



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.243>

UDC: 621.798:502.17(043.2)

VALENTYNA BOIKO* (ORCID: 0000-0002-5527-0468), SERGII RIABOV** (ORCID: 0000-0003-2996-3794),
LARYSA KOBRINA (ORCID: 0000-0001-6801-0801), TETIANA DMYTRIEVA (ORCID: 0000-0002-3526-8395)

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine,

*e-mail: valboyko54@gmail.com

**e-mail: sergii.riabov@gmail.com

BIODEGRADABLE POLYMERS. PART 1: POLYMERS FROM NATURALLY RENEWABLE RAW MATERIALS

At the current stage of science and technology development, the production of biodegradable polymers (BPs) and biodegradable polymeric materials (BPMs) for general industrial, agricultural, or household applications has become highly relevant. These materials retain their properties throughout their service life and, upon its completion, gain the ability to decompose under the influence of natural factors, integrating into the metabolic processes of the biosystem. This review analyzes scientific and technical literature from the past decade on the production of biodegradable polymers and polymeric materials.

The classification of biodegradable polymers (BPs) and biodegradable polymeric materials (BPMs) is provided based on the type of degradation: materials capable of complete mineralization, such as natural polymers (cellulose, starch); synthetic polymers prone to biological degradation (polyesters, polyamides); and materials subject to biological erosion, such as blends of synthetic and natural polymers. The types of BPs are summarized according to the origin of their raw materials and the methods of their synthesis.

This classification serves as the foundation for the series of review articles dedicated to biodegradable polymers and biodegradable polymeric materials. The first part of the review focuses on BPs and BPMs derived from naturally renewable sources - polymers that are integral to living plant and animal organisms. Emphasis is placed on polysaccharides and proteins.

Among polysaccharides, the review provides a detailed examination of cellulose and its derivatives (ethers, acetates, nanocellulose); starch (including thermoplastic starch); chitin and its derivative chitosan; pectins; and alginic acids. Among proteins, animal-derived proteins such as collagen and gelatin, as well as plant-derived protein - soybean protein are discussed. For each of these substances, their molecular structure, physicochemical properties, methods of production, fields of application, and mechanisms of degradation in nature are presented.

Using cellulose as an example, a general strategy for creating cellulose-containing biodegradable polymers is proposed based on the correlation between biological degradation and the molecular structure of its derivatives. The review analyzes 98 scientific and technical publications, concluding that biodegradable polymeric materials derived from naturally renewable sources offer an environmentally safer alternative to traditional synthetic plastics made from petroleum and petrochemicals.

Keywords: biodegradable polymers, biodegradable polymeric materials, naturally renewable raw materials, polysaccharides, proteins, cellulose, cellulose derivatives, starch, chitin, chitosan, pectins, alginic acids, collagen, gelatin, soybean protein.

УДК: 621.798:502.17(043.2)

Валентина Бойко*, Сергій Рябов**, Лариса Кобріна, Тетяна Дмитрієва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Цитування: Boiko Valentyna, Riabov Sergii, Kobrina Larysa, Dmytrieva Tetiana. Biodegradable polymers. Part1: polymers from naturally renewable raw materials. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 4: 243—258. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.243>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

*e-mail: valboyko54@gmail.com

**e-mail: sergii.riabov@gmail.com

БІОРОЗКЛАДНІ ПОЛІМЕРИ. ЧАСТИНА 1: ПОЛІМЕРИ З ПРИРОДНО-ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

На сучасному етапі розвитку науки й технології для матеріалів загально-технічного, сільськогосподарського чи побутового призначення актуально виробництво біорозкладних полімерів (БРП) і біорозкладних полімерних матеріалів (БРПМ), які зберігають свої властивості протягом терміну експлуатації, а після його закінчення руйнуються під впливом природних чинників і включаються у процеси метаболізму біосистеми. В огляді проаналізовано джерела науково-технічної літератури за останнє десятиліття з питань отримання біорозкладних полімерів і полімерних матеріалів. Наведено класифікацію БРП і БРПМ залежно від типу розкладання: природні полімери, здатні до повної мінералізації (целюлоза, крохмаль); синтетичні полімери, схильні до біологічної деструкції (поліестери, поліаміди); матеріали, які піддаються біологічній ерозії, – суміші синтетичних і природних полімерів. Узагальнено типи БРП у відповідності з походженням сировинної бази та способом їх синтезу. Саме така класифікація є основою цього оглядового циклу статей, присвячених БРП і БРПМ. У першій частині огляду охарактеризовано БРП і БРПМ, отримані з природно-відновлюваних джерел, тобто полімери, що входять до складу живих рослинних і тваринних організмів, а саме полісахариди та білки. Серед полісахаридів детально розглянуто целюлозу та її похідні (етери, ацетати, наноцелюлоза); крохмаль (у т. ч. термoplastичний); хітин і його похідний хітозан; пектини; альгінові кислоти. Серед білків в огляді розглянули тваринні білки: колаген і желатин, а також рослинний білок – соєвий протеїн. Для кожної з названих речовин наведено молекулярну будову, фізико-хімічні властивості, способи отримання, галузі використання, механізм розкладання в природі. На прикладі целюлози на підставі загальних міркувань щодо кореляції між біологічним розкладанням і молекулярною структурою її похідних наведено загальну стратегію створення целюлозовмісних БРП. Загалом проаналізовано 98 науково-технічних публікацій, які дали змогу зробити висновок про альтернативність БРПМ із природно-відновлюваної сировини традиційним синтетичним пластмасам із нафти та нафтопродуктів з огляду на безпеку навколишнього середовища.

Ключові слова: біорозкладні полімери, біорозкладні полімерні матеріали, природно-відновлювана сировина, полісахариди, білки.

Вступ

Важко уявити сферу життєдіяльності людини, де б не використовували полімерні композити: виробництво будівельних матеріалів, засобів транспорту та спорту, одягу й інших товарів легкої промисловості, носіїв запису та відтворення інформації (папір, сучасні пластикові накопичувачі). Згадаймо сільське господарство та харчову промисловість, медицину та фармацевтику – жодна з галузей не могла б розвиватися без використання композиційних полімерних матеріалів. Але внаслідок накопичення полімерних відходів, інертних до руйнівної дії навколишнього середовища і здатних зберігати експлуатаційні характеристики протягом тривалого часу, виникла загроза порушення біосферної рівноваги. Тому на сучасному етапі розвитку науки й технології для матеріалів загально-технічного, сільськогосподарського чи побутового призначення актуальне виробництво полімерів, які зберігають свої властивості

протягом терміну експлуатації, а згодом руйнуються під впливом природних чинників і включаються у процеси метаболізму біосистеми. Такі пластики з регульованим терміном використання отримують з біорозкладних полімерів (БРП) і біорозкладних полімерних матеріалів (БРПМ).

Згідно зі стандартами ISO/DIS 17088 [1] і ASTM D 6400 [2], біорозкладними (biodegradable) є полімери, у яких під впливом природних факторів (гідроліз, окиснення, фотодеструкція, дія мікроорганізмів) за аеробних і анаеробних умов погіршуються фізичні та хімічні показники, знижується молекулярна маса аж до утворення низькомолекулярних продуктів, зокрема CO_2 , CH_4 , H_2O й біомаси, і які відповідають критеріям біологічної деструкції та розкладання в компості EU:EN 13432 [3]/EN 14995 [4], US:ASTM D-6400, ISO 17088).

