

УДК 547.458.61

## 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**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

### **Введение**

В настоящее время разработка и создание композиционных полимерных материалов (КПМ) – одно из наиболее перспективных направлений современного полимерного материаловедения [1]. Анализ научной литературы продемонстрировал преимущества КПМ перед традиционными термопластичными полимерными материалами. Причиной их популярности является наметившаяся в последние годы устойчивая тенденция замены традиционных пластиков на композиции из термопластичных полимеров с различного рода наполнителями. Их свойства можно варьировать в широких пределах в зависимости от используемой основы-матрицы типа наполнителя, его дисперсности, концентрации и сочетания нескольких наполнителей. Особым интересом в последнее время пользуются так называемые биоразлагаемые и биокомпостируемые пластики и композиционные материалы, которые после их использования в особых условиях распадаются на безопасные для окружающей среды компоненты. Опережающий рост потребления биопластиков в мире является главной тенденцией развития сырьевой базы для производства биоразлагаемой упаковки, посуды, различного рода контейнеров, деталей строительной техники, медицины, автомобиле-, авиа- и судостроения.

Биоразлагаемые полимеры, особенно те, которые производятся из биологического сырья, составляют достаточно небольшую долю мирового рынка пластмасс. Согласно заключению недавнего отчета по разлагаемым материалам на биологической основе, выпущенного Институтом Перспективных Технологических Исследований Европейской Комиссии, доля этих материалов на рынке полимеров Европы будет составлять около 5 % к 2020 г.

К числу основных применений биоразлагаемых пластмасс относится упаковка пищевых продуктов. Контейнеры, пленки и пеноматериалы, изготовленные из таких полимеров, используются для упаковки мяса, молочных продуктов, выпечки и других продуктов. Другим наиболее распространенным применением являются одноразовые бутылки и стаканчики для воды, молока, соков и прочих напитков, тарелки, миски и поддоны. Еще одним рынком сбыта для таких материалов является производство мешков для сбора и компостирования пищевых отходов, а также пакетов для супермаркетов. Развивающимся применением этих полимеров является рынок сельскохозяйственных пленок, применяемых в том числе для мульчирования почвы.

В отличие от большинства пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких как бактерии или грибки. Полимер, как правило, считается полностью биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев. Во многих слу-

чаях продуктами распада являются углекислый газ и вода. Любые другие продукты разложения или остатки должны исследоваться на наличие токсичных веществ и безопасность. Биоразлагаемые пластики могут использоваться сами по себе или же в сочетании с другими полимерами и добавками. Биоразлагаемые пластики можно перерабатывать с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование.

### Общий обзор рынка биопластиков

Более 99 % всех полимеров и пластмасс производится из нефти, газа или угля. А значит, все, что окружает нас – упаковка, стройматериалы, детали автомобилей, ткани, электронные устройства – сделаны из невозобновляемых ресурсов. Впрочем полимерные материалы еще в 60-е гг. XX в. научились получать из кукурузы, картофельного крахмала, пшеницы, сахарного тростника и т. п., но по технологическим свойствам они уступали полимерам из углеводов, да и стоили дорого. Однако в последние годы производство полимеров из растений резко выросло, и тому есть несколько причин [2]. Биополимерами называют длинные молекулы, состоящие из одинаковых звеньев, которые встречаются в природе и входят в состав живых организмов – белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и прочие. Но сейчас речь пойдет не о них, а о полимерах, сделанных из растительного сырья, именно их называют биопластиками. При этом их «природное» происхождение и название с приставкой «био» не означает, что все они биоразлагаемы и безопасны для окружающей среды. Из углеводородного сырья научились получать и прочные полимеры, которые не разлагаются в почве больше 200 лет, и биоразлагаемые – они содержат специальные добавки, благодаря которым, соответственно ГОСТу, распадаются за 180 дней на компоненты, нетоксичные для растений (поэтому их часто также называют биопластиками). А из растений можно получить и стандартные блоки, из которых делают обычные полимеры (этилен, амид и др.), а можно и биоразлагаемые пластики (рис. 1).

