

3. GOST R 51901.12-2007 (IEC 60812:2006) [Risk management. Method for analysis of types and consequences of failures] Natsional'nyy standart Rossiyskoy Federatsii (elektronnyy resurs) [National standard of the Russian Federation (electronic resource)]. (In Russ.).
4. GOST R ISO/IEC 31010 201. [Risk management. Risk assessment methods] Natsional'nyy standart Rossiyskoy Federatsii (elektronnyy resurs) [National standard of the Russian Federation (electronic resource)]. (In Russ.).
5. GOST R IEC 62502-2014. [Risk management. Event Tree Analysis] Natsional'nyy standart Rossiyskoy Federatsii (elektronnyy resurs) [National standard of the Russian Federation (electronic resource)]. (In Russ.).
6. [Fault tree as a method of structural analysis FTA. Examples of implementation.] Ekosistema obucheniya ot it-ekspertov Learning ecosystem from IT experts] <https://www.itexpert.ru/rus/biblio/detail.php?ID=16266> (In Russ.).
7. Larionov N.M., Ryabyshenkov A.S. [Industrial ecology: Textbook for bachelors] M.: Yurayt [M.: Yurayt] 2013. pp. 495. (In Russ.).
8. Lisanov M.V., Simakin V.V., Mukashenko A.I., Dvornichenko P.I., Eremeev-Reichert A.V. [Application of HAZID and HAZOP Hazard Analysis Methods in the Design of a Gas Transport Terminal] Bezopasnost' truda v promyshlennosti [Labor safety in industry] 2008. No. 8. pp. 71. (In Russ.).
9. Khandogina E.K., Gerasimova N.A., Khandogina A.V. [Ecological foundations of nature management (Text): a textbook for students of institutions of secondary vocational education; under total ed. b. n. E.K. Khandogina.] M.: FORUM - INFRA-M [M.: FORUM - INFRA-M] 2011. pp. 158 (In Russ.).

©**Bakhtiarova A.V.** – Senior Lecturer of the Department of Technology of Forest Chemical Production, Wood Chemistry and Biotechnology, St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov (SPbSFTU named after S.M. Kirov), e-mail: Nyroc@rambler.ru; **Мамбетова С.Р.** – Student of the Department of Technology of Forest Chemical Production, Wood Chemistry and Biotechnology, SPbSFTU named after S.M. Kirov, e-mail: sofyamam@icloud.com; **Михайлова А.Е.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Economics, Accounting and Analysis of Economic Activities of St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, e-mail: mikhailovaae@ya.ru.

УДК 691.175

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А.В. Сафина, Я.Д. Погодина

В статье приведен обзор современных направлений использования полимеров из растительного сырья в производстве биокомпозитов с учетом последних достижений научных исследований. Создание новых биоразлагаемых композиционных материалов на основе природных полимеров растительного происхождения является актуальным направлением исследований ученых всего мира. Использование натуральных полимеров в качестве матриц или армирующих волокон существенно улучшают физико-химические свойства композитов. рассмотрены различные виды природных полимеров, проанализированы их возможности в направлении изменения свойств композитов и области применения. установлено, что полисахариды играют важную роль в резервировании продуктов питания и используются в пищевой промышленности. белки могут улучшить производство искусственных тканей или имплантатов для регенерации тканей. применение натурального каучука в производстве биокомпозитных материалов показывает хорошую устойчивость к старению. Композиты на основе полиэфиров, таких как полигидроксиалканоат, полигидроксибутират и полилактид, нашли применение в медицинской промышленности для производства саморассасывающихся шовных материалов, в качестве источников для производства биотоплива и биоразлагаемых упаковок. Добавление лигнина как биополимера показывает его хорошую эффективность в качестве адсорбента и нанокатализатора для улучшения системы пероральной доставки лекарственных средств. Наночастицы лигнина, их композиты и производные также нашли широкое применение в производстве экологически чистого топлива и в качестве устройств для хранения тепловой энергии.

Ключевые слова: биополимеры, растительное сырье, композиты, полисахариды, белки, натуральный каучук, полиэфиры, лигнин.

Введение

Пластмассы являются неотъемлемой частью современного общества, широко применяются в повседневной жизни и являются неотъемлемой частью многих промышленных технологий. Рост населения, экономический прогресс, спрос на товары и изменения в образе жизни значительно увеличивают спрос и производство пластмассовых изделий. Это, в свою очередь, приводит к образованию значительного количества отходов. Полиэтилен высокой и низкой плотности, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид, полистирол и полипропилен составляют огромный процент от общего объема производства пластмасс в мировом масштабе.

Общее количество отходов, произведенных на сегодняшний день, составляет около 8300 миллионов метрических тонн, а образующиеся пластиковые отходы оцениваются в 6300 тонн, из которых только 9 % были переработаны, а 12 % подвергаются процессу обжига, остальные 79 % все еще находятся в окружающей среде или на свалках. Если этот цикл продолжится, то, по оценкам специалистов, к 2050 году в окружающей среде или на свалках будет собрано около 12 000 миллионов пластиковых отходов [1]. Решение для уменьшения образования отходов путем сжигания пластика также не является правильным выбором, поскольку пластик, который не сгорает полностью при температуре ниже 800° С, образует опасные диоксины. Поэтому актуальными вопросами является преодоление накопления небиодеградируемых пластмасс в окружающей среде путем разработки биоразлагаемых пластмасс, а именно биопластиков [2].

Многие экологические проблемы, связанные с пластмассами, могут быть устранены с помощью биополимеров и волокон на биологической основе, полученных из биоресурсов и возобновляемых отходов. Биопластики представляют собой особые типы полимерных материалов на основе биоресурсов, которые считаются экологически и экономически жизнеспособными для замены обычных нефтехимических пластиков. Полимерный материал можно считать биопластиком, если он на биологической основе или изготовлен из возобновляемых материалов с потенциалом биоразложения. Пластмассы на основе биопластика являются важной инновацией, которая может способствовать развитию биоэкономики и смещению зависимости от ископаемого топлива к биопродуктам.

Актуальным направлением исследований является использование отходов растительного сырья и натуральных волокон в качестве наполнителей и армирующих материалов для производства возобновляемых и биоразлагаемых материалов [3].

Агропромышленные отходы являются наиболее распространенным возобновляемым ресурсом на земле. Ежегодное накопление биомассы в больших количествах приводит не только к загрязнению окружающей среды, но и представляет собой экономическую проблему для компаний. Во всем мире производится примерно 10-50 миллиардов сельскохозяйственных отходов в год [4]. Повторное использование и переработка этих остатков может свести к минимуму экологические проблемы, связанные с их накоплением [5].

Целью данной работы является проведение обзора существующих исследований в области применения натуральных биополимеров в композитных материалах, анализ свойств отдельных категорий природных полимеров и возможности применения биокомпозитов на их основе в различных отраслях промышленности.