Вперше БРП, синтезований з використанням олігомерів целюлози, було запатентовано

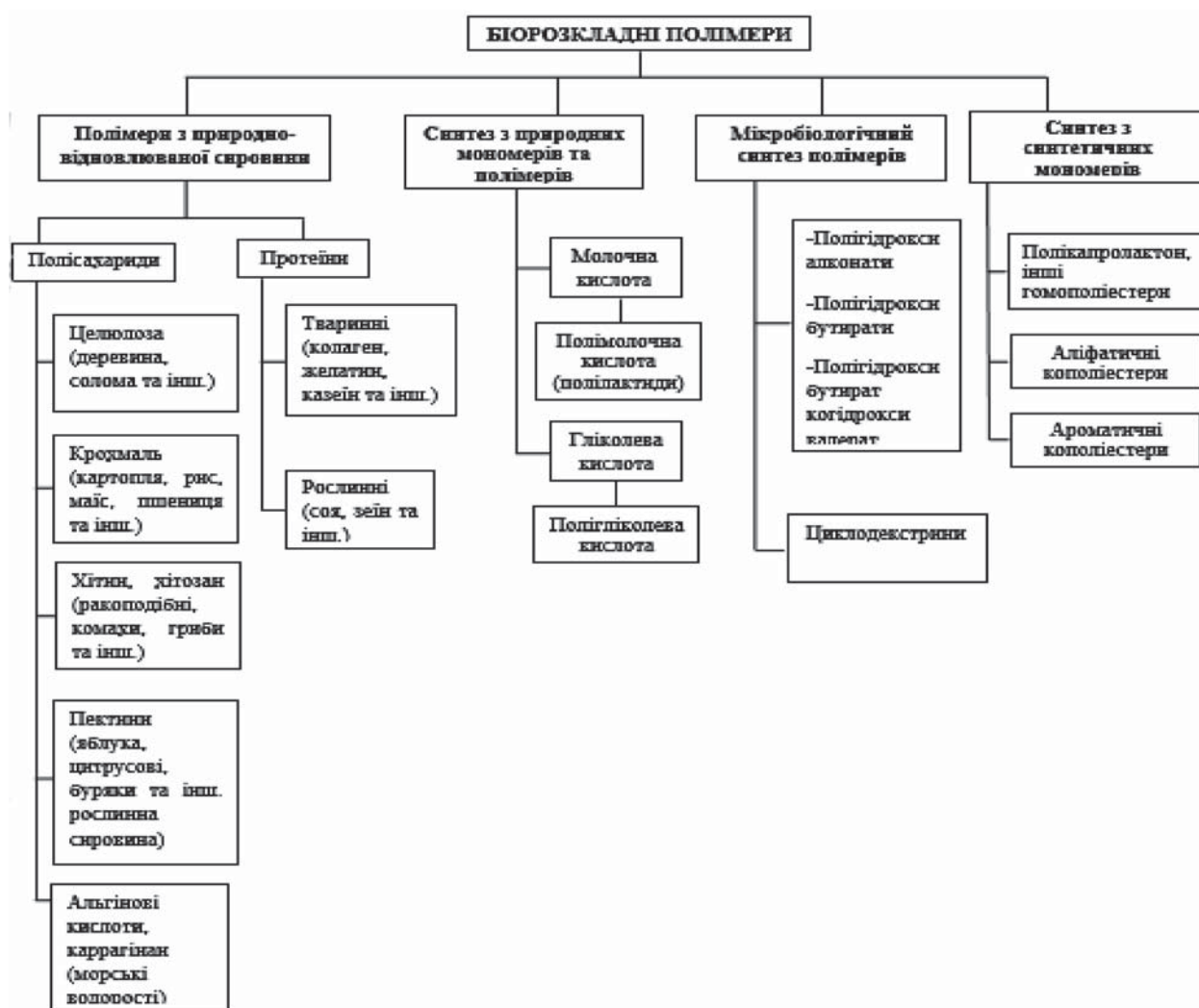


Рис. 1. Класифікація біологічно розкладних полімерів за походженням і способом синтезу

в США в 1976 р. [5]. На початку 1980-х років екологи звернули увагу на зростання обсягів побутових пластикових відходів. І в 1982 р. в США було запатентовано біорозкладну плівку на основі крохмалю [6], а в 1983 р. –БРПМ на основі лактонів [7]. Але це були лише поодинокі спроби в розвитку БРП. Активна робота в цьому напрямі полімерного матеріалознавства почалася в 90-х роках минулого сторіччя.

У 1992 р. у м. Меріленд (США) було організовано міжнародний семінар з біологічного розкладання полімерних матеріалів, на якому зібрались експерти з усього світу для досягнення згоди щодо визначень, стандартів і методології випробувань БРП [8]. У семінарі брали участь екологи та представники виробників, законодавчих органів, випробувальних лабораторій та організацій зі стандартизації з США, Євро-

пи, Японії. Відтоді існує величезна кількість міжнародних і національних стандартів, розроблених у різних країнах, які враховують специфіку розкладання полімерних матеріалів за різних умов, і які цілком об'єктивно можуть дати матеріалу визначення «біорозкладний» у кожному конкретному випадку.

Протягом останніх 20 років виробництво полімерів, здатних до біорозкладання, досягло значних темпів зростання [9–17]. Нині відомо понад 100 різновидів комерційних БРП. Класифікувати їх можна за різними критеріями, а саме: за типом розкладання, походженням, видом хімічної сировини, методом синтезу, галузями використання.

Залежно від типу розкладання виділяють такі групи БРП:

- полімери, здатні до повної мінералізації, до

яких належать природні полімери й речовини, отримані на основі природних полімерів, а саме: целюлоза, крохмаль, хітин, хітозан, пектин, натуральний каучук і ін.;

- синтетичні полімери, схильні до біологічної деструкції (поліестери, поліаміди);

- матеріали, які піддаються біологічній ерозії: суміші синтетичних і природних полімерів.

За походженням і способом синтезу БРП можуть бути отримані [18–22]:

- з природно-відновлюваної сировини: тобто полімерів, що входять до складу живих рослинних і тваринних організмів (полісахариди, протеїни, лігніни тощо); з рослинних олій, цукру, м'яса, органічних відходів і ін.; а також із рослинних мономерів біоетанолу, біо-1,4-бутандіолу тощо (біополіетилен, біополіетилентерефталат, біополівінілхлорид і ін.);

- шляхом традиційного синтезу з природних мономерів (полімолочна кислота (ПМК));

- шляхом мікробіологічного синтезу (полігидроксикапролати (ПГА), синтез поліамінокислот з мікроорганізмів і ін.);

- з нафтохімічної сировини (полікапролактон, гомополіестери, аліфатичні кополіестери, ароматичні кополіестери).

У цьому огляді ми стисло розглянули типи біорозкладних полімерів у відповідності з класифікацією, наведеною на рис. 1.

Полімери з природновідновлюваної сировини

Природні полімери складаються з кількох основних класів, які відрізняються типом хімічних зв'язків у головних ланцюгах макромолекул: вуглеводи (целюлоза, крохмаль, хітин та ін.), вуглеводні (натуральний каучук, гутаперча), білки, нуклеїнові кислоти, поліфеноли (лігніни), аліфатичні поліетери. Процеси біохімічних перетворень у цих полімерах визначають формування біосфери.

Полісахариди.

Природними структуротвірними полімерами на рослинній основі є полісахариди, передусім целюлоза. У тваринних організмах такими є як полісахариди (наприклад хітин – екзоскелет безхребетних), так і білки (колаген, кератин – основні структуротвірні білки хребетних). Загалом вони становлять переважну масу щорічно синтезованих на Землі органіч-

них високомолекулярних сполук.