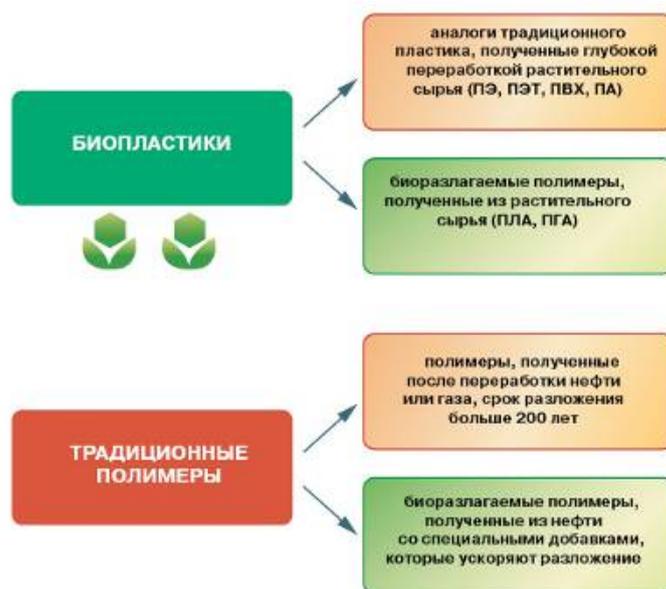


Рис. 1. Сравнительная схема применения существующих типов биопластиков и других органических полимерных материалов [2]

Скажем, полиэтилен, используемый для упаковки, можно получить гидролизом и последующей ферментацией сахара из сахарного тростника (иногда его называют «зеленый» полиэтилен); полиамид, из которого делают ткани, выделяют из касторово-

го масла, а масло получают из растения клещевины. И оба эти полимера ничем не отличаются от своих собратьев, сделанных из нефти. Разница только в том, что сырье на следующий год вновь вырастет на поле. Или в море, ведь сырье может иметь и животное происхождение, к примеру, хитозан (его добавляют в некоторые пластики) получают из хитина панциря ракообразных.

Динамика роста мирового производства биопластиков, тыс. т, по годам приведена на рис. 2.

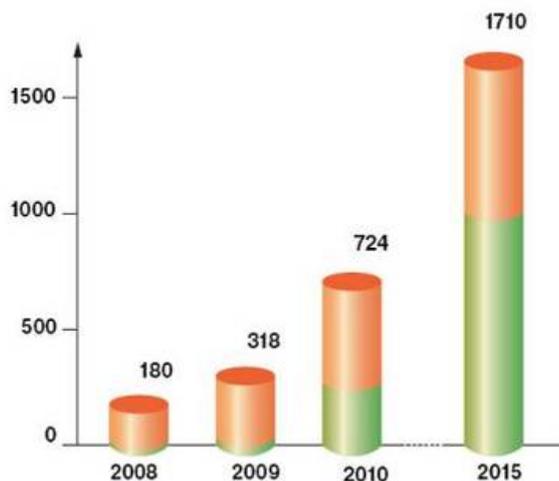


Рис. 2. Динамика роста мирового производства биопластиков, тыс. т.

В этот объем входят как пластики, полученные из растительного сырья, но не биоразлагаемые (верхняя часть столбиков), так и все биоразлагаемые пластики, в том числе полученные из углеводов (нижняя часть столбиков) [2]

Из чего бы ни были сделаны традиционные полимеры, проблема утилизации остается. Согласно современным тенденциям полиамид, полученный из касторового масла, или полиэтилен и полиэтилентерефталат из биомассы надлежит собирать и отправлять на переработку точно так же, как и их нефтяные аналоги. Просто воспроизводить уже известные мономеры не так интересно, тем более что из нефти или газа они все равно пока дешевле. Интересно создавать что-то новое и не наносящее вред окружающей среде. Поэтому огромное число исследователей и производителей занимается проблемой разработки биоразлагаемых пластиков, полученных из растительного сырья, собственно, они составляют 80 % всего рынка биопластиков. Производство биопластиков в мире по регионам приведено на рис. 3.