Полимеры природного происхождения

По мере того, как люди становятся более осведомленными об окружающей среде, многие ищут способы заменить синтетические полимеры более устойчивыми заменителями с высокой степенью экологичности. И в этом вопросе исследователи обращаются к естественным источникам полимеров. Природа создала многочисленные полимеры, необходимые для жизнедеятельности.

Полимеры природного происхождения представлены полисахаридами, натуральными каучуками, полиэфирами, белками и натуральными каучуками.

Полисахариды представляют собой широко доступные биополимеры с множеством функций, которые образуются за счет гликозидных связей, связывающих моносахаридные звенья. Они играют важную роль в резервировании продуктов питания, накапливая сахара в растениях, животных и микроорганизмах. Полисахариды также действуют как структурный компонент клеточных стенок растений [6]. Другой функцией является проницаемость CO₂ и O₂: они замедляют дыхание и дыхание фруктов и овощей, ограничивая доступность O₂ [7].

Белки – это макромолекулы, состоящие из цепочек аминокислотных остатков, в изобилии встречающихся в растительном сырье. Они выполняют несколько функций, таких как транспортировка, структура, защита и хранение питательных веществ. растения содержат такие белки, такие как зеин, содержащийся в кукурузе, и глютен, содержащийся в муке злаков.

Натуральный каучук является ценным и стратегически важным биополимером, получаемым из каучуковых деревьев (например, бразильской гевеи). Химическая структура состоит из изопреновых звеньев (C_5H_8) n, соединенных вместе в 1,4-цис-конфигурации [8]. Синтетические альтернативы не могут заменить натуральный каучук из-за его свойств, таких как упругость, эластичность, износостойкость, ударопрочность, эффективное рассеивание тепла и пластичность при низких температурах [9]. Примерно десять процентов натурального каучука обычно используется в качестве латекса для производства перчаток, катетеров и других медицинских изделий.

Класс полиэфиров представлен такими соединениями как полигидроксиалканоат (PHA), полигидроксибутират (PHB) и полилактид (PLA). Полигидроксиалканоат входит в группу гидроксиалканоатных полимеров, которые естественным образом синтезируются бактериями из сельскохозяйственного сырья [10, 11]. Его основная функция заключается в хранении соединений углерода и энергии во время роста нескольких микроорганизмов [11]. Основной и наиболее изученный продукт на основе полигидроксиалканоатов: полигидроксибутират – ПГБ, который представляет собой стереорегулярный изотактический гомополимер (R)-3-гидроксибутановой кислоты ($C_4H_8O_2$). Молекулярная масса полимера определяется условиями синтеза, спецификой продукта, а также методами экстракции полимера из биомассы. Для биомедицинских применений полилактид обычно получают путем прямой конденсации молочной кислоты, полученной при ферментации сельскохозяйственных продуктов, таких как кукуруза.

Уникальным полимером растительного происхождения, который нельзя отнести к основным классам биополимеров, является лигнин. Это один из самых распространенных биополимеров в природе, содержание которого в древесине составляет около 14–38 % по массе в зависимости от вида и условий произрастания дерева. Его наночастицы эффективно исследуются на предмет улучшения свойств биокомпозитных материалов [12].

Натуральные полимеры являются основой для формирования биокомпозитов. Основными преимуществами использования биоразлагаемых полимеров являются биологическая градуируемость, экологичность, биосовместимость, устойчивое развитие и сокращение выбросов углекислого газа, как показано на рисунке 1.

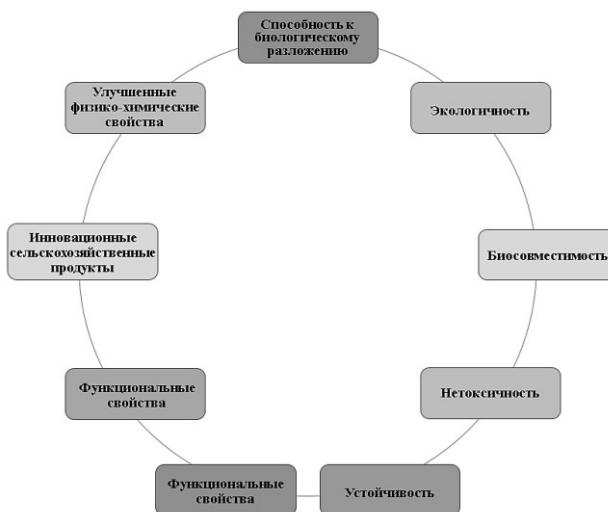


Рис. 1. Полезные свойства биоразлагаемых полимеров

Кроме того, биоразлагаемые полимеры могут использоваться в качестве носителей активных функциональных материалов, таких как противомикробные препараты, антиоксиданты и питательные вещества, что является наиболее важным преимуществом биополимеров. С другой стороны, большинство биоразлагаемых полимеров обладают низкой устойчивостью к влаге или водянистому пару из-за их гидрофильности, а их температура плавления близка к температуре горения, поэтому

технологическая способность низкая. [13]. В настоящее время ведутся активные работы в области повышения механических свойств биополимеров.

Далее будут рассмотрены основные виды натуральных биополимеров и направления их использования по отраслям.

Полисахариды

Класс полисахаридов-биополимеров представлен такими соединениями как крахмал, целлюлоза, каррагинан.

Крахмал

Крахмал является одним из наиболее распространенных природных соединений и может быть найден во многих овощных культурах, включая пшеницу, кукурузу, рис, бобы и картофель. Крахмал естественным образом упаковывается в гранулы, размеры и форма которых зависят от растительного происхождения [14].

Биополимеры на основе крахмала привлекают к себе внимание из-за их способности к возобновлению, способности к биологическому разложению, доступности в большом количестве и дешевизны. В последнее время биополимерные пленки на основе крахмала широко используются с эфирными маслами растительного происхождения для усиления их антимикробных свойств. Эфирные масла, полученные из корицы, мяты, апельсина, лимона, гвоздики и имбиря, широко используются в биополимерах благодаря их эффективной антимикробной и антибактериальной активности. Souza и др. исследовали влияние эфирных масел гвоздики и корицы, смешанных с пленками на основе крахмала маниоки, на создание упаковочной продукции [15]. Исследование показало, что все пленки, содержащие эфирные масла, продемонстрировали невероятную антимикробную активность против *Eurotium amstelodami*, *Penicillium commune* и других грибов, обычно встречающихся в хлебобулочных изделиях. В другом исследовании Utami и другие ученые использовали эфирное масло на основе корицы для приготовления пленок из тапиоки [16]. Исследование показало, что прочность пленки на разрыв постепенно ухудшалась с увеличением концентрации эфирного масла.