У виробництві БРП використовують різні види полісахаридів, зокрема целюлозу, крохмаль і хітозан [23].

Целюлоза та її похідні.

Целюлозу як сировину для отримання штучних полімерних матеріалів і хімічних волокон почали використовувати ще наприкінці XIX ст. Першою була нітроцелюлоза, яку промислово почали виробляти в дочірній компанії Bayer, Wolff Walsrode AG (Німеччина) в 1878 р. Нітроцелюлоза призначалася для виробництва волокон (нітрошовк), бездимного пороку, лаків, плівок і першого термопластичного матеріалу – целулоїду [24]. Згодом було розроблено процеси отримання мідно-аміачних волокон, а в 1892 р. Ч.Ф. Кросс, Е.Дж. Беван і К. Бідл запропонували віскосний спосіб виробництва волокон. У XX ст. існувало вже багато різних технологій перероблення целюлози й отримання полімерних матеріалів, зокрема волокон – віскосних, ацетатних тощо й естероцелюлозних пластмас [25]. В огляді [26] наведено близько 300 посилань на можливе застосування естерів целюлози при виробництві волокон, оптичних плівок, у мембранних технологіях, у медицині та агротехніці (зокрема для систем із контрольованою доставкою ліків або гербіцидів чи пестицидів), при виробництві композитів, а також пластиків, зокрема біологічно розкладних.

Целюлоза (полі-1,4-β-D-глюкопіраноза) становить переважну частину маси водоростей, стебел трав і чагарників, стовбурів дерев.

Целюлоза – полідисперсний лінійний гомополімер, який складається з регіо- й енантіо-селективних β-1,4-глюкозидних фрагментів D-глюкози (ангідроглюкозні фрагменти).

Будову целюлози можна подати схематично (рис. 2).

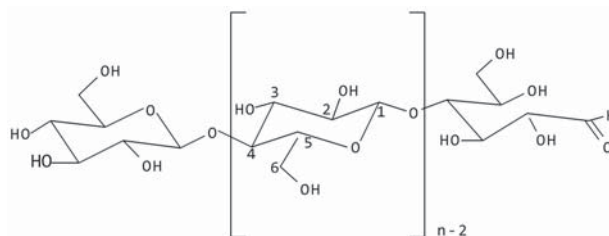


Рис. 2. Ділянка ланцюга макромолекули целюлози

Хімічні властивості целюлози визначаються наявністю ацетальних (глюкозидних) зв'язків між елементарними ланками, а також однієї первинної та двох вторинних ОН-груп, які характеризуються неоднаковою реакційною здатністю переважно через різну кислотність.

Ацетальні зв'язки в целюлозі легко гідролізуються кислотами. Гідроліз (у загальному випадку сольволіз) більшою чи меншою мірою відбувається під час виділення целюлози з рослинних тканин та її хімічного перероблення, що істотно знижує ступінь полімеризації. Продукти часткового гідролізу називають гідроцелюлозою. Продукт повного гідролізу целюлози – глюкоза; ця реакція є основою промислового способу отримання етилового спирту з целюлозовмісної сировини, а також лужного процесу в сульфітцелюлозному виробництві.

Важливе промислове значення має взаємодія целюлози з концентрованими розчинами лугів, у результаті чого утворюється лужна целюлоза, яку використовують при отриманні етерів целюлози, наприклад віскози.

До найпоширеніших похідних целюлози належать ацетати – оцтовокислі естери загальної формули $[C_6H_7O_2(OH)_3-x(OCOCH_3)_x]_n$. Кінцевий продукт ацетилювання ($x = 3$) називається триацетатом целюлози (триацетилцелюлоза), продукт часткового омилення триацетилцелюлози – вторинним ацетатом (вторинна ацетилцелюлоза). З ацетатів целюлози отримують міцні полімерні матеріали, здатні до екструзії та формування. Вони придатні для виробництва незаймистих захисних плівок та інших покриттів, що потребує високої температури плавлення, міцності, прозорості і стійкості до ультрафіолетового світла, хімічних речовин, олії та мастил [27, 28].

Останнім часом розробляють технології отримання наноцелюлози – нанокристалічної, нанофібрильованої та бактеріальної целюлози, а також наноцелюлозних волокон, які є будівельними блоками для синтезу нових біоматеріалів [29, 30].

Слід зазначити, що майже всі останні наукові дослідження й технічні розробки в галузі полімерних матеріалів на основі целюлози та її похідних ведуться з урахуванням їх біодеградабельності в навколишньому середовищі [28, 31, 32], що потребує досконалого вивчення

процесів розкладання цих речовин за природних умов.

Целюлоза належить до стійких сполук і у доквіллі розкладається виключно мікроорганізмами. У зв'язку з великою кількістю природної целюлози мікроорганізми, що її розкладають, особливо важливі у процесі її мінералізації та кругообігу вуглецю. Різноманітна мікрофлора забезпечує трансформацію за різних умов аерації, рН, температури й вологості. Целюлозу розкладають аеробні мікроорганізми (бактерії та гриби) і анаеробні мезо- та термофільні бактерії [33–37].

Біорозкладання естерних похідних целюлози залежить від ступеня заміщення й розміру замісника в полімерному ланцюзі, а також від швидкості гідролізу сполуки [33]. Що більші ступінь заміщення і розмір замісника й менша швидкість гідролізу, то важче ферментній системі розпізнавати молекули целюлози та руйнувати її.

Отже на підставі загальних міркувань щодо кореляції між біологічним розкладанням і молекулярною структурою похідних целюлози у роботі [24] запропоновано загальну стратегію створення целюлозовмісних БРП: введення замісників з довгими ланками, таким чином просторово розділяючи макроланцюги целюлози; введення невеликої кількості замісників із високим коефіцієнтом гнучкості; забезпечення здатності бічних ланцюгів до біоруйнування.

Крохмаль.

Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$ – ще один полісахарид, який формується в рослинах у результаті фотосинтезу. До його складу входять макромолекули (або полімери) двох типів – амілоза й амілопектин, побудовані з залишків D-глюкопіранози, пов'язаних між собою α -1,4-глюкозидними зв'язками; в місцях розгалуження глюкозні

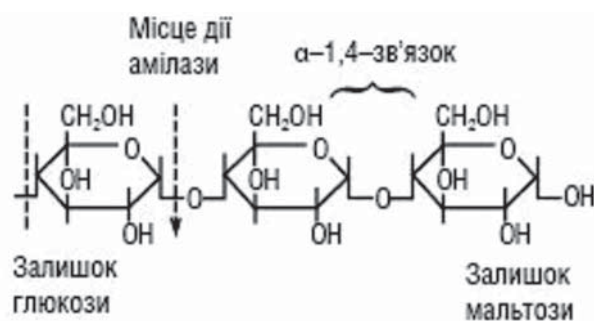


Рис. 3. Ділянка ланцюга макромолекули амілози

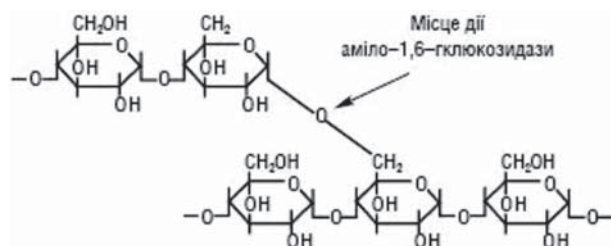


Рис. 4. Ділянка ланцюга макромолекули амілопектину з центром розгалуження

залишки приєднані до основного ланцюга α -1,6-зв'язками. Макромолекули амілози являють собою лінійні або слабо розгалужені ланцюги, які складаються з 200–1000 залишків *D*-глюкози. Макромолекули амілопектину сильно розгалужені і містять 600–6000 залишків *D*-глюкози. Ділянки ланцюгів амілози та амілопектину наведені на рис. 3, 4.