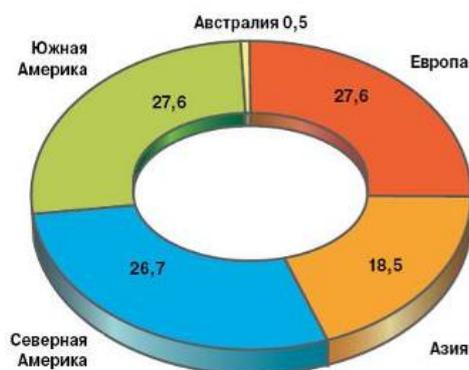


Рис. 3. Производство биопластиков в мире по регионам на 2010 г., % [2]

Название «биоразлагаемые» говорит само за себя: как уже упоминалось, за шесть месяцев почвенные микроорганизмы переработают их до воды, диоксида углерода или метана с остатком максимум 10 %, который также можно использовать в компосте. Таких биоразлагаемых пластиков на рынке довольно много, причем спектр их технологических свойств уже почти перекрыл традиционные полимеры. Условно их можно разделить на следующие большие группы: полилактиды (ПЛА), т. е. полимеры на основе молочной кислоты, образующейся после молочнокислого брожения сахаристых веществ; полигидроксиалкоаноаты (ПГА) – продукты переработки растительного сахара микроорганизмами и материалы на основе крахмала. Существуют также материалы, сделанные на основе лигнина, целлюлозы, поливинилового спирта, капролактона и других (см. таблицу).

### Биопластики на основе полилактидов, крахмала и целлюлозы [3]

Компания	Торговая марка	Описание
«Lamagrain» (Франция)	Biolice	PLA из кукурузы (пакеты, сетка, лотки, стаканчики, трубки для ватных палочек, коробки для компакт-дисков)
«NatureWorks» LLC (США)	Ingeo	PLA из кукурузы (пакеты, лотки, стаканчики, бутылки (аналог ПЭТ), аналог полистиролу, одноразовая посуда)
«TyssenKrupp» (Германия)	–	PLA из кукурузы (пакеты, сетка, подложки, одноразовая посуда)
«Novamont» (Италия)	MATER-BI	Растительный крахмал (пакеты, сетка, подложки, одноразовая посуда)
«SPHERE» (Франция)	–	Растительный крахмал (пакеты, пленки)
«Plantic» (Австралия)	Eco-Plastic	Растительный крахмал (пакеты, подложки, одноразовая посуда)
«BASF» (Германия)	Ecoflex, Ecovio	Растительный крахмал (пакеты, сетки, стаканчики, вспененные лотки)
«Innovia» (США)	Nature Flex	Целлюлоза (пленочные материалы для упаковки)

### Биопластики на основе крахмала

Идея создания биоразлагаемых материалов находится в центре внимания ученых всего мира уже более 30 лет, однако наиболее интенсивные исследования в этой области начали проводиться в последнее десятилетие. Известно уже более ста биополимеров и композитов на их основе, и это число постоянно растет. Одними из первых биополимеров были получены материалы на основе крахмала из различных видов растительного сырья-картофеля, кукурузы, пшеницы, риса. Большой обзор по биоразлагаемым материалам на основе крахмала и его производных представлен российскими учеными [3].

Термопластичный, или термопластифицированный, крахмал (ТПК) – это относительно новый термин и в настоящее время является одним из главных направлений исследования для производства относительно дешевых биоразлагаемых материалов [4]. Крахмал – полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. Основными источниками для его промышленного производства являются картофель, рис, пшеница, кукуруза. В растениях крахмал присутствует в виде гранул, диаметр которых колеблется от 5 до 100 мкм (рис. 4).

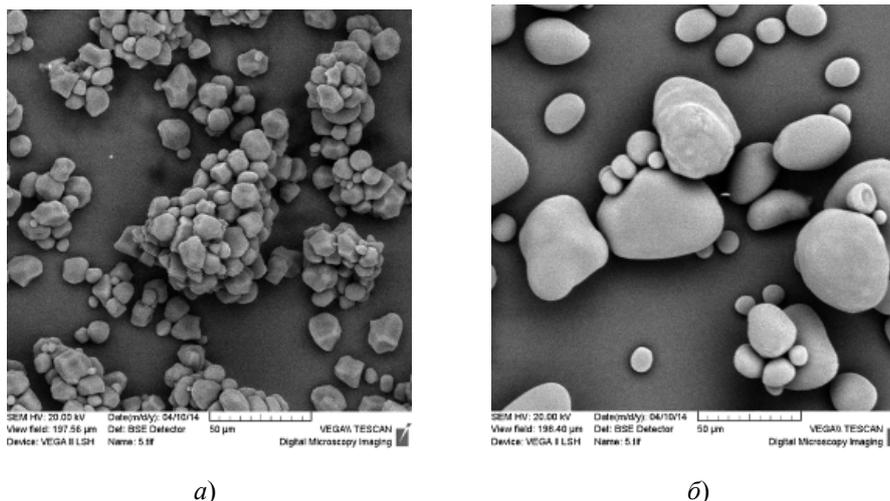


Рис. 4. РЭМ-изображение гранул кукурузного (а) и картофельного (б) крахмала (увеличение одинаковое)