Крахмал обладает отрицательными физическими характеристиками, такими как: чувствительность к влаге, низкие механические термостойкие свойства, хрупкость структуры и высокая газопроницаемость [17]. Однако, после включения в состав пластификаторов, волокон, биополимеров и эфирных растительных масел механические и химические свойства биополимеров на основе крахмала могут быть улучшены [18].

Целлюлоза

Целлюлоза считается самым распространенным природным полимером на земле. Он синтезируется многими живыми организмами: растениями, амебами, морскими животными, бактериями и грибами [19].

Биополимеры на основе целлюлозы привлекают большое внимание из-за их способности к биологическому разложению, высокой долговечности, прочности и жесткости. Исследования показывают, что смешивание целлюлозы с другими полисахаридами, такими как пектин и хитозан, может повысить стабильность, гибкость и прозрачность [20]. Кроме того, целлюлоза чувствительна к воде [21] и ей не хватает межфазной адгезии и термостойкости, что делает композиты на основе целлюлозы менее популярными. Однако предварительная обработка и химическая функционализация целлюлозы могут преодолеть такие технические проблемы.

Существуют исследования, в которых целлюлоза рассматривалась в качестве наполнителя на биологической основе при производстве полимеров, что повышает ее способность к биологическому разложению. Azmin and Nor разработали биопластиковую пленку на основе целлюлозы с использованием шелухи какао-бобов и сахарного тростника [22]. Ученые использовали сельскохозяйственные отходы при производстве пленок для упаковки пищевых продуктов с высокой влагостойкостью, используя комбинацию 25 % волокна и 75 % целлюлозы.

Биопластики на основе целлюлозы, включая ацетат целлюлозы, обычно используются в качестве упаковочных пленок, упаковки пищевых продуктов и ряда других специальных материалов [18].

Каррагинан

Каррагинаны - это линейные полисахариды, извлеченные из морских красных водорослей, которые имеют общую основу. Каррагинан содержит от 22 до 35% сульфатных групп и в основном подразделяется на три типа: каппа (κ), йота (ι) и лямбда (λ). В естественном состоянии они встречаются в виде смеси различных типов, например, гибридов или сложных форм, хотя они менее эксплуатируются [23].

Ученые [24] изучили морфологические и водозащитные свойства гибридных нановискеров каррагинана и целлюлозы. Каррагинан получали из морских водорослей *M. Stellatus*, а нановискеры целлюлозы получали кислотным гидролизом. Композит был сформирован методом литья в растворителе. Авторы добились превосходной дисперсии наноармирования в матрице при низком содержании наполнителя, но при 3 мас. % целлюлозы это повлияло на водопроницаемость. Был проведен анализ нанофибрillированной целлюлозы, усиливающей *κ*-каррагинан [25]. Композит показал высокую прочность на растяжение, в то время как скорость передачи водяного пара и кислорода снизилась [26].

Белки

Природные полимеры являются идеальными биоматериалами из-за их биосовместимости с окружающей средой, настраиваемых механических свойств и способности имитировать биохимические аспекты, обнаруженные в организме. Белковые композитные материалы предоставили множество возможностей для улучшения биологических функций и совершенствования современных технологий. При использовании в качестве биоматериала они потенциально могут улучшить производство искусственных тканей или имплантатов для регенерации тканей, доставки лекарств и других применений.

Из различных белков растительного происхождения, таких как пшеничный глютен, соевый белок, сывороточный белок, зеин, желатин могут быть получены биопластики. Белки обычно используются для упаковочных материалов из-за их обилия, способности к биологическому разложению, питательной ценности и лучшей способности к проявлению пленки. Пленки на основе белка демонстрируют хорошие механические свойства и барьеры для газов и ароматических свойств по сравнению с липидами и полисахаридами.

Биополимеры на основе белка широко используются в пищевых пленках, обладающих лучшими механическими свойствами, чем полисахариды. Синтетические эластомеры, входящие в состав кератинового белка, повышают термостойкость, механические свойства и огнестойкость полученного продукта.

Kim и другие ученые [27] разработали экологически чистые композиты с использованием смолы из соевого белка и натурального волокна сизала. Композиты из соевой белковой смолы и желатина обладают лучшими механическими свойствами, чем незаполненная матрица из соевого белка, при этом волокна демонстрируют отличную адгезию. В работе [28] исследованы композиты из пластифицированной соевой муки и натуральных волокон. Соевую муку предварительно смешивали с глицерином. Волокна из листьев ананаса погружали в пластиковую матрицу на основе сои методами двухшнековой экструзии и литья под давлением. Механические свойства были улучшены при армировании 30 % волокнами из листьев ананаса.

Липиды, состоящие из жирных кислот, глицеридов, терпенов, жирного спирта и фосфолипидов, также нашли применение в биополимерах и широко используется в пищевой промышленности. Применение липидов в пищевых пленках и покрытиях дает много преимуществ, таких как глянцевый внешний вид, улавливание влаги и низкая стоимость производства [29]. Биополимерные пленки, изготовленные из масел и жиров, обладают прозрачностью, эластичностью и водостойкостью, что позволяет использовать их для упаковки фруктов, овощей и мясных продуктов [30]. Кроме того, эфирные масла, присутствующие в покрытиях и пленках, обеспечивают усиление.

Использование восков в качестве покрытия или пищевых пленок широко используется для упаковки фруктов и овощей. Авторы работы [31] установили, что пленки на основе воска с улучшенными термическими, механическими и физическими свойствами. Пленка состояла из крахмала маниоки, стеариновой кислоты, карнаубского воска и глицерина. Смолы, полученные из растений и насекомых, обладают быстрым высыханием, глянцевитостью, прозрачностью и стабильностью эмульсии, что позволяет увеличить срок годности свежих продуктов до 12 дней [18].

Натуральный каучук

Натуральный каучук является одним из основных эластомеров, используемых в различных отраслях промышленности. Добавление натуральных волокон в натуральный каучук было тщательно изучено. Murty V и другие ученые [32] доказали высокий эффект сцепления, концентрации волокон и стойкости к старению натурального каучука, армированного джутовыми волокнами. Композиты из натурального каучука, армированные волокном сизала, также были изготовлены для изучения механических свойств

адгезии волокна к матрице [33]. В качестве армирования использовались волокна кокосовой пальмы, демонстрирующие хорошую адгезию с обработанными щелочью волокнами кокосовой пальмы [34].

Было оценено влияние ориентации волокон, нагрузки и связующего вещества армирующих материалов из сизала и кокосовой койры. Согласно исследованиям Naseena et al. [35], прочность на разрыв и модуль упругости при растяжении увеличивались с добавлением волокон до 30 частей на сотню резины и снижались при более высоких нагрузках на волокна. Волокно из листьев ананаса также было включено в матрицу из натурального каучука и данный композит показал хорошую устойчивость к старению [36].