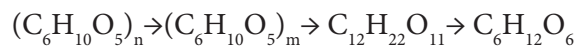
Крохмаль міститься в рослинах у вигляді гранул овальної, сферичної або неправильної форми розміром 0,002–0,150 мм [38]. Морфологічна структура крохмальних гранул залежить переважно від виду крохмальовмісної сировини, з якої він був отриманий, і багато в чому визначає технологічні особливості виділення крохмалю з сировини, його модифікації, а також подальше використання. У зернових культурах і в інших вищих рослинах гранули крохмалю утворюють пластиди, які називають амілопластами. В пшениці, житі, кукурудзі, ячмені, сорго та просі амілопласти складаються з однієї гранули, в рисі та вівсі амілопласти містять багато гранул.

Лінійні «легкі» ланцюги амілози й «важкі» розгалужені ланцюги амілопектину утворюють ультраструктуру крохмальних гранул.

Отже крохмалі різного ботанічного походження різняться будовою та формою крохмальних гранул, а також співвідношенням амілози й амілопектину. Ці характеристики зумовлюють значні відмінності фізико-хімічних показників, а також різну технологію виділення крохмалю з сировини. Наявність невідокремлених домішок білків і жирів також впливає на їхні органолептичні й технологічні властивості.

Під дією кислот крохмаль гідролізується спочатку до декстринів, а при повному гідролізі – до *D*-глюкози. Гідроліз крохмалю під дією

різних ферментів відбувається різними шляхами і з утворенням різних продуктів (декстринів, мальтози, глюкози):



крохмаль, декстрин, мальтоза, глюкоза.

Ферменти, які гідролізують крохмаль, називаються амілазами.

За температури 200–250 °C сухий крохмаль частково розкладається з утворенням простих полісахаридів. Наприклад при нагріванні крохмалю протягом 10 хв до температури 180–200 °C утворюється декстрин, який можна легко відокремити від немодифікованого крохмалю шляхом розчинення у воді (оскільки декстрин розчиняється у воді краще ніж крохмаль). Декстрин використовують для оздоблення тканин, приготування клею та в харчовій промисловості як харчову добавку E1400.

Нативний крохмаль здатний до утворення клейстерів, які мають певні недоліки: чутливість до дії температури, схильність до синерезису, недостатню стабільність при зберіганні. Тому для поліпшення функціональних властивостей крохмаль піддають цільовим змінам. Модифікація крохмалю дає змогу змінювати температуру клейстеризації; знижувати або підвищувати в'язкість клейстеру; покращувати розчинність у холодній воді; проявляти емульгувальні властивості; зменшувати схильність до ретроградації; підвищувати стійкість до синерезису, впливу кислот, високої температури й циклів заморожування/розморожування. Згідно з ДСТУ 4380:2005 «Крохмаль модифікований. Загальні технічні умови», модифікований крохмаль – це крохмаль, отриманий внаслідок фізичного, хімічного, біохімічного або комбінованого оброблення природного крохмалю для зміни його властивостей [39].

У огляді [40] проаналізовано джерела наукової літератури за останнє десятиліття з питань хімічної та фізичної модифікації крохмалю, отриманого з різних природних сировинних джерел. Наведено сучасні методи хімічної модифікації цього природного продукту, серед яких зшивання, етерифікація, естерифікація, окиснення, гідроліз тощо, а також способи фізичної модифікації (прежелатинізація, екструзія, гідротермічне й ультразвукове оброблення та ін.).

Крохмаль широко використовують у різних галузях промисловості: харчовій, бродильній

(для отримання спиртів, гліцерину, деяких кислот та інших продуктів), текстильний, паперовий, у виробництві декстринів, клеїв, у мікробіології й фармації (для виробництва антибіотиків, вітамінів тощо).

З огляду на те, що традиційні методи перероблення пластичних продуктів базуються здебільшого на термообробленні, для виготовлення біорозкладних матеріалів необхідно надати крохмалю термопластичних властивостей. Найпоширеніший шлях отримання термопластичного крохмалю (ТПК) – введення в нативний крохмаль пластифікаторів з подальшим термічним і механотермічним обробленням, переважно способом екструзійного формування [41, 42].

Пластифікатор, доданий у крохмаль, зменшує внутрішньомолекулярну спорідненість макромолекулярних ланцюгів шляхом утворення водневих зв'язків між молекулами пластифікатора і крохмалю, що дає змогу полімерним ланцюгам крохмалю рухатися вільніше, температура плавлення гранул крохмалю знижується. Отже під дією пластифікатора, тепла й механічного навантаження на гранули крохмалю відбувається процес деструктуризації і крохмаль набуває термопластичних властивостей.

У статтях [43–45] розглянуто літературу з отримання ТПК, наведено приклади біорозкладних композицій на його основі.

Отже крохмаль має унікальні властивості й особливості, до яких належать:

- постійна відновлюваність у природі й невичерпність сировинних ресурсів для його отримання, оскільки він міститься в культурах з малим терміном дозрівання, таких як картопля, кукурудза, рис, пшениця, маніока, ячмінь, банани та ін. Це вигідно відрізняє його від целюлози, отримуваної з деревини, мінімальний термін дозрівання якої навіть для швидкоростучих сортів становить 18–20 років;
- можливість модифікації шляхом хімічного, фізичного, мікробіологічного (ферментативного) або комбінованого впливу й отримання похідних з новими, практично цінними властивостями;
- здатність до численних перетворень, відомих з області органічної хімії;
- нетоксичність, доступність і дешевизна.

Створення БРП на основі крохмалю дає змогу вирішити одночасно два завдання: екологіч-

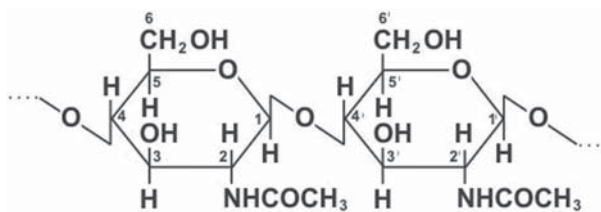


Рис. 5. Ділянка ланцюга макромолекули хітину

не – створення матеріалів, які не забруднюють навколишнє середовище, і економічне, що забезпечується дешевою й доступною первинною сировиною.

Хітин і хітозан.

Другим за поширенням у природі полісахаридом після целюлози є хітин. У біосфері переважна маса його зосереджена в зовнішніх скелетах безхребетних (деяких комах, ракоподібних), у клітинних стінках грибів (мукорові гриби), водоростей, бактерій. Міцність названих організмів зумовлена наявністю хітин-карбонатного комплексу, створеного на неорганічній матриці з кальцій карбонату. Щороку, за деякими оцінками, продукується 10^{11} – 10^{14} тонн хітину [46, 47]. Останнім часом цей біополімер розглядають як цінну сировину для виробництва багатьох хімічних продуктів, у т.ч. біорозкладних полімерів.

Хітин – лінійний полісахарид, що складається з N-ацетил-2-аміно-2-дезоксид-Д-глюкопіранози, зв'язаної 1-4-глікозидними зв'язками (рис. 5). У виділеному з природних джерел хітині зазвичай міститься 5–10 % залишків 2-аміно-2-дезоксид-Д-глюкози [48].

Хітин здатний утворювати комплекси з органічними речовинами: холестеринном, білками, пептидами, а також має високу сорбційну здатність до важких металів і радіонуклідів.