Крахмал не является истинным термопластом, но в присутствии пластификатора (вода, глицерин, сорбитол и т. д.) при высокой температуре (90–180 °С) и сдвиге он плавится и разжижается, позволяя его использовать на литьевом, экструзионном и раздувном оборудовании, применяемом для синтетических пластмасс. К сожалению, ТПК имеет несколько недостатков, например, сильный гидрофильный характер (чувствительность к воде), довольно плохие механические свойства по сравнению с обычными полимерами и значимые изменения его свойств после переработки [4].

Главное использование самого деструктурированного крахмала – в растворимых биоразлагаемых пенах, таких как рыхлые наполнители, вспененные лотки, изделия, полученные пропариванием в форме, и вспененные листы, и как замена вспененного полистирола. Большой обзор работ по свойствам и применению биоразлагаемых композиционных материалов, в том числе на основе ТПК, опубликован в источнике [5].

Создание биоразлагаемых материалов на основе крахмала основано на нескольких принципах:

- получение смесей крахмала с синтетическими полимерами;
- получение смесей крахмала с природными полимерами;
- получение термопластичного крахмала и изделий на его основе экструзионным методом.

Способы получения и свойства формируемых при этом материалов достаточно широко освещены в опубликованных в последние годы обзорах [6]–[9]. В одной из недавних статей [10] рассмотрена модификация крахмала, проводимая непосредственно в экструдерах с получением простых и сложных эфиров крахмала, привитых сополимеров, окисленных и катионных крахмалов. При получении термопластичного крахмала исследовано влияние различных пластификаторов (глицерина, ксилита, сорбита, формамида, мальтита и др.) и воды на физико-механические свойства конечного продукта [11], [12]. При сравнении действия различных пластификаторов их содержание было фиксированным и составляло 33 % к массе крахмала. Физико-механические свойства пластифицированного крахмала существенно зависят от типа и молекулярного веса пластификатора: с увеличением молекулярного веса пластификатора линейно растет температура стеклования ( $T_g$ ) и прочность материала, снижается равновесное влагопоглощение и относительное удлинение при разрыве. Тип пластификатора играет определяющую роль в формировании системы водородных связей и прочностных свойств материала [13]. Так, формамид образует более проч-

ную систему Н-связей в термопластичном продукте, чем глицерин, что повышает энергию разрыва (в 2 раза) и относительное удлинение при разрыве, а модуль Юнга и прочность при растяжении снижаются. Изменение содержания пластификатора (глицерина) в пределах 15–35 % ведет к снижению  $T_g$  и прочности при растяжении, но и к повышению ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве [10]. В материалах опубликованных исследований отмечено, что содержание пластификатора в термопластичном крахмале не должно превышать 40 %.

Значительная часть публикаций [14]–[16] посвящена получению и изучению свойств биоразлагаемых крахмалонаполненных смесей и композиционных материалов. В работе [17] подробно исследована биоразлагаемость пленок на основе полиэтилена и крахмала, взятых в широком диапазоне соотношений, в разных почвах. Наиболее быстрое разложение пленок наблюдается в компосте, а самое медленное – в красной глине. Для улучшения совместимости гидрофобного полиэтилена с гидрофильным термопластичным крахмалом применяют соответствующие соединения. В качестве таких соединений обычно используют карбоксилсодержащие привитые сополимеры, например полиэтилен с привитой итаконовой кислотой [18]. Для повышения прочности и термостойкости термопластичного крахмала в композиции вводили глину [19], растительные волокна [20] и другие армирующие добавки. Методом экструзии получены и исследованы физико-механические свойства вспененных материалов на основе гидроксипропилированного амилозного крахмала в смеси с поликапролактоном, ацетатом целлюлозы, поливиниловым спиртом, метилированным пектином или сополимером бутиленадипината и терефталата. В смеси в качестве сшивающего агента добавляли 0,1–1 % глиоксаля. Количество полимеров, вводимых в гидроксипропилкрахмал, изменяли от 1 до 10 %. Пеноматериалы с добавлением поливинилового спирта и сополимера бутиленадипината с терефталатом имели плотность  $< 25 \text{ кг/м}^3$  [21]. Разработка легких вспененных биоразлагаемых композиций на основе крахмала направлена главным образом на создание упаковочных материалов одноразового использования [22].

