основе PLA/PBAT.

Выходные данные для расчета, производительности термоформовочной линии 35 тактов в минуту (2 контейнера за такт) суммарный объем переработки полимера 423,9 тонн в год при условии работы 1 смены в день по 8 часов. Производительность экструзионной линии 120 кг/час. при аналогичных условиях объем переработки составит 700 тонн в год.

В таблице 7.4 представлены данные о структуре себестоимости разработанных полимерных и биоразлагаемых материалов в пересчете на 1 тонну готовой продукции.

Таблица 7.4. – Объем себестоимости выпускаемой продукции с учетом затрат на ее производство в пересчете на 1 тонну готового материала

Показатель	Затраты	
	Контейнер ПП	Пленка PLA/PBA Т
Сырье и материалы	242800	289000
Расход энергии	150000	140000
Зарплата и соцотчисления	190000	150000
Подготовка и запуск производства	30000	25000
Эксплуатация и содержание оборудования	75000	56000
Цеховые расходы	52000	50000
Общепроизводственные расходы	91000	88000
Прочие производственные расходы	13000	12000
Накладные расходы	17500	16000
Итого	861300	826000

Основные технико-экономические показатели производства предлагаемых разработок представлены в таблице 7.5.

Таблица 7.5 – Основные технико-экономические показатели производства

Показатель	Значение	
	Контейнер модифицированный ПП	Пленка биоразлагаемая PLA/PBAT
Объем годового выпуска, т	423,90	700
Капитальные затраты, млн руб.	120,00	150,0
Удельные капитальные затраты, млн. руб. / т	0,28	0,214
Годовая прибыль млн. руб.	73,02	144,55
Удельная прибыль, млн. руб.	0,17	0,21
Рентабельность производства, %	60,9	96,37
Срок окупаемости, лет.	1,6	1,0

Анализ проведенного экономического расчета производства разработанных материалов на основе синтетических модифицированных материалов и биоразлагаемых пленок PLA/PBAT свидетельствует о высокой рентабельности производства и о коротком сроке окупаемости, что является хорошими предпосылками для их дальнейшей промышленной реализации.

При оценке перспективы внедрения разработок следует учитывать не только экономическую эффективность от реализации готовых полимерных изделий. Следует обратить внимание на то, что в процессе хранения с продуктом модифицированная не только обеспечивает его сохранность, но и стабилизирует его в хранении или продлевает его сроки хранения. Это потенциально увеличивает объемы продаж и прибыль от реализации готовой молочной и пищевой продукции.

Кроме того, предложенная биоразлагаемая упаковка в отличие от традиционных коммерчески доступных синтетических материалов подлежит утилизации методом компостирования на промышленных или естественных полигонах, при этом практически исключается риск образования микропластика, который может попасть в грунт воду и атмосферный воздух.

7.5. Заключение по 7 главе

Проведено ранжирование физико-механических, органолептических и санитарно-химических показателей синтетических и биоразлагаемых материалов, изменяющихся при компостировании. Показано, что значимое влияние имеют

прочность и относительное удлинение при разрыве. С применением метода интерполяций разработана прогностическая модель деградируемости пленочной упаковки, а также проведена сопоставимость полученных расчетных и экспериментальных значений. Прогнозируемые значения коррелируют с физически полученными данными.

В результате проведенных исследований разработаны технологии, предложен универсальный алгоритм технологических процессов; разработаны и утверждены технические условия, техническая инструкция и стандарты организации: ТУ 2245-15-00419785-2015 – Бутылки и банки полимерные с антимикробной добавкой; Технологическая инструкция на производство бутылок и банок полимерных с антимикробной добавкой; Исходные требования на опытный образец суперконцентрата ПОЛИБАКТ® на основе полиолефинов с антимикробной и/или антиоксидантной добавкой; СТО 00416785-032-2017 – Контейнеры полимерные с антимикробной добавкой; СТО 00419785-041-2019 – Контейнеры полимерные многослойные с антимикробной добавкой; СТО 00419785-042-2019 – Лента полипропиленовая многослойная с антимикробной добавкой; ТУ 22.21.30-087-00419785-2022 – Пленка биоразлагаемая; ТУ 22.21.30-089-00419785-2022 – Пленка биоразлагаемая модифицированная; СТО 00419785-077-2024 – Пленка полиэтиленовая минеральная. Проведена оценка экономической целесообразности производства разработанных материалов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований позволили усовершенствовать научно-технологические подходы к созданию модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров, реализация которых способствует решению проблем обеспечения безопасности молочной продукции и экологизации упаковки.

1. Проведен анализ научно-технической информации существующих модифицирующих компонентов и биоразлагаемых материалов в контексте с оценкой их возможности использования в составе упаковочных систем.

2. Разработаны синтетические полимерные материалы на основе полиолефинов, модифицированных органическими и неорганическими компонентами. Проведены комплексные исследования опытных образцов полимерной тары из полиолефинов и модифицирующей добавки обладающей комплексом антимикробных и антиоксидантных свойств по физико-механическим и санитарно-химическим показателям. Проведенные микроскопические исследования позволили определить и визуализировать наличие антимикробной модифицирующей добавки бетулина как на поверхности, так и в массе полимера. Примененная методология и разработанные технологические решения позволили достигнуть равномерного распределения антимикробной и антиоксидантных добавок по массе базовых полимеров. Полученные образцы обладают высокой антимикробной активностью по отношению к БГКП, плесневым грибам и дрожжам. При этом подобный эффект наблюдается даже при минимальном (0,5%) внесении антимикробной добавки. При искусственном состаривании образцов выяснено, что на физико-механические характеристики материалов, модифицированных CaCO_3 оказывает влияние УФ-облучение источником постоянного горения с последующей выдержкой в условиях компостирования 365 суток. Прочность образцов упала на 5,59%-7,36% в продольном направлении и 5,67%-11,34% в поперечном направлении в зависимости от выбранного режима облучения. Наиболее «чувствительным» показателем, характеризующим динамику деградации, является «Относительное удлинение при разрыве, %», что, гипотетически, связано с ослаблением межмолекулярных связей внутри полимерной матрицы при введении минерального наполнителя.

3. Исследована динамика комплекса физико-механических характеристик биоразлагаемых полимерных материалов на основе PLA и PBAT в условиях компостирования и изучено изменение микроструктуры образцов.

Прочностные показатели биоразлагаемой пленки резко ухудшаются после компостирования в течение 60 суток. Наблюдается уменьшение разрушающего напряжения при разрыве на 53,26%-57,60%, а относительного удлинения при разрыве на 88,91% - 93,28% в зависимости от направления испытаний. Относительное удлинение при разрыве уменьшается, практически, в 2 раза. Падение массы 1 м² после хранения материала в компосте после 90 суток составило 29,6%, что свидетельствует о протекании интенсивных деструктивных процессов.

Экспериментально доказано, что введение в биоразлагаемые пленки крахмала увеличивает эластичность материала, стабилизирует прочность сварных швов и удлиняет период его деградации. На протяжении 120 суток компостного хранения образцов, значение показателя «относительное удлинение при разрыве», практически не менялось и составляло 650-700%, в то время как у образцов пленки без крахмала наблюдалось резкое падение показателя более чем в 10 раз (с 365% до 31,7%) и прочности сварных швов более чем в 2 раза (падение показателя с 11,3 МПа до 4,3 МПа).

Показано существенное уменьшение значения разрушающего напряжения при разрыве в продольном направлении: образца состава PLA/PBAT с концентрацией антимикробной добавки 0,5% - 50,0% и концентрацией 2,0% - 46,5% соответственно; характер изменения относительного удлинения при разрыве аналогичен немодифицированным образцам (уменьшение с 340% до 29%)

Проведен анализ К_д, который показывает, что при компостном хранении более 60 суток практически все исследованные материалы достигают порогового значения 1,25, после которого начинается необратимый процесс деструкции.

Результаты микроскопических исследований показывают, что на поверхности материала после 365 суток компостирования присутствуют в значительном количестве трещины и сквозные отверстия практически по всей поверхности образцов. При сравнении снимков SEM поверхности материала с образцами биоразлагаемых пленок состава PLA/PBAT без добавок заметно, что деструкция материала протекает менее интенсивно и характер поверхностных деформаций визуально отличается от немодифицированных материалов.

Анализ ИК – спектров материала PLA/PBAT до и после компостирования показал, что во всем диапазоне от 690 до 4000 см⁻¹ наблюдаются сильные отклонения от спектра контрольного образца. Значительные различия в спектрах выявлены в диапазоне от 1460 до 1380 см⁻¹, в зависимости от времени компостирования снижается интенсивность полос в этом диапазоне. Полученные спектральные характеристики образцов подтверждают протекание процессов деструкции. Наибольшая интенсивность пиков наблюдалась после 365 суток хранения.

4. Результаты комплексных санитарно-химических исследований показывают, что миграция формальдегида в модельную среду с содержанием 3,0% молочной кислоты проходит более интенсивно, чем в модельную среду из дистиллированной воды. Санитарно-химические показатели высоконаполненных полиэтиленовых пленок с содержанием минерального наполнителя 50% масс., и 70,0% масс изменяются в зависимости от применяемого режима УФ облучения и времени хранения в компосте. В вытяжке на основе лимонной кислоты 2,0% и молочной кислоты 3,0% при всех режимах облучения наблюдаются наибольшие значения миграции летучих органических соединений. При воздействии УФ облучения поверхности полимерных материалов с содержанием CaCO₃ 50,0% в течение 90 минут происходит увеличение концентрации некоторых веществ (метанола, ацетона и изопропанола) до 0,11-0,14 мг/дм³ по сравнению с необлученными материалами. При компостировании опытных образцов PLA/PBAT модифицированных крахмалом в течение 120 суток в компосте не наблюдается увеличение миграции вредных веществ в значениях, не превышающих нормы допустимых количеств миграции (ДКМ мг/дм³). Увеличение формальдегида на 20-40% обнаружено в вытяжках на основе дистиллированной воды. Полученные результаты свидетельствуют о начале протекания деструктивных процессов, приводящих к увеличению миграции формальдегида после выдержки опытных образцов в течение 120 суток. При компостировании PLA/PBAT в течение 180 суток возрастает содержание изопропилового спирта (до 1,46 мг/дм³), что, также, является доказательством начала протекания

деструктивных процессов. При компостировании опытных образцов модифицированных бетулином пленок PLA/PBAT в течение 120 суток в компосте не наблюдается увеличение миграции вредных веществ в значениях, не превышающих нормы допустимых количеств миграции (ДКМ мг/дм³), т.е. данный материал, является более «стойким» к разрушению, при прочих равных условиях. При всех условиях не наблюдается увеличение миграции вредных веществ в значениях, не превышающих нормы допустимых количеств миграции (ДКМ мг/дм³) что свидетельствует о безопасности исследуемых упаковочных систем.

5. Показано, что разработанная упаковка, модифицированная antimicrobial и антиоксидантной добавкой в концентрации 0,5 и 1,0% не оказывает негативного влияния на сметану при хранении в течение 14 суток; 30,0% сливки и жирового продукта на протяжении 60 суток. При этом не изменяются органолептические и физико-химические показатели продуктов.

Проведенные комплексные исследования по оценке стойкости в хранении творога обезжиренного, творога массовой долей жира 9,0% и массы творожной массовой долей жира 18,0%, упакованных в биоразлагаемую упаковку на основе PLA/PBAT показали увеличение титруемой кислотности и падение активной кислотности, незначительное увеличение анидинового числа и перекисного числа, что является характерным для данной продукции, следовательно, не связано с упаковкой. Продукты хранились в течение 35 суток.

Проведены комплексные исследования по влиянию творога обезжиренного, творога массовой долей жира 9,0% и массы творожной массовой долей жира 18,0% и пищевых моделей на физико-механические показатели биоразлагаемой пленки в процессе хранения. Изменение значений прочности при разрыве материала изменяется на 3,8% – 6,7% в продольном направлении и на 3,7-9,4% в поперечном направлении. Показано, что разрушающее напряжение при разрыве, относительное удлинение при разрыве, прочность сварных соединений изменяются по отношению к контрольному образцу на 5-10% в зависимости от показателя. Изменения связаны с особенностью свойств входящих в состав компонентов: PLA и PBAT имеют различную структуру, что приводит к некоторой

неоднородности материала. Сравнение полученных данных с результатами измерений прочности биоразлагаемого материала PLA/PBAT до и после хранения в нем творожных продуктов можно констатировать, что с учетом погрешности измерений полученные значения практически идентичные. Это доказывает, что в процессе жизненного цикла упакованного творога и пищевых моделей, процесс деградации упаковки не начинается.

6. Проведено ранжирование физико-механических, органолептических и санитарно-химических показателей синтетических и биоразлагаемых материалов, изменяющихся при компостировании. Показано, что значимое влияние имеют прочность и относительное удлинение при разрыве. С применением метода интерполяций разработана прогностическая модель деградируемости пленочной упаковки, а также проведена сопоставимость полученных расчетных и экспериментальных значений. Прогнозируемые значения коррелируют с физически полученными данными.

7. В результате проведенных исследований разработаны технологии, предложен универсальный алгоритм технологических процессов; разработаны и утверждены технические условия, техническая инструкция и стандарты организации: ТУ 2245-15-00419785-2015 – Бутылки и банки полимерные с антимикробной добавкой; Технологическая инструкция на производство бутылок и банок полимерных с антимикробной добавкой; Исходные требования на опытный образец суперконцентрата ПОЛИБАКТ® на основе полиолефинов с антимикробной и/или антиоксидантной добавкой; СТО 00416785-032-2017 – Контейнеры полимерные с антимикробной добавкой; СТО 00419785-041-2019 – Контейнеры полимерные многослойные с антимикробной добавкой; СТО 00419785-042-2019 – Лента полипропиленовая многослойная с антимикробной добавкой; ТУ 22.21.30-087-00419785-2022 – Пленка биоразлагаемая; ТУ 22.21.30-089-00419785-2022 – Пленка биоразлагаемая модифицированная; СТО 00419785-077-2024 – Пленка полиэтиленовая минеральная. Сканы титульных листов разработанных документов представлены в Приложении Г. Акты проведенной промышленной апробации представлены в Приложениях Д и Е.

Литература

1. Take Action for the Sustainable Development Goals - United Nations Sustainable Development [Electronic resource]. URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/> (accessed: 11.05.2022).
2. Impact through research: applied research for Europe's future [Electronic resource]. URL: <https://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2018/november/the-rto-summit.html> (accessed: 11.05.2022).
3. European Bioplastics EV. European bioplastic. The Plastics Strategy - the contribution of bioplastics to a sustainable plastics circular economy. Berlin, Germany, 2018.
4. Post W. et al. Effect of mineral fillers on the mechanical properties of commercially available biodegradable polymers //Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 3. – С. 394. DOI 10.3390/POLYM13030394.
5. Reichert C. L. et al. Bio-based packaging: Materials, modifications, industrial applications and sustainability //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 7. – С. 1558 DOI 10.3390/POLYM12071558.
6. Jian J., Xiangbin Z., Xianbo H. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT //Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2020. – Т. 3. – №. 1. – С. 19-26 DOI 10.1016/J.AIEPR.2020.01.001.
7. Гарифуллина Л. И. Биоразложение полимерных пленочных материалов (обзор) / Л.И. Гарифуллина, Н.И. Ли, Р.М. Гарипов, А.К. Миннахметова // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – №. 1. – С. 47-53.
8. Бойко А.Г. RosUpack – 2014. Тенденции российского рынка гибких упаковочных материалов [Электронный ресурс]. 2014. URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/473/> (accessed: 01.08.2022).
9. История пластиковой тары [Электронный ресурс] // RUSTARA.RU. 2015. URL: <https://www.rustara.ru/articles/Istoriya-plastikovo-j-tary/> (accessed: 01.08.2022).
10. Белобородова Т. Г. Актуальные направления переработки вторичных

- полимерных материалов в изделия //Проблемы и перспективы развития науки и образования в ххi веке. – 2017. – С. 87-94.
11. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made //Science advances. – 2017. – Т. 3. – №. 7. DOI 10.1126/sciadv.170078
 12. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» утвержденный Решением Комиссии Таможенного союза от 16 августа 2011 года N 769. 2011. Vol. 35.
 13. Bioplastics E. Global production capacities of bioplastics 2018-2023 Bioplastics market data 2018 [Electronic resource]. URL: <http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>(accessed: 01.08.2024).
 14. Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal //Palgrave Communications. – 2019. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-11. <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>
 15. Пляскина Н. И. Управление в сфере обращения с твердыми коммунальными отходами: современное состояние / Н. И. Пляскина, В. Н. Харитоновна // Всероссийский экономический журнал ЭКО. – 2016. – №. 12 (510). – С. 5-19.
 16. РЭО подвел итоги года [Электронный ресурс]. URL: <https://reo.ru/tpost/o5xr9caev1-reo-podvel-itogi-goda> (accessed: 01.08.2022).
 17. Market data Archives • Plastics Europe [Electronic resource]. URL: <https://plasticseurope.org/resources/market-data/> (accessed: 01.08.2022).
 18. Дубровин Н. Н., Кондратьев Д. А., Нефедова Т. О. Международный опыт стимулирования раздельного сбора бытовых отходов / Н.Д. Дубровин, Д.А. Кондратьев, Т.О. Нефедова // Теории, школы и концепции устойчивого развития науки в современных условиях. – 2021. – С. 190-196.
 19. Ray S. S. et al. Microplastics waste in environment: A perspective on recycling issues from PPE kits and face masks during the COVID-19 pandemic //Environmental Technology & Innovation. – 2022. – Т. 26. – С. 102290. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102290>
 20. Prata J. C. et al. Disposable over reusable face masks: public safety or environmental disaster? //Environments. – 2021. – Т. 8. – №. 4. – С. 31.

- <https://doi.org/10.3390/environments8040031>
21. Квашнин А. Б. Особенности утилизации средств индивидуальной защиты в условиях распространения covid-19 / А.Б. Квашнин // Инновационная наука. – 2021. – №. 10-2. – С. 22-25.
 22. Hobbs C. E. Recent advances in bio-based flame retardant additives for synthetic polymeric materials //Polymers. – 2019. – Т. 11. – №. 2. – С. 224. <https://doi.org/10.3390/polym11020224>
 23. Maraveas C. Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 5. – С. 1127. <https://doi.org/10.3390/polym12051127>
 24. Qu H. et al. Biomaterials for bone tissue engineering scaffolds: A review //RSC advances. – 2019. – Т. 9. – №. 45. – С. 26252-26262. DOI: 10.1039/C9RA05214C
 25. Mochane M. J. et al. Morphology and properties of electrospun PCL and its composites for medical applications: A mini review //Applied Sciences. – 2019. – Т. 9. – №. 11. – С. 2205. <https://doi.org/10.3390/app9112205>
 26. Zabihzadeh Khajavi M. et al. Strategies for producing improved oxygen barrier materials appropriate for the food packaging sector //Food Engineering Reviews. – 2020. – Т. 12. – С. 346-363. <https://doi.org/10.1007/s12393-020-09235-y>
 27. Quecholac-Piña X. et al. Degradation of plastics under anaerobic conditions: A short review //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 1. – С. 109. <https://doi.org/10.3390/polym12010109>
 28. Van den Oever M., Molenveld K. Replacing fossil based plastic performance products by bio-based plastic products—Technical feasibility //New biotechnology. – 2017. – Т. 37. – С. 48-59. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.07.007>
 29. Iles A., Martin A. N. Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry //Journal of Cleaner Production. – 2013. – Т. 45. – С. 38-49. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.008>
 30. Van der Zee M. Methods for evaluating the biodegradability of environmentally degradable polymers //Handbook of biodegradable polymers. – 2020. – С. 1-28.