Хітин містить дві гідроксильні групи, одна з яких у положенні С3 – вторинна, а друга в положенні С6 – первинна. За цими функціональними групами можна здійснювати хімічну модифікацію полімеру для отримання похідних із заданими функціональними властивостями, наприклад, етерів та естерів (зокрема карбоксиметиллових). Серед різноманітних похідних хітину найбільш доступний і використовуваний хітозан (2-аміно-2-дезоксид-β-Д-глюкан), який отримують реакцією відщеплення від структурної одиниці хітину ацетильної групи (реакція дезацетилювання). Ділянка ланцюга

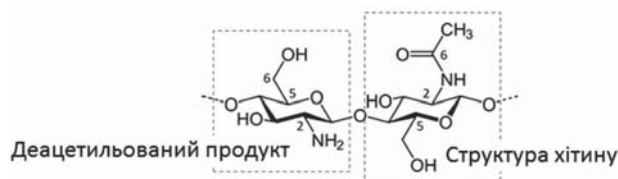


Рис. 6. Ділянка ланцюга макромолекули хітозану

макромолекули хітозану має вигляд, наведений на рис. 6 [49].

На відміну від хітину, отримуваний при його деацетилюванні хітозан розчиняється у розведених органічних кислотах, наприклад у водному розчині оцтової кислоти. При цьому для розчинів хітозану характерна стрибкоподібна залежність в'язкості від концентрації (при збільшенні концентрації з 2 до 4 % хітозану в 1–2 %-вому розчині оцтової кислоти в'язкість розчину зростає приблизно в 30 разів). Хітозан має додаткову реакційноздатну функціональну групу (NH_2), тому крім етерів та естерів з хітозану отримують N-похідні різного типу, що істотно розширює можливості його застосування. Наявність численних аміногруп у полімерному ланцюзі хітозану дає змогу здійснювати широкий спектр хімічних модифікацій, які змінюють його розчинність, заряд, гідрофобність, хелатні, радіопротекторні та інші властивості. За рахунок високого позитивного заряду хітозан здатний до сорбції молекул білків, пестицидів, барвників, ліпідів, іонів металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , VO_2^{2+} , UO_2^{2+}) і радіонуклідів [50]. Хітозан і його похідні проявляють антибактеріальні, імуностимулювальні, протипухлинні, ранозагоювальні характеристики.

Відомо кілька шляхів отримання хітину й хітозану з різних природних джерел [47, 51]. Традиційний хімічний спосіб, який використовують у промисловості для отримання комерційного продукту з відходів панцирів ракоподібних. Останнім часом дедалі більше уваги приділяють біологічним методам, оскільки вони екологічно чисті. Використання ферментів дає змогу здійснити депротейнізацію панцирної сировини за м'якших умов, об'єднати кілька операцій, що значно спрощує процес, особливо за умови використання ферментного комплексу самої сировини. Загальний недолік біотехнологічних способів – неповне видален-



Рис. 7. Ділянка ланцюга макромолекули пектину

ня білка панцира, що може негативно позначитися на якості отриманого хітину й хітозану. Крім того, при виборі ферментного препарату необхідний суворий контроль за вмістом хітину, оскільки занадто велика активність ферментів цієї групи може призвести до руйнування хітину.

Отже унікальні властивості хітину й хітозану привертають увагу багатьох хіміків і технологів. Останнім часом значно інтенсифікувалося дослідження цих природних полімерів і розроблення наукових засад їх практичного використання (наразі понад 200 галузей застосування) [51–55].

Пектини.

Пектинові полісахариди – велика група природних вуглеводів, що входять до складу структурних елементів тканин вищих рослин і виконують функції зв'язувальних і зміцнювальних компонентів клітинної стінки; пектин становить близько половини клітинної маси, регулює водний обмін, а також виконує захисну функцію при взаємодії рослин з фітопатогенами. Пектини, зокрема пектинові полісахариди, є представниками великої групи гліканогалактуронанів – рослинних кислих полісахаридів [56, 57].

Головний ланцюг молекули пектину побудований з 1→4 зв'язаних залишків галактуронової кислоти, а бічні ланцюжки складаються з 2-О-заміщеної L-рамнопіранози, галактози й інших моносахаридів (рис. 7). Пектин має емпіричну формулу $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n \cdot (\text{OCH}_3)_m$, де $n = 50$, $m = 30\text{--}80\%$ від n .

Залежно від виду рослин і способу вилучення склад пектинових речовин характеризується різним співвідношенням кислих і нейтральних фракцій, вмістом залишків галактуронової кислоти і нейтральних моносахаридів, ступенем метоксилювання, ацетилювання, величиною молекулярної маси, розподілом карбоксильних груп уздовж пектинової молекули,

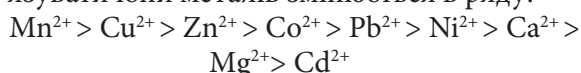
ступенем естерифікації. Зокрема карбоксильні групи в пектинах яблук розподілені уздовж молекули пектину рівномірно, а в пектинах цитрусових цей розподіл нерівномірний.

Основні фізико-хімічні властивості пектинових молекул – здатність до комплексоутворення та гелеутворення, а також розчинність у воді та в інших розчинниках; ці характеристики пектину безпосередньо залежать від хімічної будови та ступеня естерифікації молекул. Здатність до гелеутворення – одна з найважливіших властивостей пектинів для застосування в харчовій промисловості та в інших галузях [58]. Гелеутворення відбувається внаслідок формування тривимірної просторової структури гелю і залежить від молекулярної маси, ступеня естерифікації, характеру розподілу карбоксильних груп. Крім того, на процес гелеутворення впливають температура, рН середовища, вміст дегідратантів і домішок.

Вільні карбоксильні групи пектину зв'язують широкий спектр іонів металів. Причому чим нижчий ступінь метоксилювання, тобто чим більше вільних карбоксильних груп, тим вища сорбційна здатність пектину [59, 60].

Комплексотвірна здатність пектинів не залежить від молекулярної маси й визначається коефіцієнтом селективності катіонного обміну ($K^{M^{2+}}_{M^{+}}$, який для іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} і Ca^{2+} становить 3300, 2580, 241, 120 і 121 відповідно).

При дослідженні сполучної здатності пектинової кислоти було встановлено, що її здатність зв'язувати іони металів змінюється в ряду:



Гідроліз пектинів, як і решти полісахаридів, відбувається за допомогою кислот або ензимів. Кислотний гідроліз здійснюється за жорстких умов порівняно з нейтральними гліканами, що пов'язано з впливом полярної карбоксильної групи на глікозидний зв'язок. Через суворі умови кислотного гідролізу з пектинів отримують не галактуронову кислоту, а переважно продукт її декарбоксилювання – фурфурол.

Нині пектини отримують з різних видів сировини: вичавок цитрусових плодів та яблук, буякового жому, кошиків соняшника, плодів оболонки (створок) бавовника, вичавок винограду, кори хвойних дерев, м'якоті й соку кавунів, гарбузів, кабачків та огірків, вичавок айви, лушпиння какао та ін. Технологічні па-

раметри процесу виділення пектину – температура, тривалість екстракції і вид осаджувача – підбираються залежно від особливостей перероблюваної сировини [61, 62]. Завдяки своїм біорозкладним, біосумісним і харчовим властивостям, а також комплексу універсальних хімічних і фізичних характеристик (здатність до гелеутворення, селективність, газопроникність і ін.) пектинові речовини широко використовують у харчовій і текстильній промисловості, в машинобудуванні, медицині [60, 63–66].