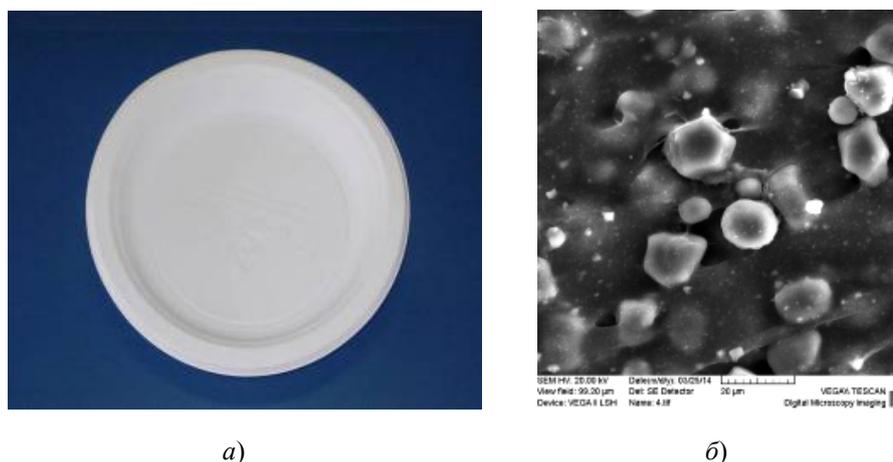


Рис. 5. Биопластиковая тарелка на основе высоконаполненного кукурузным крахмалом пищевого полипропилена (ПП) (а) и РЭМ-изображение композита (б)

Недавно компания CEREPLAST представила частично биоразлагаемые полимеры Cereplast Hybrid, которые представляют собой смеси растительного крахмала с традиционными полимерами, в основном с полипропиленом [23]. Поскольку материалы производятся с содержанием традиционных термопластов до 50 %, они способны преодолеть то, что до сих пор было проблемой для большинства крахмалсодержа-

щих материалов: ограниченную теплостойкость при использовании и тепловую стабильность при обработке. Компания CEREPPLAST планирует запустить в промышленное производство марки Biopropylene с содержанием крахмала 60 и 70 %, за ними последуют марки Hybrids на основе LDPE и HDPE. Первым продуктом Hybrid на рынке является Biopropylene CP Bio-PP-50, патентованная смесь полипропиленового гомополимера с 50 % крахмала и смесью пластификаторов и веществ, улучшающих обработку. Это конечный продукт реактивного двухшнекового компаундирования, при котором химическое соединение осуществляется между крахмалом и полипропиленовой матрицей, что объясняет наличие у материала таких прекрасных свойств. Biopropylene обладает более высокой жесткостью, прочностью и теплостойкостью, чем ненаполненный полипропилен, но у него меньше удлинение и ударопрочность. В отличие от стандартного полипропилена, на Biopropylene легко наносить печать. Также, в отличие от большинства биополимеров, он нуждается лишь в незначительном высушивании, или же не нуждается в нем вовсе. Цены на Biopropylene и чистый полипропилен практически одинаковы, хотя более высокая плотность (на 16 %), несомненно, повысит стоимость при использовании. Biopropylene можно адаптировать для самых различных применений, а смесь крахмалов можно менять как с точки зрения свойств, так и с точки зрения экономических параметров. Можно создавать рецептуры с любым полипропиленовым полимером и различными крахмалами: кукурузой, тапиокой, пшеницей и картофелем. Этот продукт предназначен скорее для изготовления товаров длительного применения, нежели для производства одноразовой упаковки. Значительный интерес к нему проявляется со стороны автомобильной промышленности. Материал также предназначен для изготовления бытовых товаров и прочих потребительских продуктов, игрушек, электронных устройств, корпусов сотовых телефонов и компьютеров, товаров медицинского назначения. Его производят на стандартном оборудовании с аналогичной продолжительностью циклов, но в целом при более низких температурах. Для обработки необходимы шнеки с малым сдвиговым усилием и температурами ниже 200 °С. Biopropylene проходит испытания на биоразлагаемость и компостируемость. Ожидается разложение крахмалистого компонента с сохранением небольших фрагментов полипропилена. Смола уже прошла испытание на токсичность, которое необходимо для компостирования в США (ASTM D6400-04), Канаде и Западной Европе.