Полиэфиры

К семейству природных полимеров, вырабатываемых широким спектром микроорганизмов, принадлежат полигидроксиалканоат (РНА), полигидроксибутират (РНВ) и полилактид (PLA). Они представляют интерес как биологически производные и биоразлагаемые пластмассы.

Композиты на основе РНВ

ПГБ является термопластиком высокой кристаллизации. Интерес к этому материалу появился в связи с нефтяным кризисом в 1973 году и последующим ростом цен на нефть как на возобновляемого источника энергии и сырья. Большой интерес вызвало сообщение о том, что бактериальный полигидроксибутират термопластичен аналогично полипропилену. Выявленные другие свойства ПГБ - биоразрушаемость и биосовместимость, пьезоэлектрические свойства и возможность использования в качестве источника оптически активных молекул не только поддерживали, но и усиливали интерес ICI к бактериальному процессу получения полигидроксибутирата, несмотря на то, что нефтяной кризис стал спадать.

В медицинской промышленности полигидроксибутират используется при производстве биоразлагаемых материалов, таких как рассасывающиеся шовные материалы, используемые для наложения внутренних швов. Они не токсичны и поддаются биологическому разложению, поэтому их не нужно удалять после восстановления.

Пластмассы на основе РНВ, поддаются компостированию, получению из возобновляемых источников энергии и биологическому разложению.

Было установлено, что РНВ синтезируется с различными выходами многих прокариотических микроорганизмов с использованием различных субстратов. Так, в исследованиях [37] волокна сахарного жмыха, армированные полимерами РНВ, обрабатывали с использованием процесса парового взрыва и внедряли в основную матрицу методом прессования. Как показали исследования, композит, состоящий из РНВ и сахарного жмыха, обладал лучшими механическими свойствами, чем чистая матрица РНВ.

Композиты на основе РНА

Микробные полигидроксиалканоаты (РНАс) представляют собой биополиэфиры, продуцируемые микроорганизмами в виде внутриклеточных гранул. Благодаря нетоксичности и биоразлагаемости эти полимеры являются устойчивым источником широкого спектра биоматериалов, таких как биопластики. В результате превосходных свойств полимеров, таких как температура плавления (T_m), температура стеклования (T_g), кристалличность, модуль Юнга и отношение напряжения к разрыву, эти полимеры способны заменить синтетические пластмассы. Биопластики, произведенные с использованием РНАс в качестве источника биомассы, могут быть использованы для упаковочного материала и одноразовых изделий. С другой стороны, биотопливо также может быть произведено с использованием РНАс. РНА находят бесчисленное множество применений в промышленности, сельском хозяйстве, фармацевтике и здравоохранении.

РНАс находят широкий спектр применения в промышленном секторе. Биопластики, изготовленные из РНАс, могут быть использованы для производства упаковочных материалов. Использование этих упаковочных материалов вместо синтетических может эффективно снизить загрязнение пластиком и может помочь в достижении целей Организации Объединенных Наций в области устойчивого развития. Загрязнением океанов из-за пластиковых отходов можно управлять и решать проблемы с помощью биопластиков на основе полигидроксиалканоатов. Биоразлагаемая пластиковая посуда, к которой относятся чашки, ложки и тарелки, может быть изготовлена с использованием РНАс. Гибридные биоматериалы для большого числа устойчивых применений могут быть получены из РНАс с использованием химической модификации, такой как эпоксидирование [38]. Некоторые основные

области промышленного применения включают упаковку, производство биотоплива и производство важных химических веществ.

Важной областью исследований, в которой используются полиэфиры РНА, является производство биотоплива. Использованные биопластиковые продукты могут быть подвергнуты метиловой этерификации для получения биотоплива, которое является устойчивым топливом для энергетических секторов. О первом исследовании производства биотоплива из материалов на основе РНА было сообщено в 2009 году. РНAs с короткой и средней длиной цепи могут быть этерифицированы метанолом с получением метиловых эфиров гидроксиалканоата [39]. Бутанол (важное биотопливо) был получен из глюкозы путем синтеза РНВ [40]. Использование РНAs в качестве источника производства биотоплива является очень устойчивым, поскольку РНAs можно получать из активного ила и богатых питательными веществами сточных вод из разных источников. Помимо источника производства биотоплива, РНAs можно использовать для получения промышленно важных химических веществ, таких как гидроксиалканоаты (HAS), которые являются предшественниками для синтеза химических соединений, таких как антибиотики, ароматические соединения и феромоны [41].

Композиты на основе PLA

Полилактид характеризуется высокой прочностью, жесткостью и водостойкостью, что делает его конкурентоспособным среди биоразлагаемых полимеров для создания композитных материалов. Однако, он имеет свои недостатки. Так, ПЛА уступает синтетическим полимерным материалам по теплостойкости, что затрудняет его использование в качестве упаковки для продуктов с температурой выше 50°C, поскольку начнется ее деформация. Кроме этого, скорость биодеградации PLA при утилизации в окружающей среде является низкой, из-за присутствия алкильных групп, которые препятствуют воздействию воды. Также полилактид является относительно устойчивым к воздействию микроорганизмов в почве, поскольку существует мало природных ферментов, его разлагающих [42].

Aytilmis N. и др. [43] изучили технологические, термические и антимикробные свойства биокомпозитных пленок, полученных из полимолочной кислоты и термически обработанной древесной муки с нанесенными частицами наносеребра. В качестве восстановителя ионов серебра использовали экстракты свежих листьев ликвидамбара смолоносного. Было установлено, что все биокомпозитные пленки, полученные из необработанной и термически обработанной древесной муки при содержании наполнителя 5 и 10 мас. % показали лучший модуль упругости при растяжении, чем образцы из чистого ПЛА. В целом на прочность биокомпозитов при растяжении отрицательно повлияло повышенное содержание древесной муки.

Лигнин

Лигнин – это сложный (сетчатый) ароматический природный полимер, входящий в состав древесных растений. Он является продуктом биосинтеза и определяет механические свойства древесины, выполняя роль «бетона» в матрице гемицеллюз. Лигнин обеспечивает герметичность клеточных стенок и выполняют важную защитную функцию древесных материалов.

В настоящее время известны различные сферы использования гидролизного лигнина, однако проводимые научные исследования открывают новые области его эффективного применения.

Исследователи также обнаружили возможности использования лигнина как биополимера в качестве адсорбентов, нанокатализаторов для реакции окисления и композитных материалов для хранения энергии, а также для доставки лекарств и улучшения свойств kleевых композиций и покрытий.