Альгінові кислоти – полісахариди, які є компонентами клітинних стінок і міжклітинної речовини всіх без винятку видів бурих водоростей, а також одного з видів вапняних червоних водоростей [67]. Методи екстракції цих полісахаридів з водоростей детально викладено в огляді [68]. Здатністю продукувати ці альгінові кислоти наділені також деякі бактерії, переважно представники родів *Azobacter* і *Pseudomonas*. Отримання бактеріальних альгінатів шляхом біосинтезу з використанням бактерій *Pseudomonas aeruginosa* й *Azotobacter vinelandii* та біотехнологічне застосування таких полімерів описано в статті [69].

Молекули альгінових кислот (рис. 8) лінійні й побудовані з залишків β -D-мануранової (M) і α -L-гулуранової кислот (G), які містяться в піранозній формі і зв'язані в лінійні ланцюги 1,4-глікозидними зв'язками [70].

Альгінові кислоти з різних джерел можуть різнитися співвідношенням мануранової (M) і гулуранової (G) кислот (величиною M/G), а також розподілом мономерних ланок уздовж молекулярного ланцюга полімеру. За допомогою часткового гідролізу та фракціонування олігомерних продуктів було встановлено, що в молекулах альгінових кислот є блоки, побудовані з залишків якоїсь однієї уранової кислоти

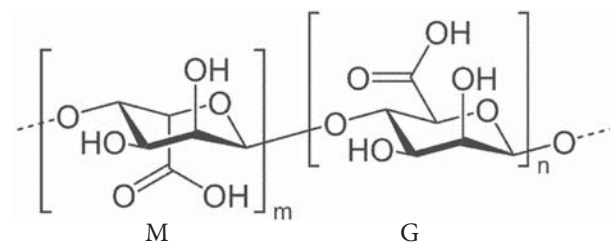


Рис. 8. Ділянка ланцюга макромолекули альгінової кислоти

(М-блоки або G-блоки). Ці блоки розділено ділянками, де уронових кислот майже порівну і вони більш-менш послідовно чергуються. Така своєрідна будова є результатом ступінчастого біосинтезу молекул полісахариду, коли спочатку утворюються лінійні поліманурони, а згодом при атомі C5 частина залишків β -D-манурової кислоти епімеризується під дією специфічного ферменту полімануран-С5-епімерази, що спричиняє появу в складі полімеру залишків α -L-гулурунової кислоти. Розмір і взаємне розташування окремих М- і G-блоків істотно впливають на властивості альгінових кислот і їх солей – альгінатів. Хоча залишки β -D-манурунової і α -L-гулурунової кислот структурно подібні (різняються тільки асиметричною конфігурацією при атомі C5), але мають протилежну конформацію піранозного циклу (відповідно 4C_1 і 1C_4), що призводить до абсолютно різної форми полімерних молекул у блоках. Загальна кількість залишків α -L-гулурунової кислоти, тобто відносна довжина G-блоків, впливає на здатність альгінатів до гелеутворення. Гель взагалі не утворюється, якщо вміст гулурунової кислоти менше 20–25 %. Міцність гелю та його відносний об'єм збільшуються зі зростанням вмісту гулурунової кислоти. Описано спосіб підвищення кількості гулурунової кислоти в альгінатах за високого вмісту манурунової кислоти з використанням епімерази *Azotobacter vinelandii* манурану C5 AlgE1 і AlgE4 [71]; вміст гулурунату зріс з 32 до 81 % як у зібраних морських водоростях, так і у джерелах альгінату, ферментованих бактеріями.

Альгінові кислоти утворюють з одновалентними катіонами розчинні у воді солі, які при підкисленні випадають в осад. Альгінати багатьох двовалентних катіонів, наприклад Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} , нерозчинні у воді. На цій властивості засновано виділення альгінових кислот з водоростей [68].

Альгінові кислоти та їх солі широко використовують у медицині, у фармацевтичній, харчовій та інших галузях промисловості [70, 72–77].

Білки

Це високомолекулярні органічні полімери, мономерами яких є 20 різновидів стандартних

амінокислот, що містять у своєму складі одночасно аміногрупу ($-NH_2$) і карбоксильну групу ($-COOH$). У білках залишки амінокислот з'єднані пептидними зв'язками ($CO-NH$) [78].

Білки є насамперед незамінним пластичним матеріалом, потрібним для формування клітин і тканин. Вони мають велике значення у процесах росту, розмноження, передавання спадкових властивостей. Білки входять до складу ферментів і гормонів. Білки, як і жири та вуглеводи, є важливим джерелом енергії у живому організмі. Якщо спробувати вичленувати головну, вирішальну властивість, яка забезпечує багатогранність біологічних функцій білків, то слід було б вказати здатність білків вибірково, специфічно з'єднуватися з широким колом різноманітних речовин. Зокрема ця висока специфічність білків забезпечує взаємодію ферментів із субстратами, антитіл із антигенами, транспортних білків крові з транспортними молекулами інших речовин і т. п. У разі ферментів ця взаємодія ґрунтується на принципі біоспецифічного впізнавання, яке завершується поєднанням ферменту з відповідною молекулою, що сприяє перебігу хімічної реакції.

За хімічним складом білки поділяють на прості та складні. Прості білки, або протеїни (кератин, колаген), побудовані лише з амінокислотних залишків, а складні – протеїди (муцин, гемоглобін) містять ще й небілкові компоненти (атоми металів, молекули ліпідів, вуглеводів, нуклеїнових кислот тощо).

Білки широко використовують у різних сферах життєдіяльності людини. Ще на початку 20 ст. протеїни вважали цікавою сировиною для виготовлення пластмас [11].

Білки – це переважно термопластичні гетерополімери. Здебільшого вони нерозчинні і не плавляться без деструкції, особливо волокнисті білки, такі як колаген шовку й вовни, тому їх використовують у природному стані.

Колаген – головний білок сполучної тканини тварин, найпоширеніший у тканинах ссавців: на його частку припадає понад 30 % загальної маси білків організму людини.

Молекула колагену являє собою правозакручену спіраль із трьох α -ланцюгів [79]. Така сполука відома під назвою тропоколагену. Тропоколагени спонтанно об'єднуються, прикріплюючись один до одного зміщеними на певну

відстань кінцями, утворюючи в міжклітинній речовині більші структури. Всередині тропоколагенів є ковалентні зв'язки між ланцюгами, а також різна кількість таких зв'язків між тропоколагеновими спіралями, які формують добре організовані структури (наприклад фібрили). Колагенові фібрили – напівкристалічна структурна одиниця колагену, з пучків фібрил утворюються колагенові волокна. Переважна частина колагену міститься у волокнах.

Кислотно-основні властивості радикалів забезпечують гідрофобну чи гідрофільну природу окремих ділянок поверхні α -спіралі. При цьому неполярні (гідрофобні) радикали амінокислот, намагаючись уникнути контакту з полярними групами води, орієнтуються всередину молекули, тоді як полярні (гідрофільні радикали) перебувають на поверхні молекули. Частина гідрофобних радикалів може залишитися на поверхні білкових молекул. Ця конформація молекули найвигідніша з енергетичного погляду. Така структура колагену спричиняє розмаїття міжланцюгових і міжвиткових зв'язків, сформованих у результаті взаємодії функціональних груп бічних радикалів сусідніх поліпептидних ланцюгів і витків.

Отже колаген має високу потенційну здатність до взаємодії з різними реагентами, однак для її реалізації необхідно створювати певні технологічні умови шляхом підготовки структури колагену з метою покращення доступності активних груп білків до відповідних реагентів.