<https://doi.org/10.1515/9781501511967-001>

31. Лоонг-Так Л. Биоразлагаемая упаковка для пищевых продуктов //Переработка молока. – 2011. – №. 6. – С. 61-67.
32. Kirsh I. et al. Research of the Influence of the Ultrasonic Treatment on the Melts of the Polymeric Compositions for the Creation of Packaging Materials with Antimicrobial Properties and Biodegradability //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 2. – С. 275. <https://doi.org/10.3390/polym12020275>
33. Прудникова С. В., Волова Т. Г. Экологическая роль полигидроксиалканоатов-аналога синтетических пластмасс: закономерности биоразрушения в природной среде и взаимодействия с микроорганизмами. – 2012.
34. Радаева И. А. и др. Принципы обеспечения качества отечественного сухого молока //Пищевая промышленность. – 2019. – №. 9. – С. 54-57 DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10145.
35. Илларионова Е.Е. К вопросу увеличения срока годности молочных консервов / Е.Е. Илларионова, С.Н. Туровская, И.А. Радаева / Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством. 2020. - №.1.(1). - С 225-230. <https://doi.org/10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-225-230>.
36. Хуршудян С.А. Качество и безопасность пищевых продуктов. Трансформация понятий / С.А. Хуршудян, Н.С. Пряничникова, А.Е. Рябова //Пищевая промышленность. – 2022. – №. 3. – С. 8-10 DOI: 10.52653/PPI.2022.3.3.001.
37. Упаковка для молока и молочных продуктов. Качество и безопасность. Федотова О.Б. - Москва: Изд-во Россельхозакадеия. - 2008. - 98 с.
38. Юрова Е.А. Контроль качества и безопасности продуктов функциональной направленности на молочной основе / Е.А. Юрова // Молочная промышленность. – 2020. – №. 6. – С. 12-15 DOI: 10.31515/1019-8946-2020-06-12-15.
39. Юрова Е. А. Оценка качества и хранимоспособности молочных продуктов функциональной направленности / Е.А. Юрова, С.А. Фильчакова // Переработка молока. – 2019. – №. 10. – С. 6-11.

40. Кобзева Т. В. Оценка показателей качества и идентификационных характеристик сухого молока / Т.В. Кобзева, Е.А. Юрова //Молочная промышленность. – 2016. – №. 3. – С. 32-35.
41. Li K. et al. Dynamic rheological behavior and morphology of polylactide/poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blends with various composition ratios //Advances in Polymer Technology. – 2011. – Т. 30. – №. 2. – С. 150-157. <https://doi.org/10.1002/adv.20212>
42. Филипович Т. А. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы-альтернатива традиционным полимерам / Т.А. Филипович, И.В. Зубец //Здоровье и окружающая среда. – 2011. – №. 19. – С. 156-162.
43. Singla R., Mehta R. Preparation and characterization of polylactic acid-based biodegradable blends processed under microwave radiation //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2012. – Т. 51. – №. 10. – С. 1014-1017. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.680562>
44. Briassoulis D. An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films //Journal of Polymers and the Environment. – 2004. – Т. 12. – С. 65-81. <https://doi.org/10.1023/B:JOOE.0000010052.86786.ef>
45. Kale G., Auras R., Singh S. P. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions //Journal of Polymers and the Environment. – 2006. – Т. 14. – С. 317-334. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0015-6>
46. Fojt J. et al. A critical review of the overlooked challenge of determining micro-bioplastics in soil //Science of the Total Environment. – 2020. – Т. 745. – С. 140975. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140975>
47. Полилактид — Википедия [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Полилактид> (accessed: 01.08.2022).
48. Weng Y. X. et al. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions //Polymer Testing. – 2013. – Т. 32. – №. 5. – С. 918-926. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>

49. Biodegradable Plastic Additives | Symphony Environmental [Electronic resource]. URL:
<https://www.symphonyenvironmental.com/additives/biodegradable-plastic/>
(accessed: 04.08.2022).
50. Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties //European Polymer Journal. – 2014. – T. 58. – C. 90-102.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013>
51. Chen W. et al. The degradation investigation of biodegradable PLA/PBAT blend: Thermal stability, mechanical properties and PALS analysis //Radiation Physics and Chemistry. – 2021. – T. 180. – C. 109239.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109239>
52. Coltelli M.B. et al. Poly(lactic acid) properties as a consequence of poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 110, № 2. P. 1250–1262.
<https://doi.org/10.1002/app.28512>
53. Esmaeili M. et al. Poly (lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties //Polymers for Advanced Technologies. – 2019. – T. 30. – №. 4. – C. 839-851.
<https://doi.org/10.1002/pat.4517>
54. Saeidlou S. et al. Poly (lactic acid) crystallization //Progress in Polymer Science. – 2012. – T. 37. – №. 12. – C. 1657-1677.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>
55. Su S. et al. Polylactide (PLA) and its blends with poly (butylene succinate)(PBS): A brief review //Polymers. – 2019. – T. 11. – №. 7. – C. 1193.
<https://doi.org/10.3390/polym11071193>
56. Wang R. et al. Toughening modification of PLLA/PBS blends via in situ compatibilization //Polymer Engineering & Science. – 2009. – T. 49. – №. 1. – C. 26-33. <https://doi.org/10.1002/pen.21210>
57. Tsuji H., Tezuka Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactic

- acid) s. 12. Spherulite growth of low-molecular-weight poly (lactic acid) s from the melt //Biomacromolecules. – 2004. – Т. 5. – №. 4. – С. 1181-1186. <https://doi.org/10.1021/bm049835i>
58. D'Ambrosio R. M. et al. Crystallization and stereocomplexation of PLA-mb-PBS multi-block copolymers //Polymers. – 2017. – Т. 10. – №. 1. – С. 8. <https://doi.org/10.3390/polym10010008>
59. Kijchavengkul T. et al. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester //Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Т. 95. – №. 12. – С. 2641-2647. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018>
60. Aversa C. et al. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)/poly (lactic acid) PLA blends: A state-of-art review //European Polymer Journal. – 2022. – Т. 173. – С. 111304. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111304>
61. Биоразлагаемость поли(бутиленадипат-ко-терефталата) (PBAT), поли(молочной кислоты) (PLA) и их смеси в почвенных условиях - ScienceDirect [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813000962> (accessed: 21.07.2022).
62. Javadi A. et al. Processing and characterization of microcellular PHBV/PBAT blends //Polymer engineering and science. – 2010. – Т. 50. – №. 7. – С. 1440. DOI 10.1002/pen.21661
63. Hernández-López M. et al. Bio-based composite fibers from pine essential oil and PLA/PBAT polymer blend. Morphological, physicochemical, thermal and mechanical characterization //Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Т. 234. – С. 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.034>
64. Musioł M. et al. (Bio) degradable polymeric materials for a sustainable future–part 1. Organic recycling of PLA/PBAT blends in the form of prototype packages with long shelf-life //Waste Management. – 2018. – Т. 77. – С. 447-454. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.030>
65. Zumstein M. T. et al. Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon

- into CO₂ and microbial biomass //Science advances. – 2018. – T. 4. – №. 7. DOI: 10.1126/sciadv.aas9024
66. Kim Y. J., Park O. O. Miscibility and biodegradability of poly (butylene succinate)/poly (butylene terephthalate) blends //Journal of environmental polymer degradation. – 1999. – T. 7 – C. 53-66.
<https://doi.org/10.1023/A:1021846219775>
67. Leejarkpai T. et al. Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions //Waste management. – 2011. – T. 31. – №. 6. – C. 1153-1161.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.011>
68. Stloukal P. et al. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process //Waste Management. – 2015. – T. 42. – C. 31-40.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.006>
69. Gorrasi G., Pantani R. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters //Polymer degradation and stability. – 2013. – T. 98. – №. 5. – C. 1006-1014. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005>
70. Ghorpade V. M., Gennadios A., Hanna M. A. Laboratory composting of extruded poly (lactic acid) sheets //Bioresource technology. – 2001. – T. 76. – №. 1. – C. 57-61. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00077-8)
71. Tokiwa Y., Jarerat A. Biodegradation of poly (L-lactide) //Biotechnology letters. – 2004. – T. 26. – C. 771-777.
<https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000025927.31028.e3>
72. Olkhov A. A. et al. Thermo-Oxidative destruction and biodegradation of nanomaterials from composites of Poly (3-hydroxybutyrate) and Chitosan //Polymers. – 2021. – T. 13. – №. 20. – C. 3528.
<https://doi.org/10.3390/polym13203528>
73. Tabasi R. Y., Aiji A. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting //Polymer Degradation and Stability. – 2015. – T. 120. – C. 435-442. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.020>

74. Iovino R. et al. Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions //Polymer Degradation and Stability. – 2008. – T. 93. – №. 1. – C. 147-157.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.011>
75. Zheng Y. et al. Innovative natural antimicrobial natamycin incorporated titanium dioxide (nano-TiO₂)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)/poly (lactic acid)(PLA) biodegradable active film (NTP@ PLA) and application in grape preservation //Food Chemistry. – 2023. – T. 400. – C. 134100.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134100>
76. Tsuji H., Ishizaka T. Blends of aliphatic polyesters. VI. Lipase-catalyzed hydrolysis and visualized phase structure of biodegradable blends from poly (ϵ -caprolactone) and poly (L-lactide) //International Journal of Biological Macromolecules. – 2001. – T. 29. – №. 2. – C. 83-89. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(01\)00158-1](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(01)00158-1)
77. Woodruff M. A., Hutmacher D. W. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century //Progress in polymer science. – 2010. – T. 35. – №. 10. – C. 1217-1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
78. Sailema-Palate G. P. et al. A comparative study on Poly (ϵ -caprolactone) film degradation at extreme pH values //Polymer Degradation and Stability. – 2016. – T. 130. – C. 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.00>
79. Malinová L., Brožek J. Ethyl magnesium bromide as an efficient anionic initiator for controlled polymerization of ϵ -caprolactone //Polymer bulletin. – 2014. – T. 71. – C. 111-123. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-1048-3>
80. Limwanich W. et al. Kinetics and thermodynamics analysis for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by tributyltin n-butoxide using differential scanning calorimetry //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – T. 119. – C. 567-579. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4111-x>
81. Kricheldorf H. R., Berl M., Scharnagl N. Poly (lactones). 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones //Macromolecules. – 1988. – T. 21. – №. 2. – C. 286-293.
<https://doi.org/10.1021/ma00180a002>

82. Storey R. F., Sherman J. W. Kinetics and mechanism of the stannous octoate-catalyzed bulk polymerization of ϵ -caprolactone //Macromolecules. – 2002. – T. 35. – №. 5. – C. 1504-1512. <https://doi.org/10.1021/ma010986c>
83. Agarwal S. Chemistry, chances and limitations of the radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals for the synthesis of degradable polyesters //Polymer Chemistry. – 2010. – T. 1. – №. 7. – C. 953-964. DOI: 10.1039/C0PY00040J
84. Labet M., Thielemans W. Synthesis of polycaprolactone: a review //Chemical society reviews. – 2009. – T. 38. – №. 12. – C. 3484-3504.
85. Sarasam A. R., Krishnaswamy R. K., Madihally S. V. Blending chitosan with polycaprolactone: effects on physicochemical and antibacterial properties //Biomacromolecules. – 2006. – T. 7. – №. 4. – C. 1131-1138. <https://doi.org/10.1021/bm050935d>
86. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable polymers //Materials. – 2009. – T. 2. – №. 2. – C. 307-344. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>
87. Wang X., Zhou J., Li L. Multiple melting behavior of poly (butylene succinate) //European Polymer Journal. – 2007. – T. 43. – №. 8. – C. 3163-3170. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.013>
88. Tserki V. et al. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly (butylene succinate-co-butylene adipate) //Polymer degradation and stability. – 2006. – T. 91. – №. 2. – C. 367-376. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.035>
89. Nikolic M. S., Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene adipate) s //Polymer Degradation and Stability. – 2001. – T. 74. – №. 2. – C. 263-270. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00156-2)
90. Mannino G. et al. Phytochemical profile and antioxidant properties of the edible and non-edible portions of black sapote (Diospyros digyna Jacq.) //Food Chemistry. – 2022. – T. 380. – C. 132137. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132137>
91. Lim B. K. H., San Thian E. Biodegradation of polymers in managing plastic waste—

- A review //Science of The Total Environment. – 2022. – T. 813. – C. 151880.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151880>
92. Zhang M. et al. Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging //Materials Today. – 2022. – T. 53. – C. 134-161.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.01.022>
93. Siracusa V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review //Trends in food science & technology. – 2008. – T. 19. – №. 12. – C. 634-643.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
94. Mangaraj S. et al. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review //Journal of Packaging Technology and Research. – 2019. – T. 3. – C. 77-96. <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y>
95. Farah S., Anderson D. G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review //Advanced drug delivery reviews. – 2016. – T. 107. – C. 367-392.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
96. Mangaraj S. et al. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review //Journal of Packaging Technology and Research. – 2019. – T. 3. – C. 77-96. <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y>
97. Tiberiu N. Concepts in biological analysis of resorbable materials in oro-maxillo facial surgery //Oro-Maxillo-Fac Implantol (Romania). – 2011. – T. 2. – №. 1. – C. 33-38.
98. Muthuraj R., Misra M., Mohanty A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review //Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – T. 135. – №. 24. – C. 45726.
<https://doi.org/10.1002/app.45726>
99. Yang X. et al. Environmental health impacts of microplastics exposure on structural organization levels in the human body //Science of the Total Environment. – 2022. – T. 825. – C. 154025.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154025>
100. Ainali N. M. et al. Do poly (lactic acid) microplastics instigate a threat? A perception

- for their dynamic towards environmental pollution and toxicity //Science of the total environment. – 2022. – Т. 832. – С. 155014.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155014>
101. Mercan N. et al. Production of poly-b-hydroxybutyrate (PHB) by some Rhizobium bacteria //Turkish Journal of Biology. – 2002. – Т. 26. – №. 4. – С. 215-219.
 102. Zivkovic N. Polyhydroxyalkanoates, green chemistry (seminar) //Food technology zagreb,(in Croatian). – 2009. – Т. 14.
 103. Fabra M. J., Lopez-Rubio A., Lagaron J. M. Nanostructured interlayers of zein to improve the barrier properties of high barrier polyhydroxyalkanoates and other polyesters //Journal of Food Engineering. – 2014. – Т. 127. – С. 1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.11.022>
 104. Savenkova L. et al. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films //Process Biochemistry. – 2000. – Т. 35. – №. 6. – С. 573-579.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00107-7)
 105. Kim M. N. et al. Biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate), Sky-Green® and Mater-Bi® by fungi isolated from soils //European Polymer Journal. – 2000. – Т. 36. – №. 8. – С. 1677-1685. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00219-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00219-0)
 106. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – Санкт-Петербург. Профессия. 2006. 623 с.
 107. Наполнители для полимерных КМ: Справочное пособие/Пер. с англ; Под ред. Л.Г.Бабаевского. М.: Химия,1986. 726 с.
 108. Панова Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов учебное пособие по курсу "Химия и технология полимерных композиционных материалов" для студентов специальности 250600 направления 550800 дневной и заочной форм обучения. М-во образования и науки Российской Федерации. Саратов. 2010. 63с.
 109. Кербер М. Л. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология //СПб.: Профессия. – 2008. – Т. 560.
 110. Уайт, Джеймс Л.. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины : [свойства развитие структуры, переработка] / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой ; пер. с

- англ. под ред. Е. С. Цобкалло. — Санкт-Петербург : Профессия, 2006. — 250 с.
111. Мамбиш С. Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс //Пластические массы. – 2007. – №. 12. – С. 3-5.
 112. Иванов Н. С., Мясников Н. Ф. Производство и потребление мела //Белгород, Полиграф-интерн. – 2000. 264 с.
 113. Петров И., Сейдов А.Ш. Анализ товарных рынков карбоната кальция. М.: Abercode. – 2005. 180 с.
 114. Петров И.М. Обзор рынка карбоната кальция природного тонкодисперсного в странах СНГ. Infomine Research Group. – 2010. – С. 179.
 115. Дубенецкий К. Н., Пожнин А. П. Вермикулит, свойства и применение //Л.: Изд-во литературы по строительству. – 1971. – С. 175.
 116. Суворов, С. А. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе вермикулита // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – №12. – С. 25-31.
 117. Денисов А. С., Швыряев В. А. Теплоизоляционные жаростойкие торкрет-массы на основе вермикулита. – Стройиздат, 1973.
 118. Хежев Т. А. Фиброгипсовермикулитобетонные композиты с применением вулканического пепла / Т. А. Хежев, Т. З. Матов, И.А. ГедГафов, Р.Х. Дымов // Инженерный вестник Дона. – 2015. – Т. 34. – №. 1-2. – С. 40.
 119. Андрианов Р. А. Влияние минеральных наполнителей на пожароопасность вторичного ПВХ / Р.А. Андрианов, Б.И. Булгаков, М.Н. Попова // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – №. 2. – С. 49-51.
 120. Ершова О. В. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О.В. Ершова, С.К. Ивановский, Л.В. Чупрова, А.Н. Бахаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – №. 4-1. – С. 14-18.
 121. Классификация и виды наполнителей [Электронный ресурс] / Sammas –URL: <http://sammas.ru/spravochnik-materialov/napolniteli/klassifikatsiya-i-vidy.html> (дата обращения: 26.05.2017).
 122. Мельниченко М. А. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных

- композиционных материалов / М.А. Мельниченко, О.В. Ершова, Л.В. Чупрова // Молодой ученый. – 2015. – №. 16. – С. 199-202.
123. Мосин О. В. Минерал шунгит. Структура и свойства / О.В. Мосин, И. И. Игнатов // Наноиндустрия. 2013. №.3. С.32-39.
124. Шахова В. Н. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования / В.Н. Шахова, А.А. Воробьева, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – №. 11-2. – С. 320-325.
125. Крыжановский В. К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс. Учебное пособие. Научные основы и технологии. 2009. - 204 с.
126. Крыжановский В. К. Технические свойства полимерных материалов. Санкт-Петербург. Профессия. 2005. - 248 с.
127. Краус С.В. Гранулирование крахмалопродуктов и реологические характеристики гранулятов / С.В. Краус, А.Л. Пешехонова, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова // Хранение и переработка сельхозсырья. –1997. – Т. 7. – С. 34–37.
128. Антоненко О.И. Термодинамика взаимодействия в наполненных бинарных смесях полимеров: автореф. дис., канд.техн.наук: 01.04.19. 1991.
129. Кац Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие // М.: Химия. – 1981.
130. Mastalygina E. E. et al. Investigation of Polypropylene/Low-Density Polyethylene Blends // A Systematic Approach to Experiments, Evaluation, and Modeling; Apple Academic Press Inc.: Berlin/Heidelberg, Germany. – 2016. – С. 103-121.
131. Фролова Ю.В. Создание упаковочных полимерных материалов с антимикробными свойствами / Ю.В. Фролова, И.А. Кирш, О.В. Безнаева, Д.А. Помогова, А.А. Тихомиров // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7. – №. 3. – С. 145-152 <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-3-145-152>.
132. Jideani V. A., Vogt K. Antimicrobial packaging for extending the shelf life of bread—A review // Critical reviews in food science and nutrition. – 2016. – Т. 56. –