Мексиканская фирма RESIRENE рекламирует биоразлагаемый гибридный материал Biorene<sup>®</sup> HA-40, содержащий 40 мас. % термопластичного кукурузного крахмала и полипропилен или полистирол в качестве основы, с относительным удлинением 5–10 % и прочностью на разрыв 17–23 МПа [24].

### **Проблемы биоразложения – существующие пути решения и практические разработки**

Полностью биоразлагаемый полимер подвергается биологическому разложению при захоронении в почве, не оставляя остатков полимера или прочих токсичных остатков. Биоразложение, или минерализация полимера, определяется по выделению диоксида углерода в результате микробиальной ассимиляции. Термин «биоразлагаемый» ранее использовался в очень широком смысле. Первоначальные стандарты для определения биоразложения исходили из реальной степени только физического разложения, основываясь на потере прочности на растяжение, обесцвечивании и распаде на компоненты. Для многих продуктов биоразлагаемость декларировалась на основе этих устаревших стандартов, которые не считались вышедшими из употребления, несмотря на такие стандарты, как ISO 14855 и ASTM D 5338. Некоторые материалы, которые со временем всего лишь распадались или рассыпались на мел-

кие кусочки, были объявлены «биоразлагаемыми», хотя в действительности они не являлись биоразлагаемыми в прямом смысле этого слова. «Биоразлагаемый» полимер способен к полной минерализации при захоронении в почве в пределах данного периода времени, не оставляя и следов полимера, в дополнение к полному отсутствию опасного или токсичного остатка, в отличие от разложимого полимера.

В литературе встречаются такие понятия, как «биоразложение» и «биораспад» [25]. В общем, это взаимозаменяемые термины, но все-таки согласно литературе под «биоразложением» понимают сумму микробных процессов, в результате которых происходит минерализация органических элементов, а под «биораспадом» подразумевается потеря физических свойств (появляется ломкость, хрупкость), появление дезинтеграции полимерных пленок и т. д. Биоразлагаемые полимерные материалы можно разделить на три группы, граница между которыми довольно условная: пластики на основе природных биополимеров; химически и микробиологически синтезированные полимеры; композиционные материалы.

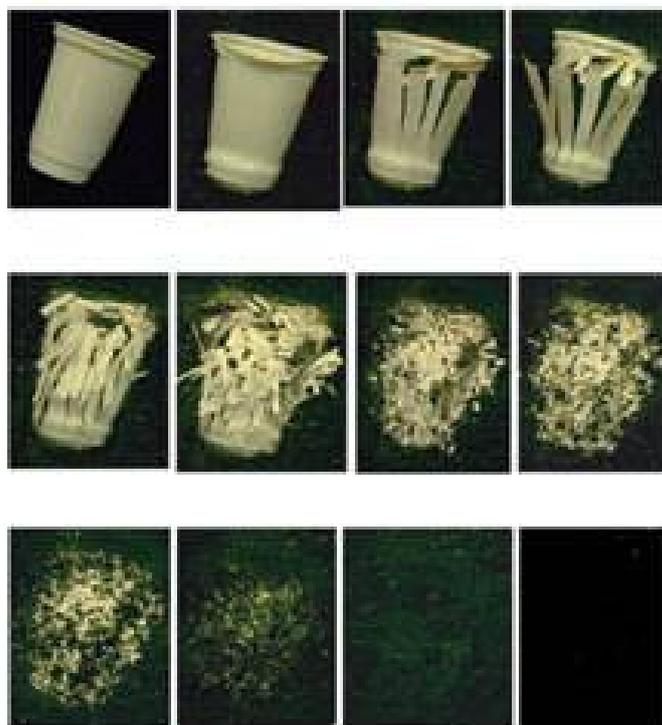


Рис. 6. Фото этапов полного биоразложения одноразового стакана из биопластика [25]