В работе [44] M. S. Alqahtani и др. синтезировали наночастицы лигнина с использованием технологий смешивания с лимонной кислотой для улучшения системы пероральной доставки природного соединения куркумина, который является малорастворимым природным соединением с ограниченной биодоступностью. Их исследования доказали, что лигниновые наночастицы улучшают куркумин, обладают высокой стабильностью, более высоким поглощением клетками, медленным высвобождением, повышенной проницаемостью (в пять раз) и повышенной биодоступностью (до десяти раз).

P. Figueiredo и др. [45] получили пептидно-функционализированные наночастицы лигнина из фосфофорина дентина для увеличения клеточного поглощения различными типами раковых клеток. Исследователи пришли к выводу, что функционализированные лигниновые наночастицы продемонстрировали большую приверженность к поглощению клетками с улучшенной стабильностью и антипролиферативным эффектом для трех типов линий раковых клеток.

Наночастицы лигнина, их композиты и производные также нашли широкое применение в

производстве экологически чистого топлива. Было проведено много исследований по производству водорода, синтез-газа, биогаза, биодизеля и биоугля из лигнина и его производных. Rei и др. [46] получили газообразный водород путем газификации лигнина в сверхкритической воде. Их анализ показал, что при контролируя температуру стенки трубы, газификация на основе лигнина может привести к более высокому образованию водорода. Аналогичные результаты были также получены исследованиях, в котором использовался нанокатализатор лигнина для улучшения производства водорода. Kang и др. [47] проанализировали производство углеводородного угля с использованием лигнина, целлюлозы, D-ксилозы и древесной муки и пришли к выводу, что лигнин можно эффективно использовать для производства твердого топлива и адсорбента при контроле режимных параметров.

Другое важное применение лигнина и его производных отмечено в устройствах хранения энергии, что отмечено в работе M. H. Sipponen и др. [48]. Результаты их исследований доказали жизнеспособность нанокапсул на основе лигнина для устройств хранения тепловой энергии.

Также материалы на основе лигнина показали улучшенные свойства в вопросах антакоррозионных покрытий, высокой механической и термической прочности. Так Frollini и др. синтезировали теплоизоляционную структурную пену с использованием лигнина, что существенно минимизировало теплопроводность [49]. Согласно их исследованиям, целлюлозные волокна на основе лигнина действуют как армирующий агент, усиливая воздействие фенольных матриц до 35 раз.

Zheng и др. доказали, что используемые лигниновые покрытия улучшают огнестойкость материалов подложки. Их исследование показало, что сульфированный лигнин обладает лучшими характеристиками, чем крафт-лигнин, что обеспечивает полезность лигниновых материалов в качестве антиприпана [50].

Lee и др. использовали сферические частицы лигнина при приготовлении солнцезащитного крема для защиты от ультрафиолета [51]. Они подчеркнули, что включение сферических наночастиц лигнина дает солнцезащитный крем с более высокими факторами защиты от солнца и исключительными факторами защиты от ультрафиолетового излучения. Они также заявили, что включение наночастиц лигнина светлого цвета могут улучшить эстетический аспект солнцезащитного крема.

Проведенный анализ свидетельствует о широком круге исследований в области изучения и применения натуральных полимеров растительного происхождения для производства биоразлагаемых композитных материалов, что особенно актуально в условиях современных реалий и жестких требований к повышению экологичности промышленного производства

Заключение

Вопросы утилизации пластиковых отходов определяют вектор исследований, направленных на поиск решений использования биоразлагаемых композитных материалов. Разработка композитных материалов на основе биополимеров, полученных из растительных отходов, является перспективным решением замены синтетических пластиков. Биополимеры являются альтернативой используемым пластикам нефтяного происхождения, а отходы агролесомелиорации дают возможность воспользоваться богатыми источниками натуральных волокон и наполнителей. Такие биокомпозиты обладают многообещающими свойствами, такими как полная биоразлагаемость, возобновляемость и высокая экологичность производства. Тем не менее, существуют трудности, связанные с использованием полностью экологически чистых композитов. Во-первых, плохие механические свойства экологически чистых композитов из-за того, что биополимерные матрицы также обладают низкими механическими свойствами. Во-вторых, присущая его компонентам способность к биологическому разложению делает большинство экологически чистых композитов пригодными только для применений с коротким сроком службы, таких как экологичная упаковка и биомедицинские применения. Для преодоления указанных недостатков необходимы разработки новых способов обработки и научные исследования в области применения новых добавок.

Анализ существующих исследований показал, что множество природных полимеров растительного происхождения успешно используются в качестве матриц или армирующих волокон в производстве биополимерных композитных материалов. Композиты, полученные с добавлением природных полимеров и волокон, существенно изменяли характеристики композитных материалов, демонстрируя высокую антимикробную активность, увеличение прочности материалов на разрыв, отличную адгезию, хорошую устойчивость к старению и лучшие механические свойства. Перечисленные достоинства обуславливают расширение сфер применения биокомпозитов с использованием натуральных полимеров

растительного происхождения, как показал проведенный обзор. Дальнейшей целью исследований в этой области является сосредоточение на разработке технологий массового производства полимерной экологичной биокомпозитной продукции с высокой экономической эффективностью.