- №. 8. – С. 1313-1324. <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.768198>
133. Fang Z. et al. Active and intelligent packaging in meat industry //Trends in Food Science & Technology. – 2017. – Т. 61. – С. 60-71. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.002>
134. Cazón P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review //Food Hydrocolloids. – 2017. – Т. 68. – С. 136-148. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>
135. Pobiega K., Kraśniewska K., Gniewosz M. Application of propolis in antimicrobial and antioxidative protection of food quality–A review //Trends in food science & technology. – 2019. – Т. 83. – С. 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.11.007>
136. Zahra S. A. et al. Food packaging in perspective of microbial activity: a review //The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences. – 2016. – Т. 6. – №. 2. – С. 752-757 DOI:10.15414/jmbfs.2016.6.2.752-757.
137. Han J. W. et al. Food packaging: A comprehensive review and future trends //Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2018. – Т. 17. – №. 4. – С. 860-877. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12343>
138. Кирш И.А. Упаковочные материалы для пищевой продукции с антимикробным компонентом природного происхождения / И.А. Кирш, Ю.В. Фролова, Д.М. Мясенко // Пищевая промышленность. – 2018. – №. 1. – С. 24-25.
139. Gaikwad K. K., Singh S., Lee Y. S. Antimicrobial and improved barrier properties of natural phenolic compound-coated polymeric films for active packaging applications //Journal of Coatings Technology and Research. – 2019. – Т. 16. – С. 147-157. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0109-9>
140. Khaneghah A. M., Hashemi S. M. B., Limbo S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions //Food and Bioproducts Processing. – 2018. – Т. 111. – С. 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.001>
141. Huang T. et al. Polymeric antimicrobial food packaging and its applications //Polymers. – 2019. – Т. 11. – №. 3. – С. 560. <https://doi.org/10.3390/polym11030560>

142. Otoni C. G. et al. Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads //Food Research International. – 2016. – Т. 83. – С. 60-73. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.02.018>
143. Liu Y. et al. Electrospun antimicrobial polylactic acid/tea polyphenol nanofibers for food-packaging applications //Polymers. – 2018. – Т. 10. – №. 5. – С. 561. <https://doi.org/10.3390/polym10050561>
144. Zhong Y. et al. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review //Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2020. – Т. 3. – №. 1. – С. 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>
145. Malhotra B., Keshwani A., Kharkwal H. Antimicrobial food packaging: Potential and pitfalls //Frontiers in microbiology. – 2015. – Т. 6. – С. 611. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00611>
146. Anpilova A. Y. et al. Methods for cellulose modification in the development of polymeric composite materials //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – Т. 14. – С. 176-182. <https://doi.org/10.1134/S1990793120010029>
147. Guynot M. E. et al. An attempt to minimize potassium sorbate concentration in sponge cakes by modified atmosphere packaging combination to prevent fungal spoilage //Food microbiology. – 2004. – Т. 21. – №. 4. – С. 449-457. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2003.10.003>
148. Максанова Л. А. Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе, применяемые в пищевой промышленности. Учебное пособие. Москва. КолосС. 2005. 212 с.
149. Cagri A., Ustunol Z., Ryser E. T. Antimicrobial, mechanical, and moisture barrier properties of low pH whey protein-based edible films containing p-aminobenzoic or sorbic acids //Journal of Food Science. – 2001. – Т. 66. – №. 6. – С. 865-870. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15188.x>
150. Baldevraj R. S. M., Jagadish R. S. Incorporation of chemical antimicrobial agents into polymeric films for food packaging //Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging. – 2011. – С. 368-420. <https://doi.org/10.1533/9780857092786.3.368>

151. Alemdar A., Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls //Bioresource technology. – 2008. – T. 99. – №. 6. – C. 1664-1671.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>
152. Chen W. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process //Cellulose. – 2011. – T. 18. – C. 433-442. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9497-z>
153. Jonoobi M. et al. Physicochemical characterization of pulp and nanofibers from kenaf stem //Materials letters. – 2011. – T. 65. – №. 7. – C. 1098-1100.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.054>
154. Khalil H. P. S. A. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review //Carbohydrate polymers. – 2014. – T. 99. – C. 649-665.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
155. Cha D. S., Chinnan M. S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review //Critical reviews in food science and nutrition. – 2004. – T. 44. – №. 4. – C. 223-237. <https://doi.org/10.1080/10408690490464276>
156. Uz M., Altinkaya S. A. Development of mono and multilayer antimicrobial food packaging materials for controlled release of potassium sorbate //LWT-Food Science and Technology. – 2011. – T. 44. – №. 10. – C. 2302-2309.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.05.003>
157. Ebrahimi H. et al. Investigation of developed clay-nanocomposite packaging film on quality of peach fruit (*Prunus persica* Cv. Alberta) during cold storage //Journal of Food Processing and Preservation. – 2018. – T. 42. – №. 2.
<https://doi.org/10.1111/jfpp.13466>
158. Nguyen V. T. et al. Antibacterial activity of TiO₂-and ZnO-decorated with silver nanoparticles //Journal of Composites Science. – 2019. – T. 3. – №. 2. – C. 61.
<https://doi.org/10.3390/jcs3020061>
159. Sánchez-López E. et al. Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview //Nanomaterials. – 2020. – T. 10. – №. 2. – C. 292.

- <https://doi.org/10.3390/nano10020292>
160. Fahma F. et al. Isolation, preparation, and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB) //Cellulose. – 2010. – Т. 17. – С. 977-985. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9436-4>
 161. Norrrahim M. N. F. et al. Superheated steam pretreatment of cellulose affects its electrospinnability for microfibrillated cellulose production //Cellulose. – 2018. – Т. 25. – С. 3853-3859. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1859-3>
 162. Alemdar A., Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls //Bioresource technology. – 2008. – Т. 99. – №. 6. – С. 1664-1671. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>
 163. Fasihnia S. H. et al. Development of novel active polypropylene based packaging films containing different concentrations of sorbic acid //Food Packaging and Shelf Life. – 2018. – Т. 18. – С. 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.10.001>
 164. Haghghi-Manesh S., Azizi M. H. Active packaging systems with emphasis on its applications in dairy products //Journal of Food Process Engineering. – 2017. – Т. 40. – №. 5. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12542>
 165. Lee J. W., Son S. M., Hong S. I. Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application //Journal of Food Engineering. – 2008. – Т. 86. – №. 4. – С. 484-493. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.10.025>
 166. Федотова О.Б. "Активная упаковка" из полимерных материалов О.Б. Федотова, Д.М. Мяленко, А. В. Шалаева // Пищевая промышленность. – 2010. – №.1. – С. 22-23.
 167. Федотова О.Б. Нетрадиционный подход к обеззараживанию пищевой упаковки / О.Б. Федотова, Д.М. Мяленко // Молочная промышленность. – 2016. – №. 1. – С. 25-27.
 168. Cooksey K. Utilization of antimicrobial packaging films for inhibition of selected microorganisms. – 2000. DOI: 10.1021/bk-2000-0753.ch003
 169. Torlak E., Sert D. Antibacterial effectiveness of chitosan–propolis coated

- polypropylene films against foodborne pathogens //International Journal of Biological Macromolecules. – 2013. – T. 60. – C. 52-55. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.013>
170. Ramos M. et al. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging //Journal of food engineering. – 2012. – T. 109. – №. 3. – C. 513-519. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.031>
171. Meira S. M. M. et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites containing nisin as antimicrobial food packaging //Food and bioprocess technology. – 2014. – T. 7. – C. 3349-3357. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1335-5>
172. Llana-Ruiz-Cabello M. et al. Characterisation and antimicrobial activity of active polypropylene films containing oregano essential oil and Allium extract to be used in packaging for meat products //Food Additives & Contaminants: Part A. – 2018. – T. 35. – №. 4. – C. 783-792. <https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1422282>
173. Krepker M. et al. Antimicrobial carvacrol-containing polypropylene films: Composition, structure and function //Polymers. – 2018. – T. 10. – №. 1. – C. 79. <https://doi.org/10.3390/polym10010079>
174. Sreekumar P. A. et al. LDPE filled with LLDPE/Starch masterbatch: Rheology, morphology and thermal analysis //Arabian Journal for Science and Engineering. – 2014. – T. 39. – C. 8491-8498. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1467-y>
175. Chen C. et al. Optimization of the preparation process of biodegradable masterbatches and characterization of their rheological and application properties //Polymer Testing. – 2018. – T. 70. – C. 526-532. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.08.011>
176. Dzubak P. et al. Pharmacological activities of natural triterpenoids and their therapeutic implications //Natural product reports. – 2006. – T. 23. – №. 3. – C. 394-411 <https://doi.org/10.1039/B515312N>.
177. Arvanitoyannis I. S., Kotsanopoulos K. V. Migration phenomenon in food packaging. Food–package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation—a review //Food and Bioprocess Technology. – 2014. – T. 7. –

- C. 21-36. <https://doi.org/10.1007/s11947-013-1106-8>
178. Alakurtti S. et al. Pharmacological properties of the ubiquitous natural product betulin // *European journal of pharmaceutical sciences*. – 2006. – Т. 29. – №. 1. – С. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2006.04.006>
179. Tolstikova T. G. et al. Biological activity and pharmacological prospects of lupane terpenoids: I. Natural lupane derivatives // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2006. – Т. 32. – С. 37-49. <https://doi.org/10.1134/S1068162006010031>
180. Blondeau D. et al. Antimicrobial activity and chemical composition of white birch (*Betula papyrifera* Marshall) bark extracts // *Microbiologyopen*. – 2020. – Т. 9. – №. 1. – С. e00944. <https://doi.org/10.1002/mbo3.944>
181. Тургунбаев Ш.Ш., Хаитбаев А.Х. Получение экстрактивных веществ березы Ш.Ш. Тургунбаев, А.Х. Хаитбаев // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* 2020. № 8 (74). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10603> (дата обращения: 24.10.2024).
182. Хаитбаев А.Х. Синтез бетулиновой кислоты / А.Х. Хаитбаев, Ш.Ш. Тургунбаев // *Вестник ФерГУ*. – 2019. – № 4. – С. 24–28.
183. Drąg-Zalesińska M., Borska S. Betulin and its derivatives—precursors of new drugs // *World Scientific News*. – 2019. – Т. 127. – №. 3. – С. 123-138. <https://journal.tinkoff.ru/media/birch-bark-benefits-2.ff0eff.pdf>
184. Huang T., Li D., Ek M. Water repellency improvement of cellulosic textile fibers by betulin and a betulin-based copolymer // *Cellulose*. – 2018. – Т. 25. – №. 3. – С. 2115-2128. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1695-5>
185. Huang T. et al. Hydrophobic and antibacterial textile fibres prepared by covalently attaching betulin to cellulose // *Cellulose*. – 2019. – Т. 26. – С. 665-677. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02265-8>
186. Воробьева О.А. Разработка и стандартизация фитопрепарата бетулина и тимола на основе масла семян тыквы. // Диссертация кандидата наук. Самарский государственный медицинский университет. Самара – 2016. – 120 С.

187. Amiri S. et al. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects // *Biotechnology advances*. – 2020. – Т. 38. – С. 107409. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.008>
188. Нагорный М. Ю. Разработка модифицированного комбинированного материала для упаковки молочных продуктов // автореферат диссертации кандидата наук. Всероссийский научный исследовательский институт мясной промышленности им. В.М. Горбатова. Москва. – 2013. – 104 с.
189. Tuli H. S. et al. Anti-inflammatory and anticancer properties of birch bark-derived betulin: recent developments // *Plants*. – 2021. – Т. 10. – №. 12. – С. 2663. <https://doi.org/10.3390/plants10122663>
190. ASTM A. D1653-13: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films // ASTM International: West Conshohocken, PA, USA. – 2013.
191. Кирш И.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке / И.А. Кирш, В.В. Ананьев, Т.И. Чалых, Д.А. Согрина, Д.А. Помогаева // *Пластические массы* – 2014. – №. 11. – С. 45-48.
192. Aneli J. N., Jimenez A., Kubica S. (ed.). *Chemistry and physics of modern materials: processing, production and applications*. – CRC Press, 2013.
193. Кирш И. А. Установление зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики / И.А. Кирш, Ю.В. Бабин, В.В. Ананьев, И.С. Тверитникова, В.А. Романова, О.А. Банникова, О.В. Безнаева // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2019. – №. 2. – С. 85-90.
194. Kirsh I. A., Chalykh T. I., Pomogova D. A. Modification of polymers and mixtures of incompatible polymers by exposure of their melts to ultrasound // *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. – 2016. – Т. 8. – №. 1. – С. 1152-1163.
195. SAC GB/T 1038-2000 (China National Standards 2000). *Plastics—Film and Sheeting—Determination of Gas Transmission—Differential—Pressure Method*;

- Standards Press of China: Beijing, China, 2000.
196. ISO 16929:2019 (International Standard 2019). Plastics—Determination of the Degree of Disintegration of Plastic Materials under Defined Composting Conditions in a Pilot-Scale Test; ISO: Geneva, Switzerland, 2019.
 197. ISO 4833-1:2013 (International Standard 2013). Microbiology of the Food Chain—Horizontal Method for the Enumeration of Microorganisms—Part 1: Colony Count at 30 Degrees C by the Pour Plate Technique; ISO: Geneva, Switzerland, 2013.
 198. Rizzarelli P. et al. Influence of photo-oxidation on the performance and soil degradation of oxo-and biodegradable polymer-based items for agricultural applications //Polymer Degradation and Stability. – 2021. – T. 188. – C. 109578. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109578>
 199. Xu J. et al. Photo-oxidation and biodegradation of polyethylene films containing polyethylene glycol modified TiO₂ as pro-oxidant additives //Polymer Composites. – 2018. – T. 39. – C. E531-E539. <https://doi.org/10.1002/pc.24679>
 200. Yang W. et al. Enhanced photocatalytic oxidation and biodegradation of polyethylene films with PMMA grafted TiO₂ as pro-oxidant additives for plastic mulch application //Polymer composites. – 2018. – T. 39. – №. 10. – C. 3409-3417. <https://doi.org/10.1002/pc.24358>
 201. Kyrikou I. et al. Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching film with pro-oxidants //Polymer Degradation and Stability. – 2011. – T. 96. – №. 12. – C. 2237-2252. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.001>
 202. Weiland M., Daro A., David C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene //Polymer degradation and Stability. – 1995. – T. 48. – №. 2. – C. 275-289. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00040-S](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00040-S)
 203. Jakubowicz I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE) //Polymer degradation and stability. – 2003. – T. 80. – №. 1. – C. 39-43. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00380-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00380-4)
 204. TDPA™ Oxo-biodegradable Plastic Additives | EPI Environmental Products [Electronic resource]. URL: <https://epi-global.com/> (accessed: 04.08.2022).
 205. Chiellini E. et al. Oxo-biodegradable polymers: Present status and future perspectives

- //Handbook of biodegradable polymers: synthesis, characterization and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim. – 2011. DOI:10.1002/9783527635818
206. Koutny M., Lemaire J., Delort A. M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives //Chemosphere. – 2006. – Т. 64. – №. 8. – С. 1243-1252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.060>
207. Corti A. et al. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing prooxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation //Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Т. 95. – №. 6. – С. 1106-1114. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.018>
208. Chiellini E., Corti A., Swift G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes //Polymer degradation and stability. – 2003. – Т. 81. – №. 2. – С. 341-351. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00105-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00105-8)
209. Reddy M. M. et al. Biodegradation of montmorillonite filled oxo-biodegradable polyethylene //Journal of applied polymer science. – 2009. – Т. 113. – №. 5. – С. 2826-2832. <https://doi.org/10.1002/app.30327>
210. Sen S. K., Raut S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – Т. 3. – №. 1. – С. 462-473. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.003>
211. Yashchuk O., Portillo F. S., Hermida E. B. Degradation of polyethylene film samples containing oxo-degradable additives //Procedia Materials Science. – 2012. – Т. 1. – С. 439-445. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.059>
212. Выдрина Т. С. Свойства древесно-полимерных композитов на основе аграрных отходов и активатора разложения / Т.С. Выдрина, А.В. Артемов, А.Е. Шкуро, П.С. Кривоногов, А.В. Савиновских // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23. – №. 10. – С. 25-29.
213. Vijayakumar C. T. et al. Development of photodegradable environment friendly polypropylene films //Plastic and Polymer Technology. – 2013. – Т. 2. – №. 1. – С. 22-37.
214. Е А. Европа запретила одноразовый пластик: чего ждать в России | РБК Тренды [Электронный ресурс]. URL:

- <https://trends.rbc.ru/trends/green/60e829f79a794766ad12a657> (accessed: 01.08.2022).
215. А Р. Россия без пластика: названы сроки полного запрета одноразовых изделий [Электронный ресурс]. URL: <https://www.bfm.ru/news/480489> (accessed: 01.08.2022).
216. Kirsh I. et al. Influence of the ultrasonic treatment on the properties of polybutylene adipate terephthalate, modified by antimicrobial additive //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 10. – С. 2412. <https://doi.org/10.3390/polym12102412>
217. Подденежный Е. Н. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор) / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, А.А. Алексеенко, Н.Е. Дробышевская, О. В. Урецкая // Вестник Гомельского государственного технического университета им. ПО Сухова. – 2015. – Т. 1. – №. 2 (61). – С. 31-41.
218. Кряжев В. Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала / В.Н. Кряжев, В.В. Романов, В.А. Широков // Химия растительного сырья. – 2010. – №. 1. – С. 5-12.
219. Chandra P. et al. Microbial lipases and their industrial applications: a comprehensive review //Microbial cell factories. – 2020. – Т. 19. – С. 1-42. <https://doi.org/10.1186/s12934-020-01428-8>
220. Rouilly A., Rigal L. Agro-materials: a bibliographic review //Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2002. – Т. 42. – №. 4. – С. 441-479. <https://doi.org/10.1081/МС-120015987>
221. Суворова А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А.И. Суворова, И.С. Тюкова, Е.И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – №. 5. – С. 494-504.
222. Angellier H. et al. Thermoplastic starch– waxy maize starch nanocrystals nanocomposites //Biomacromolecules. – 2006. – Т. 7. – №. 2. – С. 531-539. <https://doi.org/10.1021/bm050797s>
223. Ratnayake W. S. et al. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars //Food

- chemistry. – 2001. – Т. 74. – №. 2 – С 189-202. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00124-8)
224. Федотова О. Б. О биоразлагаемой упаковке и перспективе ее использования / О.Б. Федотова // Молочная промышленность. – 2020. – №. 1. – С. 10-12.
225. Pryanichnikova N., Fedotova O. Some aspects of creating functional coatings on dairy products //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – Т. 677. – №. 3. – С. 032031 DOI: 10.1088/1755-1315/677/3/032031.
226. Пряничникова Н. С. Съедобная упаковка: транспорт для функциональных и биоактивных соединений / Н.С. Пряничникова // Молочная река. – 2020. – №. 4. – С. 32-34.
227. Raj B., K U. S., Siddaramaiah. Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications //Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute. – 2004. – Т. 23. – №. 1. – С. 32-45. <https://doi.org/10.1002/adv.10068>
228. Chemically modified plasticized starch compositions by extrusion processing - Patent US-7153354-B2 - PubChem [Electronic resource]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/US-7153354-B2> (accessed: 28.02.2023).
229. Wilpiszewska K., Spychaj T. Chemiczna modyfikacja skrobi na drodze reaktywnego wytłaczania //Polimery. – 2008. – Т. 53. – №. 4. – С. 268-275.
230. Мукатова М.Д. Пищевая биоразлагаемая пленка с использованием хитозана / М.Д. Мукатова, С.А. Соколов, М.С. Моисеенко, Н.А. Киричко // Вестник астраханского государственного технического университета. Серия: рыбное хозяйство. – 2018. №.3 - С.124-131 DOI: 10.24143/2073-5529-2018-3-124-131.
231. Пряничникова Н.С. Защитные покрытия для пищевых продуктов. // Современные достижения биотехнологии. Техника, технологии и упаковка для реализации инновационных проектов на предприятиях пищевой и биотехнологической промышленности материалы VII Международной научно-практической конференции. Пятигорск. – 2020. – С. 86–89.
232. Fedotova O. B., Pryanichnikova N. S. Research of the polyethylene packaging layer