Как уже отмечалось ранее, пока что отсутствуют точные критерии оценки биоразлагаемости и компостируемости. Компостирование – саморазогреваемый, аэробный процесс биоразложения органических отходов с растительными сухими добавками. При оптимальных условиях: температуре, влажности и рН – компостирование заканчивается за 3 месяца; при нормальных условиях – в течение 1–2 лет до гумуса для удобрения почв. Процесс компостирования – в основном окислительный процесс. Он может протекать в кучах или котлах высотой от 94 до 157 см при определенной влажности. Биоразложение смесей зависит от размера кристаллитов, наличия аморфной части, физического состояния поверхности, совмещения фаз, видов микроорганизмов в биоразлагаемой среде и определяется, в основном, тремя параметрами: поглощением кислорода, изменением оптической плотности, потерей веса испытуемого продукта и изменением веса образующейся биомассы. Лучше всего, если в процессе биоразложе-

ния протекает одновременно гидролитическое и энзимное разложение. И пока ведутся дебаты о применимости тех или иных методов стандартизации для биоразложения и компостирования, во всем мире ссылаются на требования, предъявляемые стандартом DIN 54900, который состоит из 3-х частей: DIN 54900-1, который позволяет определить наличие вредных (органических и неорганических) продуктов, не разлагаемых в компосте; и DIN 54900-2, который позволяет определить полное биоразложение каждого компонента в лабораторных условиях; и DIN 54900-3, который регламентирует проведение испытаний на биоразлагаемость на пилотной установке. Утилизируемые материалы должны также отвечать требованиям: PALGZ–251, определяющим токсичные вещества в использованной упаковке, способные мигрировать в компост; OECD, определяющим требования по «совместимости» утилизируемых материалов с растительностью. Международными учреждениями, выдающими сертификат о биоразлагаемости пластиковых продуктов, являются следующие: 1) The American Society For Testing Materials (ASTM) (Американское Общество по Испытанию Материалов) в Соединенных Штатах, 2) Японская программа GREENPLA, 3) Европейская сертификация DIN и 4) European Committee for Standardization (CEN) (Европейский Комитет по Стандартизации) [25].

Есть еще один вопрос – не составит ли выращиваемая биомасса для производства пластиков конкуренцию продовольственным сельскохозяйственным культурам? Похоже, это теоретические опасения. Сегодня биомасса, которая идет на производство биотоплива и химических продуктов, – это не более 5 % от всей биомассы, используемой человеком. Распределение выглядит примерно так: 62 % биомассы – это сельскохозяйственные культуры (продукты питания), 33 % – лес для обогрева, строительства, мебели и бумаги и только оставшиеся 5 % идут на текстиль, химию. Вряд ли это соотношение сильно изменится в последнее время даже при активном росте производства биопластиков. По большому счету речь о конкуренции не идет. Тем более что сейчас многие компании стремятся производить биопластики из отходов сельхозпроизводства и целлюлозы, оставшейся от обработки древесины.

### **Заключение**

Пока биоразлагаемые пластики из природного сырья не могут составить конкуренцию традиционным по самой простой причине – ценовой. Точно так же использование дорогих биоразлагающих добавок приводит к удорожанию изделий и из традиционных полимеров. Однако прогнозы развития рынка биопластиков более чем оптимистичны. Его объем в 2010 г. оценивался в 640 млн долл., в 2012 г. – 1,3 млрд долл. В 2015–2016 гг. прогнозируется рост на 43 % ежегодно. Ожидается, что самые дешевые из сегодняшних биопластиков смогут конкурировать с традиционными по цене к 2020 г. Вместе с тем осознание той реальной цены, которую человечество должно платить за сохранение среды своего обитания, так или иначе приведет к введению серьезных ограничений на использование неразрушающихся изделий массового спроса и переходу к пусть более дорогим, но более экологичным материалам – биопластикам [26].

### **Литература**

1. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С. Л. Баженов [и др.]. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 347 с.
2. Биоразлагаемые полимеры в центре внимания. – Режим доступа: [http://www.polymer.ru/letter.php?n\\_id=1687&cat\\_id=3](http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=1687&cat_id=3). – Дата доступа: 03.03.2015.