Литература

1. Geyer R, Jambeck JR, Law KL (2017) Production, use, and fate of all plastics ever. *Sci Adv* 3(7): E1700782.
2. Karan H, Funk C, Grabert M, Oey M, Hankamer B (2018) Review green bioplastics as part of a circular bioeconomy. *Trends Plant Sci* 24(3):237.
3. Сабирова, Г.А. Производство композиционных материалов на основе биоразлагаемых компонентов / Г.А. Сабирова, Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2019. – № 55. – С.181-184.
4. Nevárez LM, Casarrubias LB, Canto OS, Celzard A, Fierro V, Gómez RI, Sánchez GG (2011) Biopolymers-based nanocomposites: membranes from propionated lignin and cellulose for water purification. *Carbohydr Polym* 86:732–741.
5. Mulinari DR, da Silva MLCP (2008) Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydr Polym* 74:617–620.
6. Aspinall G (2014) The polysaccharides, vol 2. Academic Press, London.
7. Cha D, Chinnan M (2004) *Crit Rev Food Sci Nutr* 44(4):223–237.
8. Stamboulis A, Baillie C, Garkhail S, Van Melick H, Peijs T (2000). *Appl Compos Mater* 7(5–6):273–294.
9. Van Beilen J, Poirier Y (2007) *Crit Rev Biotechnol* 25(11):217–231.
10. Bugnicourt E, Cinelli P, Lazzeri A, Alvarez V (2014) *Budapest Univ Technol Econ* 8(11):791 –808.
11. Misra S, Valappil S, Roy I, Boccaccini A (2006) *Biomacromol* 7(8):2249–2258.
12. Погодина Я.Д., Сафина А.В. «Исследования в области промышленного применения лигнина» // Научно-исследовательские публикации. - 2022. – № 2. – С. 44-46.
13. Khezerlou A., Tavassoli M., Alizadeh Sani, M., Mohammadi K., Ehsani A., McClements, D. J. (2021). Application of Nanotechnology to Improve the Performance of Biodegradable Biopolymer-Based Packaging Materials. *Polymers*, 13 (24), 4399.
14. Appelqvist I, Debet M (1997) *Food Rev Int* 13(2):163–224.
15. Souza AC, Goto GEO, Mainardi JA, Coelho ACV, Tadini CC (2013) Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. *LWT* 54:346–352.
16. Utami R, Khasanah LU, Manuhara GJ, Ayuningrum ZK (2019) Effects of cinnamon bark essential oil (*Cinnamomum burmannii*) on characteristics of edible film and quality of fresh beef. *Pertanika J Trop Agric Sci*.
17. Syafiq R, Sapuan SM, Zuhri MYM, Ilyas RA, Nazrin A, Sherwani SFK, Khalina A (2020) Antimicrobial activities of starch-based biopolymers and biocomposites incorporated with plant essential oils: a review. *Polymers* 12:2403.
18. Погодина Я.Д., Сафина А.В. «Эффективность применения биополимеров на основе растительного сырья в производстве пищевых пленок» // Сборник научных статей 10-й Международной научно-практической конференции «Новые концептуальные подходы к решению глобальной проблемы обеспечения продовольственной безопасности в современных условиях» — 2022. – С. 219-222.
19. Heux L, Dinand E, Vignon M (1999) *Carbohydr Polym* 40(2):115–124.
20. Yaradoddi JS, Banapurmath NR, Ganachari SV, Soudagar MEM, Mubarak NM, Hallad S, Hugar S, Fayaz H (2020) Biodegradable carboxymethyl cellulose based material for sustainable packaging application. *Sci Rep* 10:21960.
21. Polman EM, Gruter GJM, Parsons JR, Tietema A (2021) Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: a review. *Sci Total Environ* 753:141953.
22. Azmin SNHM, Nor MSM (2020) Development and characterization of food packaging bioplastic film from cocoa pod husk cellulose incorporated with sugarcane bagasse fibre. *J Bioresour Bioprod* 5:248–255.
23. Torres F, Arroyo J, Alvarez R (2018) *Polym Plast Technol Eng* 58(8):1 –14.
24. Sánchez-García M, Hilliou L, Lagarón J (2010) *J Agric Food Chem* 58(11):12847–12857.
25. Savadekar N, Karande V, Vigneshwaran N, Bharimalla A, Mhaske S (2012) *Int J Biol Macromol* 51(5):1008–1013.

- 26.Zarina S, Ahmad I (2014) BioResources 10(1):256–271.
- 27.Kim J, Netravali A (2010) J Biobased Mater Bioenergy 4(4):338–345.
- 28.Liu W, Misra M, Askeland P, Drzal L, Mohanty A (2005) Polymer 46(8):2710 –2721.
- 29.Mohamed SA, El-Sakhawy M, El-Sakhawy MAM (2020) Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging. Mohamed SA, El-Sakhawy M, El-Sakhawy MAM (2020) Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: a review.
- 30.Rodrigues DC, Cunha AP, Brito ES, Azeredo HM, Gallão MI (2016) Mesquite seed gum and palm fruit oil emulsion edible films: Influence of oil content and sonication. Food Hydrocoll 56:227–235.
- 31.Chiumarelli M, Hubinger MD (2014) Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. Food Hydrocoll 38:20–27.
- 32.Murty V, De S (1982) Rubber Chem Technol 55(2):287–308.
- 33.Varghese S, Kuriakose B, Thomas S, Koshy A (1994) J Adhes Sci Technol 8(3):235–248.
- 34.Geethamma V, Joseph R, Thomas S (1995) J Appl Polym Sci 55(4):583–594
- 35.Haseena A, Dasan K, Unnikrishnan G, Thomas S (2005) Prog Rubber Plast Recycl Technol 21(3):155–181.
- 36.Lopattananon N, Panawarangkul K, Sahakaro K, Ellis B (2006) J Appl Polym Sci 102(2):1974–1984.
- 37.Da Silva Pinto C, Arizaga G, Wypych F, Ramos L, Satyanarayana K (2009) Compos Part A Appl Sci Manuf 40(5):573–582.
- 38.Bassas-Galià M, Adolfo Gonzalez F, Micauxa VG, Umberto Piantinia S, Schintkeb MZ, Mathieu M (2015) Chemical modification of polyhydroxyalkanoates (PHAs) for the preparation of hybrid biomaterials. Chimia (Aarau).
- 39.Zhang X, Luo R, Wang Z, Deng Y, Chen GQ (2009) Application of (R)-3-hydroxyalkanoate methyl esters derived from microbial polyhydroxyalkanoates as novel biofuels. Biomacromol 10:707–711.
- 40.Bond-Watts BB, Bellerose RJ, Chang MCY (2011) Enzyme mechanism as a kinetic control element for designing synthetic biofuel pathways. Nat Chem Biol 7:222–227.
- 41.Ren Q, Ruth K, Thöny-Meyer L, Zinn M (2010) Enantiomerically pure hydroxycarboxylic acids: current approaches and future perspectives. Appl Microbiol Biotechnol 87:41–52.
- 42.Reddy, M.M. Biobased plastics and bionanocomposites: current status and future opportunities / M.M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S.K. Bhatia, A.K. Mohanty // Progress in Polymer Science. – 2013. – № 38. – P. 1653 -1689.
- 43.Ayrlımlı N. Properties of biocomposite films from PLA and thermally treated wood modified with silver nanoparticles using leaf extracts of oriental sweetgum / N. Ayrlımlı, E. Yuttas, A. Durmus, F. Ozdemir // Journal of Polymers and the Environment. – 2021. – № 29. – P. 1-12.
- 44.Alqahtani MS, Alqahtani A, Al-Thabit A, Roni M, Syed R (2019) Novel lignin nanoparticles for oral drug delivery. J Mater Chem B 7:4461–4473.
- 45.Figueiredo P, Sipponen MH, Lintinen K, Correia A, Kiriazis A, Yli-Kauhaluoma J et al (2019) Preparation and characterization of dentin phosphophoryn-derived peptide-functionalized lignin nanoparticles for enhanced cellular uptake. Small 15:1901427.
- 46.Pei JCGLL, Xin AG (2007) Experimental investigation on hydrogen production by gasification of lignin in supercritical water. Acta Energiae Solaris Sinica 9.
- 47.Kang K, Azargohar R, Dalai AK, Wang H (2015) Noncatalytic gasification of lignin in supercritical water using a batch reactor for hydrogen production: an experimental and modeling study. Energy Fuels 29:1776–1784.
- 48.Sipponen MH, Henn A, Penttilä P, Österberg M (2020) Lignin-fatty acid hybrid nanocapsules for scalable thermal energy storage in phase-change materials. Chem Eng J 124711.
- 49.In: Wallenberger FT, Weston NE (eds) Natural fibers, plastics and composites. Springer US, Boston, MA, pp 193–225.
- 50.Zheng C, Li D, Ek M (2019) Improving fire retardancy of cellulosic thermal insulating materials by coating with bio-based fire retardants. Nordic Pulp Paper Res J 34:96–106.
- 51.Lee SC, Yoo E, Lee SH, Won K (2020) Preparation and application of light-colored lignin nanoparticles for broad-spectrum sunscreens. Polymers 12:699.
- 52.Tuntsev D.V., Safin R.R., Hismatov R.G., Halitov R.A., Petrov V.I. [The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste] В сборнике: Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015. 2015. С. 7414929.