- structure change in contact with a food product at exposure to ultraviolet radiation //Food systems. – 2021. – Т. 4. – №. 1. – С. 56-61. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-1-56-61>
233. Пряничникова Н. С., Федотова О. Б. Использование приемов квалиметрического проектирования при создании функциональных покрытий на продуктах питания //Современная биотехнология: актуальные вопросы, инновации и достижения. Сборник тезисов Всероссийской с международным участием онлайн-конференции. Под общей редакцией А.Ю. Просекова. Кемерово. – 2020. – С. 141-143.
234. Кубенко Е.Г. Разработка технологии получения хитозана из гаммаруса азовского и его использование при производстве растительно-рыбных пищевых продуктов. 2014. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-tekhnologii-polucheniya-khitozana-iz-gammarusa-azovskogo-i-ego-ispolzovanie-pri-p> (accessed: 01.08.2022).
235. Kalita N. K. et al. End-of-life evaluation and biodegradation of Poly (lactic acid)(PLA)/Polycaprolactone (PCL)/Microcrystalline cellulose (MCC) polyblends under composting conditions //Chemosphere. – 2020. – Т. 247. – С. 125875. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125875>
236. Sharma R., Jafari S. M., Sharma S. Antimicrobial bio-nanocomposites and their potential applications in food packaging //Food Control. – 2020. – Т. 112. – С. 107086. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107086>
237. Cellulose. D. Klemm, H.P. Shmauder and T. Heinze E.J. Vandamme, S. De Baets A.S. Eds. . Polysaccharides II // Biopolymers. – 2002. – Том. 6. – С. 275–319.
238. Bahmid N. A. et al. Development of a moisture-activated antimicrobial film containing ground mustard seeds and its application on meat in active packaging system //Food Packaging and Shelf Life. – 2021. – Т. 30. – С. 100753. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100753>
239. Gelse K., Pöschl E., Aigner T. Collagens—structure, function, and biosynthesis //Advanced drug delivery reviews. – 2003. – Т. 55. – №. 12. – С. 1531-1546. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.08.002>

240. Yoshioka N. K. et al. Structural changes in the collagen network of joint tissues in late stages of murine OA //Scientific reports. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 9159. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13062-y>
241. Accinelli C. et al. Field studies on the deterioration of microplastic films from ultra-thin compostable bags in soil //Journal of Environmental Management. – 2022. – Т. 305. – С. 114407. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114407>
242. Emadian S. M., Onay T. T., Demirel B. Biodegradation of bioplastics in natural environments //Waste management. – 2017. – Т. 59. – С. 526-536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>
243. Rudnik E., Briassoulis D. Degradation behaviour of poly (lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing //Industrial Crops and Products. – 2011. – Т. 33. – №. 3. – С. 648-658. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.031>
244. Заиков Г. Е. Почему стареют полимеры / Г.Е. Заиков // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – №. 12. – С. 48-55.
245. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров учеб. пособие. Москва. МИТХТ. 1990. - 151 С.
246. Ejaz M. et al. Zinc oxide nanorods/clove essential oil incorporated Type B gelatin composite films and its applicability for shrimp packaging //Food Packaging and Shelf Life. – 2018. – Т. 15. – С. 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.12.004>
247. Wang L. et al. Fat content and storage conditions are key factors on the partitioning and activity of carvacrol in antimicrobial packaging //Food Packaging and Shelf Life. – 2020. – Т. 24. – С. 100500. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100500>
248. Федотова О. Б. Актуальные направления исследований в области упаковки для молочной продукции //Сборник научных трудов к 75-летию со дня основания ВНИИМС" Научные подходы к решению актуальных вопросов в области переработки молока". Углич. 2019. – С. 261-265.
249. Мясенко Д. М. Совершенствование технологии расфасовки молочной продукции путем обеззараживания потребительской тары импульсным ультрафиолетовым излучением // автореферат диссертации кандидата наук.

- Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности им. ВМ Горбатова. Москва. 2009. 46 с.
250. Нейман М.Б. Старение и светостабилизация полимеров / Москва издательство Наука. – 1964.
251. Матвеева Е. Н., Козодой А. А., Гольдберг А. Л. Тезисы докладов на совещании по старению и стабилизации полимеров. Акад. наук СССР. Гос. ком. Совета Министров СССР по химии. М-во высш. и сред. спец. образования РСФСР. - Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1961. - 79 с.
252. Тертышная Ю.В. Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики полилактида и его смесей с полиэтиленом Ю.В. Тертышная, М.В. Поздорова //Физическая химия. – 2020. – Т. 14. №.1– С. 167-175. <https://doi.org/10.1134/S1990793120010170>
253. Здановская В.Г. Ультрафиолетовые лучи в промышленности и быту / В.Г. Здановская // Техника и оборудование для села. – 2002. – Том. 5. – С. 12–13.
254. Асякина Л. К. Влияние ультрафиолетового излучения на свойства упаковочных материалов / Л.К. Асякина, Л.С. Дышлок //Актуальные вопросы индустрии напитков. – 2017. – №. 1. – С. 17-18.
255. Yousif E., Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene //SpringerPlus. – 2013. – Т. 2. – С. 1-32. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>
256. Lu T. et al. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites //Polymer degradation and stability. – 2018. – Т. 154. – С. 203-210. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004>
257. Варьян И. А. Влияние природы биоразлагаемого компонента на процесс биodeградации композиций на основе полиэтилена / И.А.Варьян, М.В. Поздорова, Ю.В. Тертышная, Н.Н. Колесникова, А.А. Попова //Новые материалы и перспективные технологии. – 2020. – С. 490-494.
258. Hsu S. T., Tan H., Yao Y. L. Effect of excimer laser irradiation on crystallinity and chemical bonding of biodegradable polymer //Polymer Degradation and Stability. – 2012. – Т. 97. – №. 1. – С. 88-97.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.006>

259. Тертышная Ю. В. Влияние биодеструкторов на деградацию пленок на основе полиэтилена / Ю.В. Тертышная, П.В. Пантюхов, А.А. Ольхов, А.А. Попов // Пластические массы. – 2012. – №. 5. – С. 61-63.
260. Тертышная Ю.В. Полимерные материалы в промышленности и сельском хозяйстве // Плехановский научный бюллетень. – 2022. – Том. 2(22). – С. 118–125.
261. Мурзаканова М. М. Полимерные материалы, устойчивые к действию высоких температур / М.М. Мурзаканова, А.Х. Шаов, Т.А. Борукаев // Композиционные материалы в промышленности. – 2010. – С. 417-420.
262. Мурзаканова М. М. Новые ингибиторы термоокислительной деструкции для полимерных материалов / М.М. Мурзаканова, Т.А. Борукаев, А.К. Микитаев // Материаловедение. – 2010. – №. 8. – С. 40-44.
263. Кузаев А.И. Действие и УФ-облучения на полипропиленовые пленки. Черноголов / А. И. Кузаев, С. И. Кузина, В. И. Герасимов и др.; АН СССР, Отделение Ин-та хим. физики. - Препр. - пос. Черноголовка (Моск. обл.) : ОИХФ, 1990. - 15 с.
264. Мурзаканова М. М. Повышение устойчивости ПЭВП к действию УФ-света / М.М. Мурзаканова, Т.А. Борукаев, А.К. Микитаев // Пластические массы. – 2012. – №. 5. – С. 13-16.
265. Фильчакова С. А. Микробиологическая чистота упаковки для молочных продуктов / С.А. Фильчакова // Молочная промышленность. – 2008. – №. 7. – С. 44-46.
266. Козлов Н. П. Новая импульсная технология обеззараживания упаковочных материалов / Н.П. Козлов, О.Б. Федотова, С.Г. Шашковский // В Сборник научных трудов 6-й Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике. Москва. НИЦ «Инженер». 2003. - С. 206-207.
267. Романовская В. А. Влияние γ -излучения и дегидратации на выживаемость бактерий, изолированных из зоны отчуждения Чернобыльской АЭС / В.А. Романовская, П.В. Рокитко, А.Н. Михеев, Н.И. Гуца, Н.А. Черная //

- Микробиология. – 2002. – Т. 71. – №. 5. – С. 705.
268. Vázquez-Mazo P. et al. Development of a novel milk processing to produce yogurt with improved quality // Food and Bioprocess Technology. – 2019. – Т. 12. – С. 964-975. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02269-z>
269. Мяленко Д. М. Обеззараживание тары и упаковки УФ-излучением / Д.М. Мяленко // Молочная промышленность. – 2008. – №. 8. – С. 78-78.
270. Федотова О.Б. Мяленко Д.М. Шашаковский С.Г. Асептическая обработка термоформованной тары / О.Б. Федотова, Д.М. Мяленко, С.Г. Шашаковский // Переработка молока. – 2008. – Том. 1. – С. 44–46.
271. Мяленко Д. М. Совершенствование технологии расфасовки молочной продукции путем обеззараживания потребительской тары импульсным ультрафиолетовым излучением // автореферат диссертации кандидата наук. Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности им. ВМ Горбатова. Москва. – 2009. - 135 С.
272. Федотова О. Б. Краткий обзор требований к функциональным свойствам и безопасности упаковочных материалов для кондитерских изделий / О.Б. Федотова // Хлебопродукты. – 2012. – №. 11. – С. 54-55.
273. Зеленев М. Ю. Исследование кинетики радиационного окисления полимеров калориметрическим методом / М.Ю. Зеленев, А.А. Коптелов, С.В. Карязов, Ю.В. Зеленев // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – №. 9. – С. 45-48.
274. Andrady A. L. Microplastics in the marine environment // Marine pollution bulletin. – 2011. – Т. 62. – №. 8. – С. 1596-1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
275. Zarfl C., Matthies M. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? // Marine Pollution Bulletin. – 2010. – Т. 60. – №. 10. – С. 1810-1814. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.05.026>
276. PlasticsEurope (2016) Plastics—The Facts 2016: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Brussels, Belgium.
277. Lehner R. et al. Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on

- human health //Environmental science & technology. – 2019. – Т. 53. – №. 4. – С. 1748-1765. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05512>
278. Picó Y., Barceló D. Analysis and prevention of microplastics pollution in water: current perspectives and future directions //ACS omega. – 2019. – Т. 4. – №. 4. – С. 6709-6719. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00222>
279. Carpenter E. J., Smith Jr K. L. Plastics on the Sargasso Sea surface //Science. – 1972. – Т. 175. – №. 4027. – С. 1240-1241. <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>
280. Verschoor A. et al. Quick scan and prioritization of microplastic sources and emissions //RIVM Letter report. – 2014.
281. Kole P. J. et al. Wear and tear of tyres: a stealthy source of microplastics in the environment //International journal of environmental research and public health. – 2017. – Т. 14 №. 10. – С. 1265. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>
282. Amato-Lourenço L. F. et al. An emerging class of air pollutants: potential effects of microplastics to respiratory human health? //Science of the total environment. – 2020. – Т. 749. – С. 141676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141676>
283. Rillig M. C., Ingraffia R., de Souza Machado A. A. Microplastic incorporation into soil in agroecosystems //Frontiers in plant science. – 2017. – Т. 8. – С. 1805 <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01805>.
284. Cole M. et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review //Marine pollution bulletin. – 2011. – Т. 62. – №. 12. – С. 2588-2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
285. Блиновская Я. Ю., Высоцкая М. В. Анализ системы управления морским мусором в регионе NOWPAP / Я.Ю Блиновская, М.В. Высоцкая // Вестник Морского государственного университета. Серия: Теория и практика защиты моря. – 2012. – №. 55. – С. 3-11.
286. Kershaw P. J., Rochman C. M. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part 2 of a global assessment //Reports and studies-IMO/FAO/Unesco-ЮС/ВМО/ИАЕА/UN/UNEP joint group of experts on the scientific aspects of

- marine environmental protection (GESAMP) Eng No. 93. – 2015.
287. Lebreton L. C. M. et al. River plastic emissions to the world's oceans //Nature communications. – 2017. – T. 8. – №. 1. – C. 15611. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>
288. Meijer L. J. J. et al. More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean //Science advances. – 2021. – T. 7. – №. 18 DOI: 10.1126/sciadv.aaz5803.
289. Liu Y. et al. Facile synthesis of Bi₂MoO₆/ZnSnO₃ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue //Applied Surface Science. – 2018. – T. 430. – C. 561-570. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.231>
290. Gall S. C., Thompson R. C. The impact of debris on marine life //Marine pollution bulletin. – 2015. – T. 92. – №. 1-2. – C. 170-179. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.041>
291. Li J. et al. Microplastics in mussels sampled from coastal waters and supermarkets in the United Kingdom //Environmental pollution. – 2018. – T. 241. – C. 35-44. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.038>
292. Bergmann M. Marine Anthropogenic Litter. – 2015 DOI:10.1007/978-3-319-16510-3.
293. Mato Y. et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment //Environmental science & technology. – 2001. – T. 35. – №. 2. – C. 318-324. <https://doi.org/10.1021/es0010498>
294. Rios L. M., Moore C., Jones P. R. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment //Marine pollution bulletin. – 2007. – T. 54. – №. 8. – C. 1230-1237. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.03.022>
295. Zarfl C., Matthies M. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? //Marine Pollution Bulletin. – 2010. – T. 60. – №. 10. – C. 1810-1814. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.05.026>
296. Mato Y. et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment //Environmental science & technology. – 2001. – T. 35. – №. 2.

- C. 318-324. <https://doi.org/10.1021/es0010498>
297. Ryan P. G., Connell A. D., Gardner B. D. Plastic ingestion and PCBs in seabirds: is there a relationship? //Marine pollution bulletin. – 1988. – T. 19. – №. 4. – C. 174-176. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(88\)90674-1](https://doi.org/10.1016/0025-326X(88)90674-1)
298. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000 Chapter 5.10 Polychlorinated biphenyls (PCBs) <https://pdf4pro.com/view/chapter-5-10-polychlorinated-biphenyls-pcbs-39dee7.html>.
299. Thompson R. C. et al. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends //Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences. – 2009. – T. 364. – №. 1526. – C. 2153-2166. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>
300. Horton A. A. et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities //Science of the total environment. – 2017. – T. 586. – C. 127-141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
301. Nizzetto L., Futter M., Langaas S. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?. – 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04140>
302. Jambeck J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean //science. – 2015. – T. 347. – №. 6223. – C. 768-771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
303. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made //Science advances. – 2017. – T. 3. – №. 7 DOI:10.1126/sciadv.1700782.
304. de Souza Machado A. A. et al. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems //Global change biology. – 2018. – T. 24. – №. 4. – C. 1405-1416. <https://doi.org/10.1111/gcb.14020>
305. Sohoni P., Sumpter J. P. Several environmental oestrogens are also anti-androgens //Journal of endocrinology. – 1998. – T. 158. – №. 3. – C. 327-340.
306. Forte M. et al. Polystyrene nanoparticles internalization in human gastric adenocarcinoma cells //Toxicology in Vitro. – 2016. – T. 31. – C. 126-136. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2015.11.006>
307. Hamoir J. et al. Effect of polystyrene particles on lung microvascular permeability in

- isolated perfused rabbit lungs: role of size and surface properties //Toxicology and Applied Pharmacology. – 2003. – T. 190. – №. 3. – C. 278-285.
[https://doi.org/10.1016/S0041-008X\(03\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0041-008X(03)00192-3)
308. Jeong C. B. et al. Microplastic size-dependent toxicity, oxidative stress induction, and p-JNK and p-p38 activation in the monogonont rotifer (*Brachionus koreanus*) //Environmental science & technology. – 2016. – T. 50. – №. 16. – C. 8849-8857.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01441>
309. Oberdürster G. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2000. – T. 358. – №. 1775. – C. 2719-2740.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0680>
310. Mattsson K. et al. Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain //Scientific reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 11452. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10813-0>
311. Huerta Lwanga E. et al. Microplastics in the terrestrial ecosystem: implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae) //Environmental science & technology. – 2016. – T. 50. – №. 5. – C. 2685-2691.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05478>
312. Schmid O., Stoeger T. Surface area is the biologically most effective dose metric for acute nanoparticle toxicity in the lung //Journal of Aerosol Science. – 2016. – T. 99. – C. 133-143. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.12.006>
313. Dris R. et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment? //Marine pollution bulletin. – 2016. – T. 104. – №. 1-2. – C. 290-293.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>
314. Dris R. et al. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris //Environmental Chemistry. – 2015. – T. 12. – №. 5. – C. 592-599.
<https://doi.org/10.1071/EN14167>
315. Cai L. et al. Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence //Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – T. 24. – C. 24928-24935.

- <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0116-x>
316. Liu K. et al. Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai //Science of the total environment. – 2019. – T. 675. – C. 462-471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.110>
317. Wright S. L. et al. Atmospheric microplastic deposition in an urban environment and an evaluation of transport //Environment international. – 2020. – T. 136. – C. 105411. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105411>
318. Abbasi S. et al. Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran //Environmental pollution. – 2019. – T. 244. – C. 153-164. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.039>
319. Dehghani S., Moore F., Akhbarizadeh R. Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran //Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – T. 24. – C. 20360-20371. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9674-1>
320. Vianello A. et al. Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin //Scientific reports. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 8670. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45054-w>
321. Gasperi J. et al. First overview of microplastics in indoor and outdoor air //15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment. – 2015.
322. Dris R. et al. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments //Environmental pollution. – 2017. – T. 221. – C. 453-458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>
323. Sridharan S. et al. Microplastics as an emerging source of particulate air pollution: A critical review //Journal of Hazardous Materials. – 2021. – T. 418. – C. 126245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126245>
324. Catarino A. I. et al. Low levels of microplastics (MP) in wild mussels indicate that MP ingestion by humans is minimal compared to exposure via household fibres fallout during a meal //Environmental pollution. – 2018. – T. 237. – C. 675-684. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.069>
325. Alfaro-Núñez A. et al. Microplastic pollution in seawater and marine organisms

- across the Tropical Eastern Pacific and Galápagos //Scientific reports. – 2021. – T. 11. – №. 1. – C. 6424. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85939-3>
326. Mason S. A., Welch V. G., Neratko J. Synthetic polymer contamination in bottled water //Frontiers in chemistry. – 2018. – T. 6. – C. 389699 <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>.
327. Mintenig S. M. et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources //Science of the total environment. – 2019. – T. 648. – C. 631-635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
328. Lithner D., Larsson Å., Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition //Science of the total environment. – 2011. – T. 409. – №. 18. – C. 3309-3324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>
329. Li Jiana L. J. et al. Microplastics in commercial bivalves from China. – 2015. DOI:10.1016/j.envpol.2015.09.018.
330. Devriese L. I. et al. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area //Marine pollution bulletin. – 2015. – T. 98. – №. 1-2. – C. 179-187. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.051>
331. Gall S. C., Thompson R. C. The impact of debris on marine life //Marine pollution bulletin. – 2015. – T. 92. – №. 1-2. – C. 170-179. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.041>
332. Liebezeit G., Liebezeit E. Synthetic particles as contaminants in German beers //Food Additives & Contaminants: Part A. – 2014. – T. 31. – №. 9. – C. 1574-1578. <https://doi.org/10.1080/19440049.2014.945099>
333. Liebezeit G., Liebezeit E. Non-pollen particulates in honey and sugar //Food Additives & Contaminants: Part A. – 2013. – T. 30. – №. 12. – C. 2136-2140. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.843025>
334. Yang D. et al. Microplastic pollution in table salts from China //Environmental science & technology. – 2015. – T. 49. – №. 22. – C. 13622-13627. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03163>

335. Schneider M. et al. Nanoparticles and their interactions with the dermal barrier //Dermato-endocrinology. – 2009. – T. 1. – №. 4. – C. 197-206. <https://doi.org/10.4161/derm.1.4.9501>
336. Alvarez-Román R. et al. Skin penetration and distribution of polymeric nanoparticles //Journal of controlled release. – 2004. – T. 99. – №. 1. – C. 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.06.015>
337. Campbell C. S. J. et al. Objective assessment of nanoparticle disposition in mammalian skin after topical exposure //Journal of Controlled Release. – 2012. – T. 162. – №. 1. – C. 201-207. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.06.024>
338. Hernandez L. M., Yousefi N., Tufenkji N. Are there nanoplastics in your personal care products? //Environmental Science & Technology Letters. – 2017. – T. 4. – №. 7. – C. 280-285. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00187>
339. Gehr P., Bachofen M., Weibel E. R. The normal human lung: ultrastructure and morphometric estimation of diffusion capacity //Respiration physiology. – 1978. – T. 32. – №. 2. – C. 121-140. [https://doi.org/10.1016/0034-5687\(78\)90104-4](https://doi.org/10.1016/0034-5687(78)90104-4)
340. Rothen-Rutishauser B. et al. In vitro models of the human epithelial airway barrier to study the toxic potential of particulate matter //Expert opinion on drug metabolism & toxicology. – 2008. – T. 4. – №. 8. – C. 1075-1089. <https://doi.org/10.1517/17425255.4.8.1075>
341. Borm P. J. A., Kreyling W. Toxicological hazards of inhaled nanoparticles—potential implications for drug delivery //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2004. – T. 4. – №. 5. – C. 521-531. <https://doi.org/10.1166/jnn.2004.081>
342. Huang D. et al. Microplastics and nanoplastics in the environment: Macroscopic transport and effects on creatures //Journal of hazardous materials. – 2021. – T. 407. – C. 124399. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124399>
343. Wang C., Zhao J., Xing B. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics //Journal of hazardous materials. – 2021. – T. 407. – C. 124357. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124357>
344. Yaka M. et al. Huge plastic bezoar: a rare cause of gastrointestinal obstruction //Pan African Medical Journal. – 2015. – T. 21. – №. 1.