3. Кряжев, В. Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала / В. Н. Кряжев, В. В. Романов, В. А. Широков // Химия раст. сырья (обзор). – 2010. – № 1. – С. 5–12.
4. 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.
5. Rouilly, Rigal L. Agro-Materials bibliographic review / Rigal L. Rouilly // J. Macromolecular Science. – 2002. – Vol. 42, № 4. – P. 441–479.
6. Wang, X.-L. Properties of Starch Blends With Biodegradable Polymers / X.-L. Wang, K.-K. Yang, Y.-Zh. Wang // Macromolecular Science. – 2003. – Vol. 43, № 3. – P. 385–409.
7. Averous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: Review / L. Averous // J. Macromolecular Science. – 2004. – Vol. 44, № 4. – P. 231–274.
8. Лешина, А. Пластики биологического происхождения / А. Лешина // Химия и жизнь. – 2012. – № 9. – Режим доступа: <http://elementy.ru/lib/431802>. – Дата доступа: 03.03.2015.
9. Власова, Г. Биоразлагаемые пластики в индустрии упаковки / Г. Власова, А. Макаревич. – Режим доступа: <http://www.himhelp.ru/section30/section125/1109.html>. – Дата доступа: 03.03.2015.
10. Wilpiszewska, K. Chemiczna modyfikacja skrobi na drodze reaktywnego wytłaczania / K. Wilpiszewska, T. Spychaj // Polimery. – 2008. – Vol. 53, № 4. – P. 268–275.
11. Mathew, A. P. Plasticized waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties / A. P. Mathew, A. Dufresne // Biomacromolecules. – 2002. – № 3. – P. 1101–1108.
12. Zdanowicz, M. Ionic liquids as starch plasticizers or solvents / M. Zdanowicz and T. Spychaj // Polimery (Warsaw). – 2011. – Vol. 56. – P. 861–864.
13. Ma, X.-F. Hydrogen Bond of Thermoplastic Starch and Effects on Its Properties / X.-F. Ma, J.-G. Yu // Acta Chimica Sinica. – 2004. – Vol. 62, № 12. – P. 1180–1184.
14. Chemically modified plasticized starch compositions by extrusion processing : патент 7153354 (США) / R. Narayan, S. Balakrishnan, Y. Nabar, Boo-Young Shin, P. Dubois, J.-M. Raquez. 26.12.2006.
15. Low Density Polyethylene Starch Blend Films for Food Packaging Applications / B. Ray [et al.] // Advancesn Polymer Technology. – 2004. – Vol. 23, № 1. – P. 32–45.
16. Biodegradation high-strength and high-modulus PE – starch composite films buried in several kinds of soils / T. Nakashima [et al.] // Macromol. Sci.-Physics. – 2002. – Vol. 41, № 1. – P. 85–98.
17. Биоразлагаемые ориентированные плоские волокна на основе крахмалонаполненного полипропилена / О. А. Ермолович [и др.] // Хим. волокна. – 2006. – № 5. – С. 26–30.
18. Ермолович, О. А. Влияние добавок компатибилизатора на технологические и эксплуатационные характеристики биоразлагаемых материалов на основе крахмалонаполненного полиэтилена / О. А. Ермолович, А. В. Макаревич // Журн. приклад. химии. – 2006. – Т. 79, № 9. – С. 1542–1547.
19. Starch Films Reinforced with Mineral Clay / H. M. Wilhelm [et al.] // Carbohydrate Polymer. – 2003. – Vol. 52, № 2. – P. 101–110.

20. Influence of Fibers on the Mechanical Properties of Cassava Starch Foams / L. G. Carr [et al.] // J. Polym. And Environment. – 2006. – Vol. 14, № 2. – P. 179–183.
21. Preparation and Characterization of Cross-Linked Starch/Poly(vinylalcohol) Green Films with Low Moisture Absorption. Industrial and Engineering / K. Das [et al.] // Chemistry Research. – 2010. – Vol. 49, № 5. – P. 2176–2185.
22. Легонькова, О. Будущее за биоразложением / О. Легонькова, Е. Мелицкова, А. Пешехонова // Тара и упаковка. – 2003. – № 2. – С. 62–63.
23. CEREPPLAST. – Mode of access: <http://www.polymery.ru/letter.php>. – Date of access: 19.05.2015.
24. Biorene – our biobased alternative. – Mode of access: <http://resirene.com/navigation.do?action=getProductos&idContent=7713>. – Date of access: 19.05.2015.
25. Крахмалонаполненные полимерные биоразлагаемые материалы. Тара и упаковка. – 2003. – № 5. – Режим доступа: <http://www.magpack.ru/win/2003/5/5-03-5.html>. – Дата доступа: 03.03.2015.
26. Обзор технологии получения биоразлагаемых пластиков. – Режим доступа: <http://www.simplexnn.ru/?id=8543>. – Дата доступа: 03.03.2015.

*Получено 29.05.2015 г.*