Важливим джерелом колагеновмісної сировини є відходи шкіряного виробництва, харчової та переробної промисловості [80–82].

Колаген застосовують для виробництва желатину, клею, підкладкових матеріалів, білкового гідролізату та ковбасної оболонки, в медичній і фармацевтичній промисловості (колагенові протези, хірургічні нитки, розчини для заміни плазми, трансплантати, білкова упаковка для ліків, білкові носії для деяких видів лікарських речовин, як живильна складова при виробництві антибіотиків), для отримання косметичних засобів, для виготовлення текстильних нетканих матеріалів, деяких технічних виробів (фільтрувальні матеріали для технічних деталей, фільтри для сигарет, мембрани для мікрофонів). Колаген також застосовують у поліграфії, при виробництві фотоплі-

вок, телевізійних трубок і відеокамер, а також використовують як тримач кремнієвих чипів у комп'ютерах і мікропроцесорах, у складі автомобільних фарб і клеїв [83–86].

Желатин.

Продуктом денатурації колагену є желатин (гідролізований колаген), що складається з гліцину, проліну й оксипроліну, у воді утворює колоїдні системи, які легко переходять у гель за достатньо низької навколишньої температури. Желатин набухає у воді і розчиняється при нагріванні вище 50 °C. Це єдиний гідроколоїд, який при охолодженні утворює гель, а за умови нагрівання знову переходить у рідкий стан [87, 88].

Вихідними матеріалами для виробництва желатину слугують сполучна тканина (шкіра, кістки) великої рогатої худоби, свиней, птиці або риби [88]. Желатин – водорозчинний полімер, який гідролізується різними протеолітичними ферментами з утворенням складових амінокислот або пептидів. Тому його широко використовують у харчовій промисловості, фармації та біомедицині (мікрокапсулювання різних препаратів, виробництво гідрогелів, штучної шкіри тощо) [88–92].

Рослинний білок – соєвий протеїн.

Серед різноманітних природних полімерів рослинні білки, такі як соєвий протеїн, зеїн і пшеничний глютен, привертають дедалі більшу увагу як у наукових дослідженнях, так і в промисловості завдяки доступності та низькій вартості [93].

Соєвий протеїн – це побічний продукт виробництва соєвої олії. До його складу входять 18 амінокислот, включаючи ті, що мають полярні функціональні групи, такі як карбоксильні, амінні та гідроксильні, здатні до вступу в хімічні реакції і як наслідок до легкої модифікації соєвого білка. Нативний соєвий білок має певні недоліки: вузький температурний інтервал технологічного оброблення, низькі показники фізико-механічних характеристик. Висока чутливість до вологи, яка спричинена наявністю полярних груп, призводить до проблем з ростом мікробів. Тому для отримання на основі соєвого протеїну полімерних матеріалів з необхідними властивостями використовують фізичні, хімічні або ферментативні модифікації, такі як нагрівання, регулювання pH, змішування, гідроліз, зшивання, тощо [94, 95].

Потенційні можливості застосування соєвого протеїну: виробництво волокон, їстівної та пакувальної плівки, лотків для їжі, контейнерів, клеїв, біомедичних матеріалів тощо [96–98].

Отже аналіз літературних джерел, наведених у цьому огляді, показав, що полімерні біо-

розкладні матеріали, створені на основі природновідновлюваної сировини, є гарною альтернативою традиційним синтетичним пластмасам із нафти та нафтопродуктів з огляду на безпеку навколишнього середовища.

REFERENCES

1. International Organization for Standardization (ISO). ISO Methods: 17088(2021)Plastics - Organicrecycling - Specifications for compostable plastics.ISO, Geneva, Switzerland.
2. ASTM International, ASTM D6400-21 Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilitie. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
3. European standart. BS EN 13432:2000: Packaging. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging- Original English text of CSN EN Standard (2007). Brussels, EU.
4. European standart. CSN EN 14995 Plastics - Evaluation of compostability - Test scheme and specifications - Original English text of CSN EN Standard (2006). Brussels, EU.
5. Pat. 3950282 USA, IC² C08L 1/02. Polyanhydroglucose biodegradable polymers and process of preparation . D. R.Gilbert, V.T.Stannett , S. L. Kim. Publ.13.04.1976.
6. Pat. 4337181 USA ,IC³ C08L 3/02. Biodegradable starch-based blown films. H. F. Otey, R. P.Westhoff. Publ. 29.06.1982.
7. Pat. 4379138 USA ,I C³ C08G 63/08. Biodegradable polymers of lactones. C. G. Pitt , A. E.Schindler. Publ.05.04.1983.
8. Towards Common Ground – Meeting Summary of the International Workshop on Biodegradability. Annapolis, Maryland, USA, 20–21st October 1992.
9. Market study on Bio-based Polymers in the world. Capacities, production and applications: Status Quo and Trends towards 2020. Ed. by Mirabal A. S., Scholz L., Carus M. Nova - Institut for ecology and innovation GmbH, Germany, 2013.
10. Bioplastics market data. 2018. https://www.european-bioplastics.org/wpcontent/uploads/2016/02/Report_Bioplastics-Market-Data-2018.
11. Bastioli C. (Ed.). *Handbook of biodegradable polymers*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG. 2020: 572. ISBN 1501511963, 9781501511967.
12. Rai P, Mehrotra S., Priya S., Gnansounou E., Sharma, S. K. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresource technology*, 2021. **325**:124739. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124739>.
13. Bahl S., Dolma J., Singh J. J., Sehgal S. Biodegradation of plastics: A state of the art review. *Materials Today: Proceedings*, 2021, **39**: 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.096>.
14. Pires J. R. A., Souza V. G. L, Fuciños P., Pastrana L., Fernando A. L. Methodologies to assess the biodegradability of bio-based polymers—current knowledge and existing gaps. *Polymers*. 2022. **14**, 7: 1359. <https://doi.org/10.3390/polym14071359>.
15. Kumar R., Sadeghi K., Jang, J., Seo J. Mechanical, chemical, and bio-recycling of biodegradable plastics: A review. *Science of the Total Environment*, 2023, **882**: 163446. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163446>.
16. Cakmak O. K. Biodegradable polymers—A review on properties,processing, and degradation mechanism. *Circular Economy and Sustainability*,2024, **4**, 1: 339-362. <https://doi.org/10.1007/s43615-023-00277>.
17. Yin G. Z., Yang X. M. Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go. *Journal of Polymer Research*, 2020, **27**, 2: 38. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-2004-1>.
18. Panchal S. S., Vasava D. V. Biodegradable polymeric materials: synthetic approach. *ACS omega*, 2020, **5**, 9: 4370–4379. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04422>.
19. Lin Y., Kouznetsova T. B., Craig S. L. Mechanically gated degradable polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**, 5: 2105–2109. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13359>.
20. Maraveas C. Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste. *Polymers*, 2020, **12**, 5: 1127. <https://doi.org/10.3390/polym12051127>.
21. García-Depraect O., Bordel S., Lebrero R., Santos-Beneit F., Börner R. A., Börner T., Muñoz R. Inspired by nature: Microbial production, degradation and valorization of biodegradable bioplastics for life-cycle-engineeredproducts. *Biotechnology Advances*, 2021, **53**: 107772. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2021.107772>.
22. Fiandra E. F., Shaw L., Starck M., McGurk C. J., Mahon C. S. Designing biodegradable alternatives to commodity polymers. *Chemical Society Reviews*, 2023, **52**: 8085–8105. <https://doi.org/10.1039/D3CS00556A>.