- <https://doi.org/10.11604/pamj.2015.21.286.7169>
345. Ramasamy B. S. S., Palanisamy S. A review on occurrence, characteristics, toxicology and treatment of nanoplastic waste in the environment //Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – T. 28. – №. 32. – C. 43258-43273. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14883-6>
346. Adeniran A. A., Shakantu W. The health and environmental impact of plastic waste disposal in South African Townships: A review //International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2022. – T. 19. – №. 2. – C. 779. <https://doi.org/10.3390/ijerph19020779>
347. Valsesia A. et al. Detection, counting and characterization of nanoplastics in marine bioindicators: A proof of principle study //Microplastics and Nanoplastics. – 2021. – T. 1. – C. 1-13. <https://doi.org/10.1186/s43591-021-00005-z>
348. Mahler G. J. et al. Oral exposure to polystyrene nanoparticles affects iron absorption //Nature nanotechnology. – 2012. – T. 7. – №. 4. – C. 264-271. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.3>
349. Gordon B.G.B. et al. Microplastics in drinking-water. World Health Organization – 2019. –124 C <https://www.who.int/publications/i/item/9789241516198>.
350. Benford D. et al. Application of the Margin of Exposure (MOE) approach to substances in food that are genotoxic and carcinogenic //Food and chemical Toxicology. – 2010. – T. 48. – C. S2-S24. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.11.003>
351. Ragusa A. et al. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta //Environment international. – 2021. – T. 146. – C. 106274. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274>
352. Pironti C. et al. Microplastics in the environment: intake through the food web, human exposure and toxicological effects //Toxics. – 2021. – T. 9. – №. 9. – C. 224. <https://doi.org/10.3390/toxics9090224>
353. Fries E. et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy //Environmental science: processes & impacts. – 2013. – T. 15. – №. 10. – C. 1949-1956. DOI:10.1039/c3em00214d.

354. Ricciardi M. et al. Microplastics in the aquatic environment: occurrence, persistence, analysis, and human exposure //Water. – 2021. – Т. 13. – №. 7. – С. 973. <https://doi.org/10.3390/w13070973>
355. Srivastava A., Srivastava A. Microplastics: An Emerging Threat to the Aquatic Ecosystem //Environmental Biotechnology Vol. 1. – 2020. – С. 113-143. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38192-9_5
356. Нехин М. Ю., Шахнович И. В. Микропластики: новая глобальная угроза / М.Ю. Нехин, И.В. Шахнович // Лаборатория и производство. 2021. - №.2(17). - С. 20-31. DOI: 10.32757/2619-0923.2021.2.17.20.31
357. Thompson R. C. et al. Lost at sea: where is all the plastic? //Science. – 2004. – Т. 304. – №. 5672. – С. 838-838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
358. Frias J. P. G. L., Otero V., Sobral P. Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters //Marine environmental research. – 2014. – Т. 95. – С. 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.01.001>
359. Vianello A. et al. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification //Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2013. – Т. 130. – С. 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>
360. Reddy M. S. et al. Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India //Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2006. – Т. 68. – №. 3-4. – С. 656-660. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.03.018>
361. Тимофеева И. В., Кустикова М. А. Анализ методов идентификации пластикового загрязнения компонентов окружающей среды / И.В. Тимофеева, М. А. Кустикова //Земля и Человек. Актуальные вопросы современного состояния окружающей среды. Сборник трудов конференции. Санкт-Петербург. 2020. – С. 230-233.
362. Harrison J. P., Ojeda J. J., Romero-González M. E. The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments //Science of the Total Environment. – 2012. – Т.

416. – C. 455-463. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.078>
363. Wenning M., Seiler H., Scherer S. Fourier-transform infrared microspectroscopy, a novel and rapid tool for identification of yeasts //Applied and environmental microbiology. – 2002. – T. 68. – №. 10. – C. 4717-4721. <https://doi.org/10.1128/AEM.68.10.4717-4721.2002>
364. Ojeda J. J., Romero-Gonzalez M. E., Banwart S. A. Analysis of bacteria on steel surfaces using reflectance micro-Fourier transform infrared spectroscopy //Analytical Chemistry. – 2009. – T. 81. – №. 15. – C. 6467-6473. <https://doi.org/10.1021/ac900841c>
365. Correia M., Loeschner K. Detection of nanoplastics in food by asymmetric flow field-flow fractionation coupled to multi-angle light scattering: possibilities, challenges and analytical limitations //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2018. – T. 410. – C. 5603-5615. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-0919-8>
366. Vighi M. et al. Micro and nano-plastics in the environment: Research priorities for the near future //Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 257. – 2021. – C. 163-218. https://doi.org/10.1007/398_2021_69
367. Kwak J. I., An Y. J. Microplastic digestion generates fragmented nanoplastics in soils and damages earthworm spermatogenesis and coelomocyte viability //Journal of Hazardous Materials. – 2021. – T. 402. – C. 124034. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124034>
368. Liu Z. et al. Polystyrene nanoplastic induces oxidative stress, immune defense, and glycometabolism change in *Daphnia pulex*: Application of transcriptome profiling in risk assessment of nanoplastics //Journal of Hazardous Materials. – 2021. – T. 402. – C. 123778. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123778>
369. Hidalgo-Ruz V. et al. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification //Environmental science & technology. – 2012. – T. 46. – №. 6. – C. 3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
370. Horton A. A. et al. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK—Abundance, sources and methods for effective quantification //Marine

- pollution bulletin. – 2017. – T. 114. – №. 1. – C. 218-226.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>
371. Primpke S. et al. An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis //Analytical Methods. – 2017. – T. 9. – №. 9. – C. 1499-1511. <https://doi.org/10.1039/C6AY02476A>
372. Koelmans A. A., Besseling E., Shim W. J. Nanoplastics in the aquatic environment. Critical review //Marine anthropogenic litter. – 2015. – C. 325-340
DOI:10.1007/978-3-319-16510-3_12.
373. Steensgaard I. M. et al. From macro-to microplastics-Analysis of EU regulation along the life cycle of plastic bags //Environmental Pollution. – 2017. – T. 224. – C. 289-299. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.007>
374. European Commission, Press Report. Plastic Waste: a European Strategy to Protect the Planet, Defend Our Citizens and Empower Our Industries: Strasbourg, 2019
https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_18_5.
375. Paulraj M. S., Nuzhat S., Hussain C. M. Source reduction and waste minimization. – Elsevier. 2021. DOI 10.1016/C2020-0-01110-2.
376. Emadian S. M., Onay T. T., Demirel B. Biodegradation of bioplastics in natural environments //Waste management. – 2017. – T. 59. – C. 526-536.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>
377. Kale G. et al. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions //Polymer testing. – 2007. – T. 26. – №. 8. – C. 1049-1061.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>
378. Kale G. et al. Compostability of bioplastic packaging materials: an overview //Macromolecular bioscience. – 2007. – T. 7. – №. 3. – C. 255-277.
<https://doi.org/10.1002/mabi.200600168>
379. Ahn H. K. et al. Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber //Bioresource technology. – 2011. – T. 102. – №. 7. – C. 4930-4933. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.042>
380. Mihai M., Legros N., Alemdar A. Formulation-properties versatility of wood fiber biocomposites based on polylactide and polylactide/thermoplastic starch blends

- //Polymer Engineering & Science. – 2014. – T. 54. – №. 6. – C. 1325-1340.
<https://doi.org/10.1002/pen.23681>
381. Sarasa J., Gracia J. M., Javierre C. Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste //Bioresource technology. – 2009. – T. 100. – №. 15. – C. 3764-3768.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.049>
382. Arrieta M. P. et al. Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends //Polymer Degradation and Stability. – 2014. – T. 108. – C. 307-318.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.034>
383. Wu C. S. Preparation, characterization, and biodegradability of renewable resource-based composites from recycled polylactide bioplastic and sisal fibers //Journal of applied polymer science. – 2012. – T. 123. – №. 1. – C. 347-355.
<https://doi.org/10.1002/app.34223>
384. Massardier-Nageotte V. et al. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization //Polymer Degradation and Stability. – 2006. – T. 91. – №. 3. – C. 620-627.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.029>
385. Adhikari D. et al. Degradation of bioplastics in soil and their degradation effects on environmental microorganisms //Journal of Agricultural Chemistry and Environment. – 2016. – T. 5. – №. 1. – C. 23-34.
<http://dx.doi.org/10.4236/jacen.2016.51003>
386. Harmaen A. S. et al. Thermal and biodegradation properties of poly (lactic acid)/fertilizer/oil palm fibers blends biocomposites //Polymer Composites. – 2015. – T. 36. – №. 3. – C. 576-583. <https://doi.org/10.1002/pc.22974>
387. Jain R., Tiwari A. Biosynthesis of planet friendly bioplastics using renewable carbon source //Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2015. – T. 13. – C. 1-5. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0165-3>
388. Woolnough C. A. et al. Surface changes in polyhydroxyalkanoate films during biodegradation and biofouling //Polymer International. – 2008. – T. 57. – №. 9. – C. 1042-1051. <https://doi.org/10.1002/pi.2444>
389. Boyandin A. N. et al. Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates in tropical

- soils //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2013. – T. 83. – C. 77-84.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.04.014>
390. Wu C. S. Preparation and characterization of polyhydroxyalkanoate bioplastic-based green renewable composites from rice husk //Journal of Polymers and the Environment. – 2014. – T. 22. – C. 384-392. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0662-y>
391. Arcos-Hernandez M. V. et al. Biodegradation in a soil environment of activated sludge derived polyhydroxyalkanoate (PHBV) //Polymer degradation and stability. – 2012. – T. 97. – №. 11. – C. 2301-2312. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.035>
392. Gómez E. F., Michel Jr F. C. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation //Polymer Degradation and Stability. – 2013. – T. 98. – №. 12. – C. 2583-2591. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018>
393. Weng Y. X., Wang X. L., Wang Y. Z. Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions //Polymer Testing. – 2011. – T. 30. – №. 4. – C. 372-380. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.02.001>
394. Tachibana K., Urano Y., Numata K. Biodegradability of nylon 4 film in a marine environment //Polymer degradation and stability. – 2013. – T. 98. – №. 9. – C. 1847-1851. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.007>
395. Thellen C. et al. A processing, characterization and marine biodegradation study of melt-extruded polyhydroxyalkanoate (PHA) films //Journal of Polymers and the Environment. – 2008. – T. 16. – C. 1-11. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0079-6>
396. Volova T. G. et al. Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir //Polymer degradation and Stability. – 2007. – T. 92. – №. 4. – C. 580-586. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.011>
397. Volova T. G. et al. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical

- coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria //Polymer degradation and stability. – 2010. – T. 95. – №. 12. – C. 2350-2359. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.023>
398. Tosin M. et al. Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions //Frontiers in microbiology. – 2012. – T. 3. – C. 225. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00225>
399. Mohee R. et al. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions //Waste Management. – 2008. – T. 28. – №. 9. – C. 1624-1629. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.07.003>
400. Mostafa N. A. et al. Production of biodegradable plastic from agricultural wastes //Arabian journal of chemistry. – 2018. – T. 11. – №. 4. – C. 546-553. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.04.008>
401. Vaverková M. D., Adamcová D. Biodegradability of bioplastic materials in a controlled composting environment //Journal of Ecological Engineering. – 2015. – T. 16. – №. 3. <http://dx.doi.org/10.12911/22998993/2949>
402. Hashimoto K. et al. Biodegradation of nylon4 and its blend with nylon6 //Journal of applied polymer science. – 2002. – T. 86. – №. 9. – C. 2307-2311. <https://doi.org/10.1002/app.11235>
403. Anstey A. et al. Processability and biodegradability evaluation of composites from poly (butylene succinate)(PBS) bioplastic and biofuel co-products from Ontario //Journal of Polymers and the Environment. – 2014. – T. 22. – C. 209-218. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0633-8>
404. Nakasaki K. et al. Synergy of two thermophiles enables decomposition of poly-ε-caprolactone under composting conditions //FEMS microbiology ecology. – 2006. – T. 58. – №. 3. – C. 373-383. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2006.00189.x>
405. Rudnik E., Briassoulis D. Comparative biodegradation in soil behaviour of two biodegradable polymers based on renewable resources //Journal of Polymers and the Environment. – 2011. – T. 19. – C. 18-39. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0243-7>
406. Ishii N. et al. Isolation and characterization of poly (butylene succinate)-degrading

- fungi //Polymer Degradation and Stability. – 2008. – T. 93. – №. 5. – C. 883-888.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.005>
407. Tezuka Y. et al. Degradation of poly (ethylene succinate) by mesophilic bacteria //Polymer degradation and stability. – 2004. – T. 84. – №. 1. – C. 115-121.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.018>
408. Accinelli C. et al. Deterioration of bioplastic carrier bags in the environment and assessment of a new recycling alternative //Chemosphere. – 2012. – T. 89. – №. 2. – C. 136-143 DOI:10.1016/j.chemosphere.2012.05.028.
409. Kumaravel S., Hema R., Lakshmi R. Production of polyhydroxybutyrate (bioplastic) and its biodegradation by *Pseudomonas lemoignei* and *Aspergillus niger* //Journal of Chemistry. – 2010. – T. 7. – C. S536-S542. <https://doi.org/10.1155/2010/148547>
410. Lee K. M., Gimore D. F., Huss M. J. Fungal degradation of the bioplastic PHB (Poly-3-hydroxy-butyrac acid) //Journal of Polymers and the Environment. – 2005. – T. 13. – №. 3. – C. 213-219. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-4756-4>
411. Abe M. et al. Microbial degradation of poly (butylene succinate) by *Fusarium solani* in soil environments //Polymer Degradation and Stability. – 2010. – T. 95. – №. 2. – C. 138-143. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.042>
412. Tseng M. et al. Polyester-degrading thermophilic actinomycetes isolated from different environment in Taiwan //Biodegradation. – 2007. – T. 18. – C. 579-583.
<https://doi.org/10.1007/s10532-006-9089-z>
413. Penkhrue W. et al. Isolation and screening of biopolymer-degrading microorganisms from northern Thailand //World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2015. – T. 31. – C. 1431-1442. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1895-1>
414. Teeraphatpornchai T. et al. Isolation and characterization of a bacterium that degrades various polyester-based biodegradable plastics //Biotechnology Letters. – 2003. – T. 25. – C. 23-28. <https://doi.org/10.1023/A:1021713711160>
415. Sukkhum S. et al. A novel poly (L-lactide) degrading actinomycetes isolated from Thai forest soil, phylogenic relationship and the enzyme characterization //The Journal of general and applied microbiology. – 2009. – T. 55. – №. 6. – C. 459-467.