53.Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Галяветдинов Н.Р., Иманаев Р.М. Исследование совмещенной сушки - пропитки массивных капиллярно-пористых коллоидных материалов // Вестник Казанского технологического университета. – 2006.– № 6. – С. 78.

54.Сафин Р.Р., Разумов Е.Ю., Воронин А.Е., Зиатдинов А.Р., Сабиров А.Т. Установка для переработки отходов древесных производств // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского – 2009. – № 5 (19) – С. 82-87.

55.Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Разумов Е.Ю., Белякова Е.А. Имитация древесины мореного дуба термомодифицированием // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. – № 3 (14) – С. 95-98.

56.Safin R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova A.R., Nazipova F.V., Kaynov P.A. [Method of rational use of waste of timber industries] В сборнике: 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM – 2015. – Sofia, 2015. С. 699.

©Сафина А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: alb_saf@mail.ru; Погодина Я.Д. – магистрант кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: pogodinayana2000@mail.ru.

UDC 691.175

REVIEW OF RESEARCH IN THE FIELD OF APPLICATION OF NATURAL BIOPOLYMERS OF PLANT ORIGIN

A.V. Safina, Ya.D. Pogodina

The article provides an overview of modern trends in the use of polymers from plant raw materials in the production of biocomposites, taking into account the latest achievements of scientific research. The creation of new biodegradable composite materials based on natural polymers of plant origin is an urgent area of research for scientists around the world. The use of natural polymers as matrices or reinforcing fibers significantly improves the physico-chemical properties of composites. various types of natural polymers are considered, their possibilities in the direction of changing the properties of composites and the scope of application are analyzed. It has been established that polysaccharides play an important role in food reservation and are used in the food industry. proteins can improve the production of artificial tissues or implants for tissue regeneration. the use of natural rubber in the production of biocomposite materials shows good resistance to aging. Polyester-based composites such as polyhydroxyalkanoate, polyhydroxybutyrate and polylactide have found application in the medical industry for the production of self-absorbable suture materials, as sources for the production of biofuels and biodegradable packaging. The addition of lignin as a biopolymer shows its good effectiveness as an adsorbent and nanocatalyst to improve the oral drug delivery system. Lignin nanoparticles, their composites and derivatives are also widely used in the production of environmentally friendly fuels and as devices for storing thermal energy.

Keywords: biopolymers, vegetable raw materials, composites, polysaccharides, proteins, natural rubber, polyesters, lignin.

References

1. Geyer R, Jambeck JR, Law KL (2017) Production, use, and fate of all plastics ever. *Sci Adv* 3(7): E1700782.
2. Karan H, Funk C, Grabert M, Oey M, Hankamer B (2018) Review green bioplastics as part of a circular bioeconomy. *Trends Plant Sci* 24(3):237.
3. Sabirova, G.A. Production of composite materials based on biodegradable components / G.A. Sabirova, N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin // Actual problems of the forest complex. – 2019. – No. 55. – pp.181-184.
4. Nevárez LM, Casarrubias LB, Canto OS, Celzard A, Fierro V, Gómez RI, Sánchez GG (2011) Biopolymers-based nanocomposites: membranes from propionated lignin and cellulose for water purification. *Carbohydr Polym* 86:732–741.
5. Mulinari DR, da Silva MLCP (2008) Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydr Polym* 74:617–620.
6. Aspinall G (2014) The polysaccharides, vol 2. Academic Press, London.
7. Cha D, Chinnan M (2004) Crit Rev Food Sci Nutr 44(4):223–237.
8. Stamboulis A, Baillie C, Garkhail S, Van Melick H, Peijs T (2000). *Appl Compos Mater* 7(5–6):273–294.