- <https://doi.org/10.2323/jgam.55.459>
416. Kim M. N., Park S. T. Degradation of poly (L-lactide) by a mesophilic bacterium //Journal of applied polymer science. – 2010. – T. 117. – №. 1. – C. 67-74. <https://doi.org/10.1002/app.31950>
417. Chomchoei A. et al. Amycolatopsis thailandensis sp. nov., a poly (L-lactic acid)-degrading actinomycete, isolated from soil //International journal of systematic and evolutionary microbiology. – 2011. – T. 61. – №. 4. – C. 839-843. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.023564-0>
418. Jarerat A., Pranamuda H., Tokiwa Y. Poly (L-lactide)-degrading activity in various actinomycetes //Macromolecular Bioscience. – 2002. – T. 2. – №. 9. – C. 420-428. <https://doi.org/10.1002/mabi.200290001>
419. Wu C. S. Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability //Polymer Degradation and Stability. – 2009. – T. 94. – №. 7. – C. 1076-1084. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.002>
420. 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 //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2014. – T. 95. – C. 301-310. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.09.006>
421. Szumigaj J. et al. Assessment of polylactide foil degradation as a result of filamentous fungi activity //Polish J. Environ. Stud. – 2008. – T. 17. – №. 3. – C. 335-341.
422. Lomthong T., Chotineeranat S., Kitpreechavanich V. Production and characterization of raw starch degrading enzyme from a newly isolated thermophilic filamentous bacterium, Laceyella sacchari LP175 //Starch-Stärke. – 2015. – T. 67. – №. 3-4. – C. 255-266. <https://doi.org/10.1002/star.201400150>
423. Tomita K. et al. Degradation of poly (D-lactic acid) by a thermophile //Polymer degradation and stability. – 2003. – T. 81. – №. 1. – C. 167-171. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00086-7)
424. Hoang K. C. et al. Polyester-degrading actinomycetes isolated from the Touchien

- River of Taiwan //World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2007. – T. 23. – C. 201-205. <https://doi.org/10.1007/s11274-006-9212-7>
425. Phukon P., Saikia J. P., Konwar B. K. Bio-plastic (P-3HB-co-3HV) from *Bacillus circulans* (MTCC 8167) and its biodegradation //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2012. – T. 92. – C. 30-34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.011>
426. Colak A., Güner S. Polyhydroxyalkanoate degrading hydrolase-like activities by *Pseudomonas* sp. isolated from soil //International biodeterioration & biodegradation. – 2004. – T. 53. – №. 2. – C. 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2003.10.006>
427. Bhatt R. et al. PHA–rubber blends: Synthesis, characterization and biodegradation //Bioresource technology. – 2008. – T. 99. – №. 11. – C. 4615-4620. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.054>
428. Shah A. A., Hasan F., Hameed A. Degradation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by a newly isolated *Actinomyces* sp. AF-555, from soil //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2010. – T. 64. – №. 4. – C. 281-285. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.10.012>
429. Shah A. A. et al. Isolation and characterisation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) degrading actinomycetes and purification of PHBV depolymerase from newly isolated *Streptomyces kashmirensis* AF1 //Annals of microbiology. – 2007. – T. 57. – C. 583-588. <https://doi.org/10.1007/BF03175359>
430. Yoshida N. et al. Evaluation of biodegradable plastics as solid hydrogen donors for the reductive dechlorination of fthalide by *Dehalobacter* species //Bioresource technology. – 2013. – T. 130. – C. 478-485. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.139>
431. Tachibana K. et al. Isolation and characterization of microorganisms degrading nylon 4 in the composted soil //Polymer degradation and stability. – 2010. – T. 95. – №. 6. – C. 912-917. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.031>
432. Nakajima-Kambe T. et al. Rapid monomerization of poly (butylene succinate)-co-(butylene adipate) by *Leptothrix* sp //Journal of bioscience and bioengineering. – 2009. – T. 108. – №. 6. – C. 513-516. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2009.05.018>

433. Sekiguchi T. et al. Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly (ϵ -caprolactone)-degrading bacteria //Polymer Degradation and Stability. – 2011. – T. 96. – №. 7. – C. 1397-1403. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.004>
434. Sekiguchi T. et al. Isolation and characterization of biodegradable plastic degrading bacteria from deep-sea environments //JAMSTEC Report of Research and Development. – 2011. – T. 11. – C. 33-41. <https://doi.org/10.5918/jamstecr.11.33>
435. Maeda H. et al. Purification and characterization of a biodegradable plastic-degrading enzyme from *Aspergillus oryzae* //Applied microbiology and biotechnology. – 2005. – T. 67. – C. 778-788. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1853-6>
436. Ishii N. et al. Fungal degradation of poly (ethylene succinate) //Polymer degradation and stability. – 2007. – T. 92. – №. 1. – C. 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.09.014>
437. Wu C. S. Characterization and biodegradability of polyester bioplastic-based green renewable composites from agricultural residues //Polymer degradation and stability. – 2012. – T. 97. – №. 1. – C. 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.012>
438. Lee S. H., Kim M. N. Isolation of bacteria degrading poly (butylene succinate-co-butylene adipate) and their lip A gene //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2010. – T. 64. – №. 3. – C. 184-190. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.01.002>
439. Wu C. S. Performance and biodegradability of a maleated polyester bioplastic/recycled sugarcane bagasse system //Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – T. 121. – №. 1. – C. 427-435. <https://doi.org/10.1002/app.33713>
440. Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy //Polymer degradation and stability. – 2012. – T. 97. – №. 10. – C. 1898-1914. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028>
441. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable polymers //Materials. – 2009. – T. 2. – №. 2. – C. 307-344. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>

442. Rydz J. et al. Present and future of biodegradable polymers for food packaging applications // *Biopolymers for food design*. – 2018. – С. 431-467. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00014-1>
443. Tang X. Z. et al. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2012. – Т. 52. – №. 5. – С. 426-442. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.500508>
444. Mahalik N. P. Advances in packaging methods, processes and systems // *Challenges*. – 2014. – Т. 5. – №. 2. – С. 374-389. <https://doi.org/10.3390/challe5020374>
445. Мясенко Д.М. Федотова О.Б. Фильчакова С.А. Изучение воздействия ультрафиолетового излучения ртутной бактерицидной лампы на микробиологические показатели поверхности полимерных упаковочных материалов для молочных продуктов / Д.М. Мясенко, О.Б. Федотова, С.А. Фильчакова // *Сборник материалов научно- практической конференции*, г. Углич, ГНУ ВНИИМС Россельхозакадемии. 2007. С. 229–230.
446. Коньков В. С. Применение ультрафиолетового излучения для обеспечения санитарно-гигиенических норм на производстве / В.С. Коньков // *Переработка молока: технология, оборудование, продукция*. – 2005. – №. 1. – С. 6-7.
447. Бобоев Т. Б. Законы фотохимии в полимерах / Т.Б. Бобоев, Ф.Х. Истамов, С.Д. Гафуров // *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*. – 2020. – Т. 63. – №. 1-2. – С. 85-88.
448. Бобоев Т. Б. Исследование влияния уф-облучения на скорость разрушения полимеров / Т.Б. Бобоев, С.Д. Гафуров, Ф.Х. Истамов // *Прикладная физика*. – 2020. – Т. 5. – С. 93-96.
449. Коулз Р., МакДауэлл Д., Кирван М. Д. Упаковка пищевых продуктов; пер. с англ. под общ. ред // ЛГ Махотиной. СПб.: Изд-во «Профессия». – 2008.
450. Корецкая Л. С. Физическая мезомеханика разрушения полимеров при уф-облучении / Л.С. Корецкая, Ю.М. Плескачевский // *Вопросы материаловедения*. – 2002. – №. 1. – С. 423-428.
451. Максанова, Л. А. Высокомолекулярные соединения и материалы для пищевой

- промышленности : учебное пособие для среднего профессионального образования / Л. А. Максанова, О. Ж. Аюрова. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2024. — 220 с.
452. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник для университетов. 3-е издание, переработаное и дополненное. Москва. Высшая школа, 1981. С. 651.
453. Wang Y. et al. Migration of polymer additives and radiolysis products from irradiated PET/PE films into a food simulant //Food Control. – 2021. – Т. 124. – С. 107886. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107886>
454. Wypych G. (ed.). Handbook of UV degradation and stabilization. – Elsevier, 2020.
455. Колосова А. С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Фундаментальные исследования. – 2017. – №. 10-3. – С. 459-465.
456. Van Velzen at all. Recycling Efficiency of Used Plastic Packaging. // Proceedings of the 32nd International Conference of the Society for the Processing of Polymers, Lyon, France, July 25-29,. 2016 DOI 10.1063/1.5016785.
457. Lee J. et al. Kinetics of UV irradiation induced chain scission and cross-linking of coumarin-containing polyester ultrathin films //Macromolecules. – 2014. – Т. 47. – №. 9. – С. 2891-2898. <https://doi.org/10.1021/ma500328r>
458. Gewert B. et al. Identification of chain scission products released to water by plastic exposed to ultraviolet light //Environmental Science & Technology Letters. – 2018. – Т. 5. – №. 5. – С. 272-276. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00119>
459. Dobrov E. N. et al. UV laser induced RNA-protein crosslinks and RNA chain breaks in tobacco mosaic virus RNA in situ //Photochemistry and photobiology. – 1989. – Т. 49. – №. 5. – С. 595-598. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1989.tb08429.x>
460. Miranda T. M. R., Gonçalves A. R., Amorim M. T. P. Ultraviolet-induced crosslinking of poly (vinyl alcohol) evaluated by principal component analysis of FTIR spectra //Polymer international. – 2001. – Т. 50. – №. 10. – С. 1068-1072. <https://doi.org/10.1002/pi.745>
461. Абдель-Бари Е. М., Заиков Г. Е. Полимерные пленки. Технологии

- производства, деструкция и стабилизация, применение, рециклинг //СПб: Профессия. – 2010. 352 С.
462. Gardette M. et al. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites //Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Т. 96. – №. 4. – С. 616-623. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.023>
463. Bocchini S. et al. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation //Biomacromolecules. – 2010. – Т. 11. – №. 11. – С. 2919-2926. <https://doi.org/10.1021/bm1006773>
464. Janorkar A. V., Metters A. T., Hirt D. E. Degradation of poly (L-lactide) films under ultraviolet-induced photografting and sterilization conditions //Journal of applied polymer science. – 2007. – Т. 106. – №. 2. – С. 1042-1047. <https://doi.org/10.1002/app.24692>
465. Dammak M. et al. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability //Industrial Crops and Products. – 2020. – Т. 144. – С. 112061. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112061>
466. Wang L. et al. Preservation of soy protein-based meat analogues by using PLA/PBAT antimicrobial packaging film //Food Chemistry. – 2022. – Т. 380. – С. 132022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.132022>
467. Janczak K. et al. Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2020. – Т. 155. – С. 105087. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105087>
468. Токсикология и гигиена применения полимерных материалов в пищевой промышленности / Станкевич В. В., Генель С. В., Гноевая В. Л., Пинчук Л. М. К. Под ред. В. Е. Ковшило. - Москва. Медицина, 1980. - 239 С.
469. Гигиенические требования к полимерным материалам, применяемым в пищевой промышленности / М. Г. Шевченко, С. В. Генель, В. Д. Феофанов. - Москва : Медицина, 1972. - 196 С.
470. Кочергина Л. Л. Гигиенические аспекты оценки полимерных упаковочных

- материалов / Л.Л. Кочергина // Молочная промышленность. – 2007. – №. 5. – С. 11-13.
471. Голиков И. В. Гигиенические проблемы современных упаковочных материалов для молочных продуктов / И.В. Голиков, А.А. Ильин, Г.Н. Крейцберг, Д.В. Макарец, И.А. Роздов // Молочная промышленность. – 2003. – №. 9. – С. 43-46.
472. Конструирование и дизайн тары и упаковки : учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности "Технология и дизайн упаковоч. пр-ва" направления подгот. дипломир. специалистов "Технология полиграф. и упаковоч. пр-ва" / Н. Ф. Ефремов, Т. В. Лемешко, А. В. Чуркин; под науч. ред. Н. Ф. Ефремова; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. агентство по образованию Моск. гос. ун-т печати. - Москва : Моск. гос. ун-т печати, 2004. - 422
473. Модификация полимеров в производстве тароупаковочных материалов / Е. И. Мжачих [и др.]. - Москва : ДеЛи принт, 2009. - 494 с.
474. Гераймович, О. А. Сборник методов входного и производственного контроля упаковочных материалов и потребительской тары / О. А. Гераймович, О. Б. Федотова, О. А. Литвиненко, Н. Г. Шестакова // М.: ВНИКМИ. - 1992. - 80 с.
475. Технология упаковочного производства : Учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности "Технология и дизайн упаковоч. пр-ва" направления подгот. дипломир. специалистов "Технология полиграф. и упаковоч. пр-ва" / [Т. И. Аксенова, В. В. Ананьев, Н. М. Дворецкая и др.]; Под общ. ред. Э. Г. Розанцева. - Москва : Колос, 2002. - 183 С.
476. Шалаева А.В. Хранение творожных продуктов в антибактериальном упаковочном материале / А.В. Шалаева, О.Б. Федотова // Пищевая промышленность. – 2010. – №. 1. – С. 22-23.
477. Розалёнок Т. А. Исследование и разработка антимицробной композиции для пищевых упаковок / Т.А. Розаленок, Ю.Ю. Сидорин // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – №. 2 (33). – С. 130-134.
478. Фомичев, Ю. П. Дигидрокверцетин и арабиногалактан - природные

- биорегуляторы, применение в сельском хозяйстве и пищевой промышленности / Ю. П. Фомичев, Л. А. Никанова, С. А. Лашин // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. – 2018. – № 3. – С. 21-32.
479. Бабкин, В. А. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, Н. Н. Трофимова ; Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. – Новосибирск : Издательство Сибирского отделения РАН, 2011. – 232 с.
480. Селиванова, И. А. Инженерия кристаллов дигидрокверцетина / И. А. Селиванова, Р. П. Терехов // Химико-фармацевтический журнал. – 2019. – Т. 53, № 11. – С. 53-57. – DOI 10.30906/0023-1134-2019-53-11-53-57.
481. К вопросам биодоступности и безопасности дигидрокверцетина (обзор) / С. В. Орлова, В. В. Татаринов, Е. А. Никитина [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2021. – Т. 55, № 11. – С. 3-8. – DOI 10.30906/0023-1134-2021-55-11-3-8.

Таблица 2. Содержание формальдегида в вытяжках на различных модельных средах образцов полиэтиленовой пленки с различным содержанием CaCO₃

Наименование образца	Модельная среда																	
	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3%			Молочная кислота 3,0%			Лимонная кислота 2,0%			Уксусная кислота 2,0%+соль 2,0%			Поваренная соль 5,0%		
	D	q, мг	C, мг/дм ³	D	q, мг	C, мг/дм ³	D	q, мг	C, мг/дм ³	D	q, мг	C, мг/дм ³	D	q, мг	C, мг/дм ³	D	q, мг	C, мг/дм ³
1	2	3	4	8	9	10	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Виды вымодифицированные упаковки																		
Контрольный образец	0,0009	0,00079	0,0225	0,0040	0,00084	0,0207	0,0040	0,00084	0,0207	0,0042	0,00086	0,0211	0,0045	0,00089	0,0218	0,0042	0,00086	0,0211
ПЭ+0,5%Б	0,0008	0,00078	0,0222	0,0042	0,00086	0,0211	0,0042	0,00086	0,0211	0,0040	0,00084	0,0207	0,0042	0,00086	0,0211	0,0042	0,00086	0,0211
ПЭ+1,0%Б	0,0010	0,00080	0,0227	0,0042	0,00086	0,0211	0,0042	0,00086	0,0211	0,0040	0,00084	0,0207	0,0042	0,00086	0,0211	0,0042	0,00086	0,0211
ПЭ+0,5%Б+0,5%Д	0,0011	0,00081	0,0230	0,0040	0,00084	0,0207	0,0040	0,00084	0,0207	0,0045	0,00089	0,0218	0,0040	0,00084	0,0207	0,0045	0,00089	0,0218
ПЭ+1,0%Б+1,0%Д	0,0012	0,00081	0,0233	0,0045	0,00089	0,0218	0,0045	0,00089	0,0218	0,0040	0,00084	0,0207	0,0040	0,00084	0,0207	0,0040	0,00084	0,0207
Термоформованные упаковки																		
Контрольный образец	0,0010	0,00080	0,0227	0,0025	0,000714	0,0176	0,0025	0,000714	0,0176	0,0018	0,000654	0,0161	0,0018	0,000654	0,0161	0,0032	0,000774	0,0190
ПЭ+0,5%Б	0,0011	0,00081	0,0230	0,0018	0,000654	0,0161	0,0018	0,000654	0,0161	0,0036	0,000808	0,0199	0,0040	0,00084	0,0207	0,0045	0,00089	0,0218
ПЭ+1,0%Б	0,0012	0,00081	0,0233	0,0032	0,000774	0,0190	0,0032	0,000774	0,0190	0,0032	0,000774	0,0190	0,0036	0,000808	0,0199	0,0025	0,000714	0,0176
ПЭ+0,5%Б+0,5%Д	0,0012	0,00081	0,0233	0,0036	0,000808	0,0199	0,0036	0,000808	0,0199	0,0036	0,000808	0,0199	0,0032	0,000774	0,0190	0,0025	0,000714	0,0176
ПЭ+1,0%Б+1,0%Д	0,0011	0,00081	0,0230	0,0032	0,000774	0,0190	0,0042	0,00086	0,0211	0,0032	0,000774	0,0190	0,0032	0,000774	0,0190	0,0025	0,000714	0,0176

Таблица 3. Результаты исследований санитарно-гигиенических показателей пленки полиэтиленовой наполненной CaCO₃ в концентрации 50,0% масс. на различных модельных средах.

Наименование показателя	Норма по ТР ТС 005/2011	(± неопределенность)	Фактические значения															НД на методы анализа	
			фон			1 режим			2 режим			3 режим			4 режим				
			0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес		
1	2	3	4															5	
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- дистиллированная вода)																			
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,6% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(±14% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,7% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- раствор молочной кислоты 0,3%)																			
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,6% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(±14% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,7% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14

Продолжение Таблицы 3.

Наименование показателя	Норма по ТРТС 005/2011	(± неопределенность)	Фактические значения															НД на методы анализа	
			фон			1 режим			2 режим			3 режим			4 режим				
			0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес		
1	2	3	4															5	
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- раствор молочной кислоты 3,0%)																			
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,6% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(±14% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	Менее 0,05	Менее 0,05	0,09	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,7% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	Менее 0,05	Менее 0,05	0,09	МУК 4.1.3166-14
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- раствор лимонной кислоты 2,0%)																			
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,6% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	0,07	Менее 0,05	0,07	0,07	Менее 0,05	0,08	0,08	0,08	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(±14% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	0,07	Менее 0,05	0,07	0,07	Менее 0,05	0,08	0,10	0,10	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,7% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	0,07	Менее 0,05	0,07	0,08	Менее 0,05	0,08	0,11	0,11	МУК 4.1.3166-14

Таблица 4. Результаты исследований санитарно-гигиенических показателей пленки полиэтиленовой наполненной CaCO₃ в концентрации 70,0% масс. на различных модельных средах.

Наименование показателя	Норма по ТР ТС 005/2011	(± неопределенность)	Фактические значения															НД на методы анализа	
			фон			1 режим			2 режим			3 режим			4 режим				
			0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес		
1	2	3	4															5	
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- дистиллированная вода)																			
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,6% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,06	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(±14% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,7% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	МУК 4.1.3166-14
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- раствор молочной кислоты 0,3%)																			
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,6% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(±14% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(±16,7% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	МУК 4.1.3166-14

Продолжение Таблицы 4.

Наименование показателя	Норма по ТР ТС 005/2011	(± неопределенность)	Фактические значения															НД на методы анализа
			фон			1 режим			2 режим			3 режим			4 режим			
			0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	0 мес	6 мес	12 мес	
1	2	3	4															5
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- раствор молочной кислоты 3,0%)																		
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,6% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,07	Менее 0,05	0,06	0,08	Менее 0,05	0,06	0,09	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(± 14% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,08	Менее 0,05	0,06	0,08	Менее 0,05	0,07	0,09	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,7% относит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,09	Менее 0,05	0,07	0,08	Менее 0,05	0,06	0,09	МУК 4.1.3166-14
Санитарно-гигиенические показатели: (время экспозиции 10 суток, модельная среда- раствор лимонной кислоты 2,0%)																		
Ацетон, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,6% относит)	Менее 0,05	0,06	0,06	Менее 0,05	0,06	0,07	Менее 0,05	0,07	0,07	Менее 0,05	0,08	0,09	Менее 0,05	0,08	0,11	МУК 4.1.3166-14
Метиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,2	(± 14% относит)	Менее 0,05	0,06	0,07	Менее 0,05	0,06	0,08	Менее 0,05	0,07	0,08	Менее 0,05	0,07	0,09	Менее 0,05	0,08	0,14	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм ³	Не более 0,1	(± 16,7% относит)	Менее 0,05	0,06	0,08	Менее 0,05	0,07	0,08	Менее 0,05	0,07	0,10	Менее 0,05	0,08	0,11	Менее 0,05	0,08	0,13	МУК 4.1.3166-14

Приложение В. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик молочных продуктов при хранении в разработанных образцах упаковочных материалов

Таблица 1. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик сметаны 15,0% жирности, упакованной в полимерную упаковку, без модифицирующих компонентов.

Наименование показателя	Нормы по ГОСТ 31452-2012 и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (фон)	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Органолептические показатели:								
Внешний вид и консистенция	Однородная густая масса с глянцевой поверхностью. Для продукта с массовой долей жира от 10,0% до 20,0% допускается недостаточно густая, слегка вязкая консистенция с незначительной крупитчатостью	—	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция — слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция — слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция — слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, с незначительным отделением сыворотки	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, с незначительным отделением сыворотки	Органолептически, ГОСТ 31452-2012
Вкус и запах	Чистые, кисломолочные, без посторонних привкусов и запахов	—	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом окисленного жира	
Цвет	Белый с кремовым оттенком, равномерный по всей массе	—	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	

Продолжение Таблицы 1.

Наименование показателя	Нормы по ГОСТ 31452-2012 и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (фон)	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Физико-химические показатели:								
	От 65,0 до 100,0 включ.	(±1,20)	78,7	79,3	80,0	81,0	84,0	ГОСТ 3624-92
Активная кислотность (величина pH), ед	4,05	(±0,02)	3,97	3,94	3,90	3,88	3,76	ГОСТ 32892-2014
Микробиологические показатели:								
Молочнокислые микроорганизмы, НВЧ КОЕ/г	Не менее $1,0 \cdot 10^7$	—	$2,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^6$	ГОСТ 33951-2016
Дрожжи, КОЕ/г	Не более 50,0	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^1$	$8,8 \cdot 10^2$	ГОСТ 10444.12-2013; ГОСТ 33566-2015
Плесени, КОЕ/г	Не более 50,0	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	
Показатели окислительной порчи:								
Перекисное число в жире, выделенном из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 10,0	(±0,02)	0,48	0,52	0,58	0,67	0,84	ГОСТ Р 51453-99

Таблица 2. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик сметаны 15,0% жирности, упакованной в полимерную упаковку, модифицированную природными антимикробными компонентами в концентрации 0,5%

Наименование показателя	Нормы по ГОСТ 31452-2012 и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (фон)	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток хранения	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Органолептические показатели:								
Внешний вид и консистенция	Однородная густая масса с глянцевой поверхностью. Для продукта с массовой долей жира от 10,0% до 20,0% допускается недостаточно густая, слегка вязкая консистенция с незначительной крупчатостью	—	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция – слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция – слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция – слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, с незначительным отделением сыворотки	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, с незначительным отделением сыворотки	Органолептические, ГОСТ 31452-2012
Вкус и запах	Чистые, кисломолочные, без посторонних привкусов и запахов	—	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом; с легким привкусом окисленного жира	
Цвет	Белый с кремовым оттенком, равномерный по всей массе	—	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	

Продолжение Таблицы 2.

Наименование показателя	Нормы по ГОСТ 31452-2012 и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (фон)	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Физико-химические показатели:								
	От 65,0 до 100,0 включ.	(±1,20)	78,5	79,0	79,5	80,4	83,2	ГОСТ 3624-92
Активная кислотность (величина pH), ед	4,05	(±0,02)	3,95	3,93	3,89	3,86	3,70	ГОСТ 32892-2014
Микробиологические показатели:								
Молочнокислые микроорганизмы, НВЧ КОЕ/г	Не менее $1,0 \cdot 10^7$	—	$2,4 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^6$	ГОСТ 33951-2016
Дрожжи, КОЕ/г	Не более 50,0	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^2$	ГОСТ 10444.12-2013; ГОСТ 33566-2015
Плесени, КОЕ/г	Не более 50,0	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	
Показатели окислительной порчи:								
Перекисное число в жире, выделенном из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 10,0	(±0,02)	0,46	0,50	0,52	0,62	0,78	ГОСТ Р 51453-99

Таблица 3. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик сметаны 15,0% жирности, упакованной в полимерную упаковку, модифицированную природными антимикробными компонентами в концентрации 1,0%

Наименование показателя	Нормы по ГОСТ 31452-2012 и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (фон)	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Органолептические показатели:								
Внешний вид и консистенция	Однородная густая масса с глянцевой поверхностью. Для продукта с массовой долей жира от 10,0% до 20,0% допускается недостаточно густая, слегка вязкая консистенция с незначительной крупитчатостью	—	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция – слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция – слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, консистенция – слегка вязкая	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, с незначительным отделением сыворотки	Густая однородная масса, с глянцевой поверхностью, с незначительным отделением сыворотки	Органолептически, ГОСТ 31452-2012
Вкус и запах	Чистые, кисломолочные, без посторонних привкусов и запахов	—	С кисломолочным запахом и вкусом, с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом, с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом, с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом, с легким привкусом топленого масла	С кисломолочным запахом и вкусом, с легким привкусом окисленного жира	
Цвет	Белый с кремовым оттенком, равномерный по всей массе	—	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	Белый с легким кремовым оттенком равномерный по всей массе	

Продолжение Таблицы 3.

Наименование показателя	Нормы по ГОСТ 31452-2012 и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (фон)	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Физико-химические показатели:								
	От 65,0 до 100,0 включ.	(±1,20)	78,3	78,8	79,3	80,2	83,0	ГОСТ 3624-92
Активная кислотность (величина pH), ед	4,05	(±0,02)	3,95	3,93	3,89	3,85	3,69	ГОСТ 32892-2014
Микробиологические показатели:								
Молочнокислые микроорганизмы, НВЧ КОЕ/г	Не менее $1,0 \cdot 10^7$	—	$2,3 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$7,9 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^6$	ГОСТ 33951-2016
Дрожжи, КОЕ/г	Не более 50,0	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^1$	$3,6 \cdot 10^2$	ГОСТ 10444.12-2013; ГОСТ 33566-2015
Плесени, КОЕ/г	Не более 50,0	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	
Показатели окислительной порчи:								
Перекисное число в жире, выделенном из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 10,0	(±0,02)	0,44	0,48	0,50	0,60	0,78	ГОСТ Р 51453-99

Таблица 4. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик жирового продукта массовой долей жира 60,0%, упакованного в полимерную упаковку, без модифицирующих компонентов.

Наименование показателя	Нормы по НД и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (Фон)	10 суток	21 сутки	30 суток	60 суток хранения	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Органолептические показатели:								
Внешний вид и консистенция	—	—	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Органолептически
Вкус и запах	—	—	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с выраженным жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	
Цвет	—	—	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	

Продолжение Таблицы 4.

Наименование показателя	Нормы по НД и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (Фон)	10 суток	21 сутки	30 суток	60 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Физико-химические показатели:								
Титруемая кислотность плазмы, °Т	—	(±1,0)	22,0	22,2	22,9	23,2	24,0	ГОСТ Р 55361-2012 п. 7.14
Активная кислотность (величина рН), ед	—	(±0,02)	5,98	5,96	5,93	5,90	5,86	ГОСТ 32892-2014
Микробиологические показатели:								
Общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЕ/г	Не более $1,0 \cdot 10^5$	—	$3,4 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^3$	$8,6 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	ГОСТ 32901-2014
Дрожжи, КОЕ/г	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	ГОСТ 10444.12-2013
Плесени, КОЕ/г	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$3,7 \cdot 10^2$	
Показатели окислительной порчи:								
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 2,5	(±0,10)	1,90	1,91	1,94	1,97	2,01	ГОСТ Р 55361-2012 п.7.15
Перекисное число в жире, выделенном из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 10,0	(±0,02)	0,67	0,73	0,84	0,90	0,98	ГОСТ Р 51453-99

Таблица 5. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик жирового продукта массовой долей жира 60,0%, упакованного в полимерную упаковку, модифицированную природными антимикробными компонентами в концентрации 0,5%

Наименование показателя	Нормы по НД и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (Фон)	10 суток	21 сутки	30 суток	60 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Органолептические показатели:								
Внешний вид и консистенция	—	—	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Органолептически,
Вкус и запах	—	—	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с выраженным жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	
Цвет	—	—	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	

Продолжение Таблицы 5.

Наименование показателя	Нормы по НД и ТР ТС 033/2013	(± неопре- деленность)	Фактические значения (Фон)	10 суток	21 сутки	30 суток	60 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Физико-химические показатели:								
Титруемая кислотность плазмы, °Т	—	(±1,0)	21,9	22,1	22,7	22,8	23,5	ГОСТ Р 55361-2012 п. 7.14
Активная кислотность (величина рН), ед	—	(±0,02)	5,97	5,94	5,91	5,88	5,83	ГОСТ 32892- 2014
Микробиологические показатели:								
Общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЕ/г	Не более $1,0 \cdot 10^5$	—	$3,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	ГОСТ 32901- 2014
Дрожжи, КОЕ/г	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	ГОСТ 10444.12-2013
Плесени, КОЕ/г	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^2$	
Показатели окислительной порчи:								
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 2,5	(±0,10)	1,89	1,90	1,92	1,94	1,97	ГОСТ Р 55361-2012 п.7.15
Перекисное число в жире, выделенном из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 10,0	(±0,02)	0,68	0,72	0,81	0,88	0,96	ГОСТ Р 51453-99

Таблица 6. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик жирового продукта массовой долей жира 60,0%, упакованного в полимерную упаковку, модифицированную природными антимикробными компонентами в концентрации 1,0%

Наименование показателя	Нормы по НД и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (Фон)	10 суток	21 сутки	30 суток	60 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Органолептические показатели:								
Внешний вид и консистенция	—	—	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Слегка рыхлая, слабослоистая, слабопластичная, слегка мажущаяся, поверхность на разрезе – сухая слабоблестящая на вид	Органолептически,
Вкус и запах	—	—	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с выраженным жировым привкусом	С выраженным запахом и привкусом пастеризации, с легким жировым привкусом	
Цвет	—	—	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	Светло-желтый равномерный по всей массе	

Продолжение Таблицы 6.

Наименование показателя	Нормы по НД и ТР ТС 033/2013	(± неопределенность)	Фактические значения (Фон)	10 суток	21 сутки	30 суток	60 суток	НД на методы анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Физико-химические показатели:								
Титруемая кислотность плазмы, °Т	—	(±1,0)	21,7	21,9	22,4	22,5	23,1	ГОСТ Р 55361-2012 п. 7.14
Активная кислотность (величина рН), ед	—	(±0,02)	5,97	5,96	5,92	5,89	5,84	ГОСТ 32892-2014
Микробиологические показатели:								
Общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЕ/г	Не более $1,0 \cdot 10^5$	—	$3,1 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	ГОСТ 32901-2014
Дрожжи, КОЕ/г	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	ГОСТ 10444.12-2013
Плесени, КОЕ/г	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^2$	
Показатели окислительной порчи:								
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 2,5	(±0,10)	1,88	1,89	1,91	1,93	1,96	ГОСТ Р 55361-2012 п.7.15
Перекисное число в жире, выделенном из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 10,0	(±0,02)	0,69	0,70	0,79	0,86	0,95	ГОСТ Р 51453-99

Таблица 7. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик сливок 15,0% жирности, упакованной в полимерную упаковку, модифицированную природными антимикробными компонентами в концентрации 1,0%

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 31451-2013; ТР ТС 033/2013; ТР ТС 021/2011	(± неопределенность)	Периодичность контроля – контрольные точки проведения испытаний						НД на метод анализа
			Срок хранения						
			Фон	5 суток	10 суток	14 суток	17 суток	21 сутки	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Физико-химические показатели:									
Температура продукта, °С	4±2	(±1,0)	3,0	4,0	4,0	5,0	4,0	4,0	ГОСТ 26809.1-2014
Массовая доля жира, %	Не менее 30,0	(±0,30)	30,50	—	—	—	—	30,00	ГОСТ 5867-90
Кислотность, °Т	Не более 18,0	(±1,0)	14,0	14,5	15,2	16,0	16,5	17,4	ГОСТ Р 54669-2011
Показатели окислительной порчи:									
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,58	0,58	0,60	0,65	0,74	0,82	ГОСТ Р ИСО 27107-2010

Продолжение Таблицы 7.

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 31451-2013; ТР ТС 033/2013; ТР ТС 021/2011	(± неопределенность)	Периодичность контроля – контрольные точки проведения испытаний						НД на метод анализа
			Срок хранения						
			Фон	5 суток	10 суток	14 суток	17 суток	21 сутки	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Микробиологические показатели:									
Общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЕ/см ³	Не более $1,0 \cdot 10^5$	—	$1,2 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 0,01 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 0,1 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 1,0 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Дрожжи, КОЕ/см ³	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^1$	ГОСТ 33566-2015
Плесени, КОЕ/см ³	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	ГОСТ 33566-2015

Таблица 8. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик сливок массовой долей жира 30,0%, упакованной в полимерную упаковку, модифицированную природными антимикробными компонентами в концентрации 0,5%

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 31451-2013; ТР ТС 033/2013; ТР ТС 021/2011	(±неопределенность)	Периодичность контроля—контрольные точки проведения испытаний						НД на метод анализа	
			Срок хранения							
			Фон	5 суток	10 суток	14 суток	17 суток	21 сутки		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Физико-химические показатели:										
Температура продукта, °С	4±2	(±1,0)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	ГОСТ 26809.1-2014
Массовая доля жира, %	Не менее 30,0	(±0,30)	30,00	—	—	—	—	—	30,00	ГОСТ 5867-90
Кислотность, °Т	Не более 18,0	(±1,0)	14,2	14,7	15,5	16,8	17,6	17,6	18,8	ГОСТ Р 54669-2011
Показатели окислительной порчи:										
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,56	0,58	0,64	0,70	0,86	0,86	1,22	ГОСТ Р ИСО 27107-2010

Продолжение Таблицы 8.

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 31451-2013; ТР ТС 033/2013; ТР ТС 021/2011	(± неопределенность)	Периодичность контроля – контрольные точки проведения испытаний						НД на метод анализа
			Срок хранения						
			Фон	5 суток	10 суток	14 суток	17 суток	21 сутки	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Микробиологические показатели:									
Общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЕ/см ³	Не более 1,0*10 ⁵	—	1,5*10 ²	3,2*10 ²	5,4*10 ²	2,7*10 ³	2,6*10 ⁴	1,2*10⁵	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 0,01 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 0,1 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 1,0 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Дрожжи, КОЕ/см ³	—	—	Менее 1,0*10 ¹	Менее 1,0*10 ¹	Менее 1,0*10 ¹	1,0*10 ¹	1,5*10 ¹	3,0*10 ¹	ГОСТ 33566-2015
Плесени, КОЕ/см ³	—	—	Менее 1,0*10 ¹	Менее 1,0*10 ¹	Менее 1,0*10 ¹	Менее 1,0*10 ¹	1,0*10 ¹	1,6*10 ¹	ГОСТ 33566-2015

Таблица 9. Результаты комплексных органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик сливок массовой долей жира 30,0%, упакованной в полимерную упаковку, без антимикробной добавки

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 31451-2013; ТР ТС 033/2013; ТР ТС 021/2011	(±неопределенность)	Периодичность контроля—контрольные точки проведения испытаний						НД на метод анализа
			Срок хранения						
			Фон	5 суток	10 суток	14 суток	17 суток	21 сутки	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Физико-химические показатели:									
Температура продукта, °С	4±2	(±1,0)	4,0	4,0	4,0	3,0	4,0	4,0	ГОСТ 26809.1-2014
Массовая доля жира, %	Не менее 30,0	(±0,30)	30,00	—	—	—	—	30,00	ГОСТ 5867-90
Кислотность, °Т	Не более 18,0	(±1,0)	14,0	15,5	16,8	17,5	19,5	23,6	ГОСТ Р 54669-2011
Показатели окислительной порчи:									
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,55	0,59	0,66	0,96	1,02	1,96	ГОСТ Р ИСО 27107-2010

Продолжение Таблицы 9.

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 31451-2013; ТР ТС 033/2013; ТР ТС 021/2011	(± неопределенность)	Периодичность контроля – контрольные точки проведения испытаний						НД на метод анализа
			Срок хранения						
			Фон	5 суток	10 суток	14 суток	17 суток	21 сутки	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Микробиологические показатели:									
Общее количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЕ/см ³	Не более $1,0 \cdot 10^5$	—	$1,7 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^6$	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 0,01 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 0,1 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Бактерии группы кишечных палочек, в 1,0 см ³ продукта	Не допускаются	—	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	ГОСТ 32901-2014
Дрожжи, КОЕ/см ³	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^1$	$1,7 \cdot 10^2$	ГОСТ 33566-2015
Плесени, КОЕ/см ³	—	—	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	Менее $1,0 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^1$	ГОСТ 33566-2015

Приложение Г. Разработанная нормативная документация

ФАНО РОССИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
 «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
 МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»
 (ФГБНУ «ВНИМИ»)

ОКП 22 9700

Группа Д-93

СОГЛАСОВАНО:

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФГБНУ «ВНИМИ»



Д. В. Харитонов

2015 г.

БУТЫЛКИ И БАНКИ ПОЛИМЕРНЫЕ С АНТИМИКРОБНОЙ ДОБАВКОЙ

Технические условия
 ТУ 2245–15–00419785–2015

(вводится впервые)

Дата введения в действие – 01.09.2015 г

РАЗРАБОТАНО:

Зам. директора по научной работе, д.т.н.

Федотова О.Б. Федотова
 «27» августа 2015г.

Зав. сектором упаковки, к.т.н.

Мяленко Д. М. Мяленко
 «27» августа 2015г.

Москва
 2015

**ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»
(ФГБНУ «ВНИМИ»)**

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ФГБНУ «ВНИМИ»
Д. В. Харитонов
«01»  2017 г.

Стандарт организации

СТО 00419785-032-2017

КОНТЕЙНЕРЫ ПОЛИМЕРНЫЕ С АНТИМИКРОБНОЙ ДОБАВКОЙ

Дата введения в действие – 01.12.2017 г

СТО 00419785-042-2019

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»**

УТВЕРЖДАЮ:

Врио директора
ФГАНУ «ВНИМИ»

А. Г. Галстян

«01» декабря 2019 г.



Стандарт организации

СТО 00419785-042-2019

**ЛЕНТА ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ МНОГОСЛОЙНАЯ
С АНТИМИКРОБНОЙ ДОБАВКОЙ**

Дата введения в действие – 01.12.2019 г

СТО 00419785-041-2019

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»**

УТВЕРЖДАЮ:

Врио директора
ФГАНУ «ВНИМИ»

А. Г. Галстян

2019 г.



Стандарт организации

СТО 00419785-041-2019

**КОНТЕЙНЕРЫ ПОЛИМЕРНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ
С АНТИМИКРОБНОЙ ДОБАВКОЙ**

Дата введения в действие – 01.12.2019 г

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (ФГАНУ «ВНИМИ»)**

ОКПД 2 22.21.30.120

Группа Л-27

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФГАНУ «ВНИМИ»


А.Г. Галстян

«24» ноября 2022 г.

ПЛЕНКА БИОРАЗЛАГАЕМАЯ**Технические условия
ТУ 22.21.30-087-00419785-2022****Дата введения в действие: 2022-11-24****РАЗРАБОТАНО:**

ФГАНУ «ВНИМИ»

Зав. сектором упаковки

к.т.н.  Д.М. Мяленког. Москва
2022

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (ФГАНУ «ВНИМИ»)

ОКПД 2 22.21.30.120

Группа Л-27

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФГАНУ «ВНИМИ»


А.Г. Галстян
«07» декабря 2022 г.

ПЛЕНКА БИОРАЗЛАГАЕМАЯ МОДИФИЦИРОВАННАЯ

Технические условия
ТУ 22.21.30-089-00419785-2022

Дата введения в действие: 2022-12-02

РАЗРАБОТАНО:

ФГАНУ «ВНИМИ»

Зав. сектором упаковки

к.т.н.  Д.М. Мялеңко

Ведущий научный сотрудник

д.т.н.  О.Б. Федотова

г. Москва
2022 г.

СТО 00419785-077-2024

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»**

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФГАНУ «ВНИМИ»

А. Г. Галстян
А. Г. Галстян

« 10 » *сентября* 2024 г.

Стандарт организации

СТО 00419785-077-2024

ПЛЕНКА ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ

Дата введения в действие – 10.01.2024 г

Приложение Д. Акты промышленной апробации и внедрения разработок в производство

Утверждаю:
ООО Компания "Формалайн"
Генеральный директор
Голодняк А.А

АКТ Промышленной выработки ленты полипропиленовой многослойной с антимикробной добавкой

06 февраля 2023 г.

Настоящим актом подтверждаем, что 06 февраля 2023 года на предприятии ООО «Формалайн» был осуществлен промышленный выпуск двухслойной полипропиленовой ленты внутренний слой которой модифицированный антимикробной добавкой бетулин.