9. Van Beilen J, Poirier Y (2007) Crit Rev Biotechnol 25(11):217–231.
10. Bugnicourt E, Cinelli P, Lazzeri A, Alvarez V (2014) Budapest Univ Technol Econ 8(11):791 –808.
11. Misra S, Valappil S, Roy I, Boccaccini A (2006) Biomacromol 7(8):2249–2258.
12. Pogodina Ya.D., Safina A.V. [Research in the field of industrial application of lignin] Nauchno-issledovatel'skie publikacii [Research publications]. 2022. №. 2. pp. 44-46. (In Russ.).
13. Khezerlou A., Tavassoli M., Alizadeh Sani, M., Mohammadi K., Ehsani A., McClements, D. J. (2021). Application of Nanotechnology to Improve the Performance of Biodegradable Biopolymer-Based Packaging Materials. Polymers, 13 (24), 4399.
14. Appelqvist I, Debet M (1997) Food Rev Int 13(2):163–224.
15. Souza AC, Goto GEO, Mainardi JA, Coelho ACV, Tadini CC (2013) Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. LWT 54:346–352.
16. Utami R, Khasanah LU, Manuhara GJ, Ayuningrum ZK (2019) Effects of cinnamon bark essential oil (*Cinnamomum burmannii*) on characteristics of edible film and quality of fresh beef. Pertanika J Trop Agric Sci.
17. Syafiq R, Sapuan SM, Zuhri MYM, Ilyas RA, Nazrin A, Sherwani SFK, Khalina A (2020) Antimicrobial activities of starch-based biopolymers and biocomposites incorporated with plant essential oils: a review. Polymers 12:2403.
18. Pogodina Ya.D., Safina A.V. [The effectiveness of the use of biopolymers based on plant raw materials in the production of food films] – Sbornik nauchnyh statej 10-j Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Novye konceptual'nye podhody k resheniyu global'noj problemy obespecheniya prodovol'stvennoj bezopasnosti v sovremennyh usloviyah» [Collection of scientific articles of the 10th International Scientific and Practical Conference «New conceptual approaches to solving the global problem of food security in modern conditions»] – 2022. pp. 219-222. (In Russ.).
19. Heux L, Dinand E, Vignon M (1999) Carbohydr Polym 40(2):115–124.
20. Yaradoddi JS, Banapurmath NR, Ganachari SV, Soudagar MEM, Mubarak NM, Hallad S, Hugar S, Fayaz H (2020) Biodegradable carboxymethyl cellulose based material for sustainable packaging application. Sci Rep 10:21960.
21. Polman EM, Gruter GJM, Parsons JR, Tietema A (2021) Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: a review. Sci Total Environ 753:141953.
22. Azmin SNHM, Nor MSM (2020) Development and characterization of food packaging bioplastic film from cocoa pod husk cellulose incorporated with sugarcane bagasse fibre. J Bioresour Bioprod 5:248–255.
23. Torres F, Arroyo J, Alvarez R (2018) Polym Plast Technol Eng 58(8):1–14.
24. Sánchez-García M, Hilliou L, Lagarón J (2010) J Agric Food Chem 58(11):12847–12857.
25. Savadekar N, Karande V, Vigneshwaran N, Bharimalla A, Mhaske S (2012) Int J Biol Macromol 51(5):1008–1013.
26. Zarina S, Ahmad I (2014) BioResources 10(1):256–271.
27. Kim J, Netravali A (2010) J Biobased Mater Bioenergy 4(4):338–345.
28. Liu W, Misra M, Askeland P, Drzal L, Mohanty A (2005) Polymer 46(8):2710 –2721.
29. Mohamed SA, El-Sakhawy M, El-Sakhawy MAM (2020) Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging. Mohamed SA, El-Sakhawy M, El-Sakhawy MAM (2020) Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: a review.
30. Rodrigues DC, Cunha AP, Brito ES, Azeredo HM, Gallão MI (2016) Mesquite seed gum and palm fruit oil emulsion edible films: Influence of oil content and sonication. Food Hydrocoll 56:227–235.
31. Chiumarelli M, Hubinger MD (2014) Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. Food Hydrocoll 38:20–27.
32. Murty V, De S (1982) Rubber Chem Technol 55(2):287–308.
33. Varghese S, Kuriakose B, Thomas S, Koshy A (1994) J Adhes Sci Technol 8(3):235–248.
34. Geethamma V, Joseph R, Thomas S (1995) J Appl Polym Sci 55(4):583–594
35. Haseena A, Dasan K, Unnikrishnan G, Thomas S (2005) Prog Rubber Plast Recycl Technol 21(3):155–181.
36. Lopattananon N, Panawarangkul K, Sahakaro K, Ellis B (2006) J Appl Polym Sci 102(2):1974–1984.
37. Da Silva Pinto C, Arizaga G, Wypych F, Ramos L, Satyanarayana K (2009) Compos Part A Appl Sci Manuf 40(5):573–582.

- 38.Bassas-Galià M, Adolfo Gonzalez F, Micaux VG, Umberto Piantinia S, Schintke MZ, Mathieu M (2015) Chemical modification of polyhydroxyalkanoates (PHAs) for the preparation of hybrid biomaterials. *Chimia (Aarau)*.
- 39.Zhang X, Luo R, Wang Z, Deng Y, Chen GQ (2009) Application of (R)-3-hydroxyalkanoate methyl esters derived from microbial polyhydroxyalkanoates as novel biofuels. *Biomacromol* 10:707–711.
- 40.Bond-Watts BB, Bellerose RJ, Chang MCY (2011) Enzyme mechanism as a kinetic control element for designing synthetic biofuel pathways. *Nat Chem Biol* 7:222–227.
- 41.Ren Q, Ruth K, Thöny-Meyer L, Zinn M (2010) Enantiomerically pure hydroxycarboxylic acids: current approaches and future perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol* 87:41–52.
- 42.Reddy, M.M. Biobased plastics and bionanocomposites: current status and future opportunities / M.M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S.K. Bhatia, A.K. Mohanty // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – № 38. – P. 1653–1689.
- 43.Ayrlmis, N. Properties of biocomposite films from PLA and thermally treated wood modified with silver nanoparticles using leaf extracts of oriental sweetgum / N. Ayrlmis, E. Yuttas, A. Durmus, F. Ozdemir // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2021. – № 29. – P. 1–12.
- 44.Alqahtani MS, Alqahtani A, Al-Thabit A, Roni M, Syed R (2019) Novel lignin nanoparticles for oral drug delivery. *J Mater Chem B* 7:4461–4473.
- 45.Figueiredo P, Sipponen MH, Lintinen K, Correia A, Kiriazis A, Yli-Kauhaluoma J et al (2019) Preparation and characterization of dentin phosphophoryn-derived peptide-functionalized lignin nanoparticles for enhanced cellular uptake. *Small* 15:1901427.
- 46.Pei JCGLL, Xin AG (2007) Experimental investigation on hydrogen production by gasification of lignin in supercritical water. *Acta Energiae Solaris Sinica* 9.
- 47.Kang K, Azargohar R, Dalai AK, Wang H (2015) Noncatalytic gasification of lignin in supercritical water using a batch reactor for hydrogen production: an experimental and modeling study. *Energy Fuels* 29:1776–1784.
- 48.Sipponen MH, Henn A, Penttilä P, Österberg M (2020) Lignin-fatty acid hybrid nanocapsules for scalable thermal energy storage in phase-change materials. *Chem Eng J* 124711.
- 49.In: Wallenberger FT, Weston NE (eds) *Natural fibers, plastics and composites*. Springer US, Boston, MA, pp 193–225.
- 50.Zheng C, Li D, Ek M (2019) Improving fire retardancy of cellulosic thermal insulating materials by coating with bio-based fire retardants. *Nordic Pulp Paper Res J* 34:96–106.
- 51.Lee SC, Yoo E, Lee SH, Won K (2020) Preparation and application of light-colored lignin nanoparticles for broad-spectrum sunscreens. *Polymers* 12:699.
- 52.Tuntsev D.V., Safin R.R., Hismatov R.G., Halitov R.A., Petrov V.I. [The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste] In the collection: Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015. 2015. pp. 7414929.
- 53.Safin R.R., Safin R.G., Galyavetdinov N.R., Imaeva R.M. Investigation of combined drying-impregnation of massive capillary-porous colloidal materials // Bulletin of Kazan Technological university. - 2006.– No. 6. – p. 78.
- 54.Safin R.R., Razumov E.Yu., Voronin A.E., Ziatdinov A.R., Sabirov A.T. Installation for processing wood production waste // Issues of modern science and practice. V.I. Vernadsky University – 2009. – № 5 (19) – Pp. 82-87.
- 55.Safin R.R., Khasanshin R.R., Razumov E.Yu., Belyakova E.A. Imitation of stained oak wood by thermomodification // Design. Materials. Technology. – 2010. – № 3 (14) – Pp. 95-98.
- 56Safin R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova A.R., Nazipova F.V., Kaynov P.A. [Method of rational use of waste of timber industries] В сборнике: 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM – 2015. – Sofia, 2015. C. 699.