Базовое сырье для производства пленки:

- полипропилен экструзионной марки
- суперконцентрат на основе полипропилена с содержанием Бетулина 10,0% масс.
- термостабилизатор Иргатофокс 0,4%.

Полученная лента имеет удовлетворительный внешний вид. Распределение антимикробной добавки в массе полимера равномерное, однородное. Внутренний слой ленты, содержащий антимикробную добавку гладкий, без посторонних включений и непроплавов. Объем выпущенной партии составил 1.0т.

Проведенные испытания полученной ленты на входном контроле показали, что выпущенная в соответствии с СТО 00419785-042-2019 лента полипропиленовая многослойная с антимикробной добавкой соответствует требованиям нормативной документации, а также требованиям Технического регламента таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2011).

По результатам проведенной выработки и на основании полученных результатов испытаний полученных материалов на входном контроле предприятия принято решение о включении ленты полипропиленовой многослойной с антимикробной добавкой в приоритетный план развития предприятия на 2024-2028гг.

Подписи
Генеральный директор ООО "Формалайн"

Голодняк А.А

Представитель ФГАНУ «ВНИМИ»
Зав. Сектором упаковки
ФГАНУ «ВНИМИ», к.т.п.



Мяленко Д.М.



Общество с ограниченной ответственностью «Литон»
Россия. 610004, г. Киров, Химический переулок, д.1
Тел./факс: +7 (8332) 22-01-02, e-mail: market@liton.ru
ИНН 4345354520 КПП 434501001 ОГРН 1134345008192

АКТ

Внедрения в производство новых синтетических и биоразлагаемых полимерных материалов

22.01.2024г

г. Киров.

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что на ООО «Литон» в период с 15.01.2024 г по 22.01.2024г производился промышленный выпуск 3 видов полимерных пленочных материалов: пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO_3 50,0%масс. и 70,0%масс. (по СТО 00419785-077-2024); пленка биоразлагаемая (по ТУ 22.21.30-087-00419785-2022) и пленка биоразлагаемая модифицированная бетулином с концентрацией 0,5%масс. (ТУ 22.21.30-089-00419785-2022).

Выпущенная продукция полностью соответствует требованиям нормативной документации и требованиям технического регламента таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2011).

За вышеуказанный период было произведено 500,0 кг минеральной пленки, 600,0 кг биоразлагаемой модифицированной пленки и 900,0 кг биоразлагаемой пленки.

В качестве сырья для производства были использованы:

Полиэтилен марки 15803-020FE

Суперконцентрат на основе полиэтилена с содержанием CaCO_3 80,0%масс.

Гранулированный полиамид/полибутиленаддипаттерефталата (PLA/PBAT)

Суперконцентрат на основе PLA/PBAT с содержанием бетулина 10,0%

Термостабилизаторы Иргарокс 0,4%; Стеарат кальция 0,5%;

Продукция соответствует требованиям технической документации.

Маркетинговый отдел предприятия провел опрос среди своих партнеров, торговых сетей и ретейлеров в результате которого получены положительные отзывы о выпущенной модифицированной упаковке. Отмечена положительная динамика запросов на антимикробную упаковку, в том числе биоразлагаемую.

ООО «Литон» планирует организацию серийного выпуска биоразлагаемых материалов на основе PLA/PBAT и модифицированных минеральных пленок на основе полиэтилена и CaCO_3 . И включение данных разработок в серийное производство в рамках плана развития предприятия на 2025г.

Комиссия в составе:

ООО «Литон»:

Главный технолог

От ФГАНУ «ВНИМИ»

Зав. лаб. технологий упаковки,

старший научный сотрудник, к.т.н.

Младший научный сотрудник, к.т.н.



 Кротова А.Ю.

 Мяленко Д.М.

 Агарков А.А.

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«Интерпластик 2001»**

Юридический адрес: 121096, г. Москва ул. Олеко Дундича, д.3, пом.1, ком 2.

Фактический адрес: 141865, Московская область, г. Дмитров,

Рп. Некрасовский, ул. Ушакова 27А

ИНН 7730135620 КПП 773001001

Тел. (926) 922-59-11

АКТ

Внедрения в производство новых видов термоформованной упаковки
От 25 декабря 2023г

Комиссия в составе:

От предприятия:

Главный технолог - Покидько Д.Н.

Заведующий лабораторией ОТК -Акиньшина Р.И.

От ФГАНУ «ВНИМИ»

Зав. сектором. упаковки,

старший научный сотрудник, к.т.н. – Мяленко Д.М.

Младший научный сотрудник, к.т.н. – Агарков А.А.

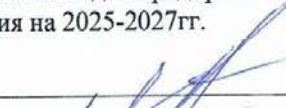
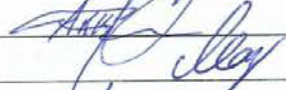

Настоящим актом подтверждаем, что в период с 18 по 25 декабря 2023 года на ОП «Интерпластик 2001» производился промышленный выпуск 4 видов полимерных упаковочных материалов: пленка полиэтиленовая минеральная с содержанием CaCO₃ 50,0%масс. и 70,0%масс. (по однослойной и двухслойной полипропиленовой внутренней слой которой модифицированный антимицробной добавкой бетулин; контейнеры полипропиленовые однослойные и многослойные с антимицробной добавкой бетулин во внутреннем слое.

Основное базовое сырье для изготовления материала: Полипропилен экструзионной марки НО30 GP/3, суперконцентрат на основе полиэтилена с содержанием CaCO₃ 10,0%масс антимицробной добавки бетулин; термостабилизаторы Иргафокс 0,4%; Стеарат кальция 0,5%;

Выпущенная продукция полностью соответствует требованиям СТО 00416785-032-2017 «Контейнеры полимерные с антимицробной добавкой»; СТО 00419785-041-2019 – «Контейнеры полимерные многослойные с антимицробной добавкой»; СТО 00419785-042-2019 «Лента полипропиленовая многослойная с антимицробной добавкой» и требованиям технического регламента таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2011).

Суммарно было произведено 2000,0 кг полимерной упаковки, включая полипропиленовую ленту одно и двухслойные контейнеры полипропиленовых контейнеров с содержанием бетулина 0,5%масс.

По результатам промышленного выпуска, а также после получения положительных отзывов от торговых сетей и ретейла ОП «Интерпластик 2001» планирует организацию серийного выпуска термоформованных контейнеров на основе полипропилена модифицированных бетулином. Маркетинговый отдел предприятия включил данные материалы в программу приоритетных разработок предприятия на 2025-2027гг.

	Покидько Д.Н.
	Акиньшина Р.И.
	Мяленко Д.М.
	Агаркова А.А.





Акционерное общество «Вимм-Билль-Данн»
(АО «ВБД»)
127591, Москва, Дмитровское шоссе, д. 108
Тел.: +7 (495) 745-80-80
Факс: +7 (495) 483-00-47
www.wbd.ru

« 15 » июля 20 24 г.

г.Москва

Акт внедрения

Настоящим актом подтверждаем, что в период с 04 марта 2024 по 15 июля 2024 года на предприятии АО «ВБД» осуществлялся опытно-промышленный выпуск:

- 1) 5 тонн (Йогурт фруктовый, со вкусом «Персик-Маракуйя» ТМ "Фругурт" м.д.ж. 2.0%
 - 2), 5 тонн (Йогурт фруктовый, со вкусом «Вишня» ТМ "Фругурт" м.д.ж. 2.0%
 - 3) 5 тонн (Йогурт фруктовый, со вкусом «Клубника-Малина» ТМ "Фругурт" м.д.ж. 2.0%
- в термоформованную упаковку изготовленную из полипропиленовой ленты модифицированной антимицробной добавкой бетулин в концентрации 0,5% масс; полиэтиленовую минеральную пленку и биоразлагаемую пленку. Упаковка изготовлена по СТО 00419785-042-2019 «Лента полипропиленовая многослойная с антимицробной добавкой», СТО 00419785-077-2024 «Пленка полиэтиленовая минеральная» и ТУ 22.2130-089-00419785-2022 «Пленка биоразлагаемая модифицированная», разработчиком которых является ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности»

Заключение: при участии сотрудников ФГАНУ «ВНИМИ» были внедрены в производство новые упаковочные материалы, обладающие способностью к биодegradации. При выпуске продукции не требуется дополнительная настройка упаковочного оборудования превышающая установленные для этих целей регламенты. Полученные опытно-промышленные партии Йогурт фруктовый, со вкусом «Персик-Маракуйя», «Вишня» и «Клубника-Малина» ТМ "Фругурт" м.д.ж. 2.0% по ТУ 10.51.52-160-05268977-2014 соответствуют требованиям ТР ТС 033/2013 и ТО ТС 021/2011. Использованные упаковочные материалы, разработанные ФГАНУ «ВНИМИ» могут быть рекомендованы для массового внедрения в производство.

Представитель АО ВБД

Региональный менеджер по входному контролю

Поликанина Л.В.

Инженер-химик

Филиппова И.В.

Представитель ФГАНУ «ВНИМИ»

Зав. лабораторией технологий упаковки
ФГАНУ «ВНИМИ», к.т.н.

Мяленко Д.М.

Младший научный сотрудник
лаборатории технологий упаковки
ФГАНУ ВНИМИ, к.т.н.

Агарков А.А.



PEPSICO



ООО «Норра Сол»
127273, г. Москва, Березовая аллея, д. 5А, стр. 5
ИНН/КПП 7715820660/771501001
Тел. 7 (499) 755-68-58; e-mail: norrasol@norrasol.ru

Утверждаю
Генеральный директор
ООО «Норра Сол»
Лукасян О.В.

«20 » ноября 2023 г.

АКТ

внедрения в производство контейнеров полимерных с антимикробной добавкой

Настоящим актом подтверждается, что по результатам апробации на производстве и на основании положительных отзывов, полученных партнерами принято решение о внедрении с 1 января 2024 г. в серийное производство в качестве упаковки для пищевых добавок марки «Норра Сол» полимерных контейнеров с антимикробной добавкой, выработанных по СТО 00419785-032-2017. Объем фасованной продукции составит 0,5 т/мес.

Генеральный директор



/Лукасян О.В./

**БРЯНСКИЙ
МОЛОЧНЫЙ
КОМБИНАТ**

БМК
БРЯНСКИЙ МОЛОЧНЫЙ КОМБИНАТ

Утверждаю:
Генеральный директор
ОАО «Брянский молочный комбинат»

Рябцев А.Г.



АКТ о внедрении в ассортимент
новых упаковочных материалов (пленка полиэтиленовая минеральная, пленка
биоразлагаемая, в том числе модифицированная)

15 апреля 2024 г.

Брянская область
г. Брянск

Настоящим актом подтверждаем, что на предприятии ОАО «Брянский молочный комбинат» проведена опытно-промышленная выработка продукции:

1. Сырок творожный с ароматом ванили с массовой долей жира 8,0%, выработанный по СТО 00432136-022-2009;
2. Творог с массовой долей жира 9,0%, выработанный по ГОСТ 31453-2013; упакованной в полиэтиленовую минеральную пленку, выработанную по СТО 00419785-077-2024 и биоразлагаемую пленку выработанную по ТУ 22.21.30-087-00416785-2022.

Выпуск продукции осуществлялся в период с 04.03.2024г по 15.04.2024г.

Продукция в новой упаковке соответствует требованиям нормативной документации и требованиям ТР ТС 033/2013 и ТР ТС 021/2011. Отмечена положительная динамика к потенциальному

БРЯНСКИЙ МОЛОЧНЫЙ КОМБИНАТ



продлению сроков хранения (годности) выпускаемой продукции в модифицированной упаковке.

Проведенные маркетинговые исследования среди наших партнеров и торговых сетей показали возросший интерес к использованию модифицированной и биоразлагаемой упаковки, как альтернативы традиционно применяемым упаковочным материалам на предприятии.

В соответствие с вышеизложенным принято решение об организации серийного выпуска продукции на ОАО «Брянский молочный комбинат» в период 2025-2026гг, с использованием новых упаковочных материалов.

Состав комиссии:

От ОАО «БМК»:

Зам. Генерального директора
по производству

 Повтарь Е.Н.

Зам. Генерального директора
по качеству и пищевой безопасности

 Баранова В.Л.

От ФГАНУ «ВНИМИ»

Зав. лаб. технологий упаковки,
старший научный сотрудник, к.т.н.

 Мяленко Д.М.

Младший научный сотрудник, к.т.н.

 Агарков А.А.



ИТАЛЬЯНСКИЕ
ТРАДИЦИИ

**Общество с ограниченной ответственностью
«Итальянские традиции»**

Россия, 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7А, 2 эт., ком. 20
ИНН 7729660696, КПП 770501001, ОГРН 1107746588113

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Итальянские традиции»
Демченко А.Ю.

г. Москва

22.04.2024 г.

АКТ

внедрения новой упаковки в производство

Настоящим Актом подтверждаем промышленное внедрение на производстве новых упаковочных материалов, разработанных во ФГАНУ ВНИМИ: Контейнеры полимерные многослойные (выработанные по СТО 00419785-041-2019) и Контейнеры полимерные с антимикробной добавкой (выработанные по СТО 00419785-032-2017) осуществленное с 8 января по 22 апреля года на ООО «Итальянские традиции». Производство продукции осуществляется в полном соответствии с технической документацией на конкретный вид продукта, разработанной и утвержденной в ФГАНУ «ВНИМИ». С момента внедрения указанных технологий, суммарный объем выпуска сыров полутвердых нарезанных составил 11 тонн.

От ООО «Итальянские традиции»
Генеральный директор

Демченко А.Ю.

Генеральный директор

Демченко А.Ю.

От ФГАНУ «ВНИМИ»
Зав. лабораторией технологий
упаковки ФГАНУ «ВНИМИ»

Мяленко Д.М.

Младший научный сотрудник
лаборатории технологий упаковки
ФГАНУ «ВНИМИ»

Агарков А.А.



Приложение Е. Авторские свидетельства и патенты

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 422 475** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C08J 3/28 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
A61L 2/10 (2006.01)
B65B 55/02 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009139626/05, 26.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.10.2009

(45) Опубликовано: 27.06.2011 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 751062 А, 07.09.1981. WO 2005/032611
А, 14.04.2005. RU 2333871 С1, 20.09.2008. RU
2333872 С1, 20.09.2008. SU 1708352 А1,
07.09.1981. RU 2163246 С1, 20.01.2001.

Адрес для переписки:

115093, Москва, ул. Люсиновская, 35, ГНУ
ВНИМИ Россельхозакадемии, патентный
отд., Н.С. Пряничниковой

(72) Автор(ы):

Федотова Ольга Борисовна (RU),
Мяленко Дмитрий Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное научное учреждение
"Всероссийский научно-исследовательский
институт молочной промышленности" (ГНУ
ВНИМИ Россельхозакадемии) (RU)

(54) СПОСОБ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АНТИМИКРОБНОЙ ДОБАВКОЙ БЕТУЛИН

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам
обработки активацией поверхности
полимерного материала, в частности
полимерных пленок и изделий из
термосвариваемых полиолефинов,
предназначенных для упаковки молочной и
пищевой продукции с увеличением сроков
хранения. Способ включает предварительную
обработку полимерного материала
модифицирующей добавкой Бетулин, после

чего поверхность полимерного материала
облучают сплошным спектром импульсного
излучения, содержащим видимос,
ультрафиолетовое и инфракрасное излучение с
длительностью воздействия излучения 700 мкс.
Поверхностная доза сплошного спектра
излучения составляет 605-850 мДж/см². В
результате такой обработки термосвариваемый
полиолефиновый слой приобретает
антимикробные свойства, сохраняющиеся на
всех стадиях производства. 3 табл.

RU 2 4 2 2 4 7 5 C 1

RU 2 4 2 2 4 7 5 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**RU2024667793**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства):
2024667793
Дата регистрации: 30.07.2024
Номер и дата поступления заявки:
2024666139 09.07.2024
Дата публикации и номер бюллетеня:
30.07.2024 Бюл. № 8
Контактные реквизиты:
info@vnimi.ru

Автор(ы):
Мяленко Дмитрий Михайлович (RU),
Семипятный Владислав Константинович (RU),
Федотова Ольга Борисовна (RU)
Правообладатель(и):
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (RU)

Название программы для ЭВМ:
«ПРОГНОСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕГРАДИРУЕМОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ УПАКОВОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

Реферат:

Программа создана для предприятий, осуществляющих производственную деятельность в сфере молочной промышленности, а также для полимерных предприятий. Её применение позволяет на основании данных об изменении физико-механических показателей (разрушающего напряжения при разрыве, МПа) рассчитать скорость деградации полимерных биоразлагаемых материалов при их компостировании. Тип ЭВМ: ПК на базе процессора не ниже P-IV, ОС: Windows Vista.

Язык программирования: Wolfram Mathematica

Объем программы для ЭВМ: 100 КБ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024667793

**«ПРОГНОСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ДЕГРАДИРУЕМОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ
УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (RU)**

Авторы: **Мяленко Дмитрий Михайлович (RU), Семипятный
Владислав Константинович (RU), Федотова Ольга
Борисовна (RU)**

Заявка № 2024666139

Дата поступления **09 июля 2024 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **30 июля 2024 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

на товарный знак (знак обслуживания)

№ 541069

ПОЛИБАКТ

Правообладатель: *Государственное научное учреждение
Всероссийский научно-исследовательский институт
молочной промышленности Российской академии
сельскохозяйственных работ, 115093, Москва, ул.
Люсиновская, 35, корп. 7 (RU)*

Заявка № 2013745705

Приоритет товарного знака 30 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
товарных знаков и знаков обслуживания

Российской Федерации 29 апреля 2015 г.

Срок действия регистрации истекает 30 декабря 2023 г.

*Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 725 644**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 73/00 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 23/06 (2020.02); C08L 23/12 (2020.02); C08L 73/00 (2020.02); C08L 101/16 (2020.02); C08J 5/18 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019140919, 11.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.12.2019

Дата регистрации:
03.07.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.12.2019

(45) Опубликовано: 03.07.2020 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

125080, Москва, Волоколамское ш., 11, ФГБОУ
ВО "Московский государственный университет
пищевых производств", Управление научных
исследований

(72) Автор(ы):

Кирш Ирина Анатольевна (RU),
Безнаева Ольга Владимировна (RU),
Банникова Ольга Анатольевна (RU),
Мяленко Дмитрий Михайлович (RU),
Тверитникова Изабелла Сергеевна (RU),
Романова Валентина Александровна (RU),
Загребина Дарья Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
университет пищевых производств" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2232173 C2, 10.07.2004. RU 2 352
597 C1, 20.04.2009. US 2010/0076544 A1,
25.03.2010.

(54) Биodeградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к биodeградируемой полимерной композиции с антимикробными свойствами на основе полиолефинов. Данная композиция включает экстракт березы 8-12 мас.%, крахмал 10-60 мас.%, термостабилизатор 0,5-1,0 мас.% и полиолефины до 100 мас.%. Экстракт коры березы содержит бетулинол (бетулин) C₃₆H₆₀O₃ не менее 80 мас.%. В качестве полиолефинов используют полиэтилен низкого давления, и/или полиэтилен высокого давления, и/или полипропилен. В качестве

термостабилизатора используют ирганокс 1010 или иргадфос. Технический результат - обеспечение повышенной способности полимерного материала к биodeградации, обеспечение необходимой и достаточной противомикробной и противодрожжевой активности полимерной композиции при изготовлении упаковочного материала, надежное обеспечение сохранности сухих пищевых продуктов в процессе их хранения, обеспечение после практического использования необходимой способности к биodeградации при утилизации. 6 з.п. ф-лы, 2 табл., 648 пр.

RU 2 7 2 5 6 4 4 C 1

RU 2 7 2 5 6 4 4 C 1