23. Riabov S.V. Structural and chemical modification of polysaccharides and polymer composites on their base. Thesis for a Doctor Degree in speciality 02.00.06. Macromolecular chemistry. Kyiv. 2007. <https://nrat.ukrintei.ua/searchdoc/0507U000562>.
24. Simon J., Miller H.P., Koch R., Müller V. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. *Polymer Degradation and Stab.*, 1998, **59**: 107–115. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00151-1).
25. Heinze T., Liebert T.F., Pfeiffer K.S., Hussain M.A. Unconventional cellulose esters: synthesis, characterization and structure–property relations. *Cellulose*, 2003, **10**: 283–296. <https://doi.org/10.1023/A:1025117327970>.
26. Edgar K.J., Buchanan C.M., Debenham J.S., Rundquist P.A., Seiler B.D., Shelton M.S., Tindall D. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**: 1605–1688. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00027-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00027-2).
27. Fischer S., Thümmel K., Volkert B., Hettrich K., Schmidt I., Fischer K. Properties and Applications of Cellulose Acetate. *Macromolecular Symposia*, 2008, **262**, 1: 89–96. <https://doi.org/10.1002/masy.200850210>.
28. Yadav N., Hakkarainen M. Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation. *Chemosphere*, 2021, **265**: 128731. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128731>.
29. Habibi Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem.Soc.Rev.*, 2014, **43**: 1519–1542. <https://doi.org/10.1039/C3CS60204D>.
30. Zinge C., Kandasubramanian B. Nanocellulose based biodegradable polymers. *European Polymer Journal*, 2020, **133**: 109758. <https://doi.org/10.1039/C3CS60204D>.
31. Crépy L., Chaveriat L., Banoub J., Martin P., Joly N. Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics - Influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on mechanical properties. *ChemSusChem.*, 2009, **2**: 165–170. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800171>.
32. Hirose D., Kusuma S.B.W., Ina D., Wada N., Takahashi K. Direct one-step synthesis of a formally fullybio-based polymer from bio-based polymer cellulose and cinnamon flavor. *Green Chem.*, 2019, **21**: 4927–4931. <https://doi.org/10.1039/C9GC01333D>.
33. Glasser W.G., McCartney B.K., Samaranayake G. Cellulose derivatives with low degree of substitution. 3. The Biodegradability of Cellulose Esters using enzymic assay. *Biotechnol. Prog.*, 1994, **10**: 214–219. <https://doi.org/10.1021/bp00026a011>.
34. Jensen M. B., De Jonge N., Dolriis M. D., Kragelund C., Fischer C. H., Eskesen M. R., Kofoed M. V. W. Cellulolytic and xylanolytic microbial communities associated with lignocellulose-rich wheat straw degradation in anaerobic digestion. *Frontiers in Microbiology*, 2021, **12**: 645174. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.645174>.
35. Weimer P. J. Degradation of cellulose and hemicellulose by ruminal microorganisms. *Microorganisms*, 2022, **10**, 12: 2345. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10122345>.
36. Schut E. G. Environmental degradation of cellulose under anaerobic conditions. *Bioresources*, 2022, **17**, 4: 6953. <https://doi.org/10.15376/biores.17.4.6953-6969>.
37. Datta R. Enzymatic degradation of cellulose in soil: A review. *Heliyon*, 2024, **10**, 1: e24022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24022>.
38. Atkin N. J., Cheng S. L., Abeysekera R. M., Robards A. W. Localisation of Amylose and Amylopectin in Starch Granules Using Enzyme-Gold Labelling. *Starch*, 1999, **51**, 5: 163–172. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199905\)51:5<163::AID-STAR163>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199905)51:5<163::AID-STAR163>3.0.CO;2-F).
39. Modified starch. General technical conditions: DSTU 4380:2005. - [Effective from 2005-02-28] . K. Derzhspozhivstandard of Ukraine, 2006. IV, 28 p. (National Standard of Ukraine)
40. Radchenko O.A., Sinelnikov S.I., Riabov S.V., Goncharenko L.A. Chemical and physical modification of starch: modern trends. *Polimernyi Zhurnal*, 2019, **41**, 2: 77–95. <https://doi.org/10.15407/polymerj.41.02.077>.
41. Yu X., Chen L., Jin Z., Jiao A. Research progress of starch-based biodegradable materials: a review. *J Mater.Sci.*, 2021, **56**: 11187–11208. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06063-1>.
42. Diyana Z. N., Jumaidin R., Selamat, M. Z., Ghazali I., Julmohammad N., Huda N., Ilyas R. A. Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review. *Polymers*, 2021, **13**, 9: 1396. <https://doi.org/10.3390/polym13091396>.
43. Dmitrieva T.V., Krymovska S.K., Glieva G.E., Riabov S.V. Thermoplastic starch as a component of film-forming composition with degradable properties, *Polimernyi Zhurnal*, 2021, **43**, 2: 73–78. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.073>.
44. Bulatović V. O., Mandić V., Kučić Grgić D., Ivančić A. Biodegradable polymer blends based on thermoplastic starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, **29**, 2: 492–508. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01874-w>.
45. de Freitas A. D. S. M., da Silva A. P. B., Montagna L. S., Nogueira I. A., Carvalho N. K., de Faria V. S., dos Santos N. B., Lemes A. P. Thermoplastic starch nanocomposites: sources, production and applications—a review. *Journal of*

- Biomaterials Science, Polymer Edition, 2022, **33**, 7: 900–945. <https://doi.org/10.1080/09205063.2021.2021351>.
46. Bastiaens L., Soetemans L., D'Hondt E., Elst K. Sources of Chitin and Chitosan and their Isolation. Chitin and Chitosan, 2019, 1: 1–34. <https://doi.org/10.1002/9781119450467.ch1>.
47. Iber B. T., Kasan N. A., Torsabo D., Omuwa J. W. A review of various sources of chitin and chitosan in nature. Journal of Renewable Materials, 2022, **10**, 4: 1097. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.018142>.
48. Zargar V., Asghari M., Dashti A. A review on chitin and chitosan polymers: Structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. ChemBioEng Rev., 015, **2**, 3: 204–226. <https://doi.org/10.1002/cben.201400025>.
49. Sanchez-Salvador J.L., Balea A., Monte M.C., Negro C., Blanco A. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: a review. Int. J. of biological macromol., 2021, **178**: 325–343. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.200>.
50. Juang R-S., Shao H-J. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. Water Research, 2002, **36**, 12: 2999–3008. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00537-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00537-1).
51. Joseph S.M., Krishnamoorthy S., Paranthaman R., Moses A., Anandharamakrishnan C. A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. Carbohydrate Polymer Technol. And Applications, 2021, **2**: 100036. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100036>.
52. Sherin P., Lyczko N., Gopakumar D., Maria H.J., Nzihou A., Thomas S. Chitin and Chitosan Based Composites for Energy and Environmental Applications: A Review. Waste Biomass Valor . 2021, **12**: 4777–4804. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01244-6>.
53. Sirajudheen P., Poovathumkuzhi N. C., Vigneshwaran S., Chelaveettil B. M., Meenakshi S. Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water comprehensive review. Carbohydrate Polymer, 2021, **273**: 118604. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118604>.
54. Baharlouei P., Rahman A. Chitin and chitosan: prospective biomedical applications in drug delivery, cancer treatment, and wound healing. Marine Drugs, 2022, **20**, 7: 460. <https://doi.org/10.3390/md20070460>.
55. Piekarska K., Sikora M., Owczarek M., Jóźwik-Pruska J., Wiśniewska-Wrona, M. Chitin and chitosan as polymers of the future—obtaining, modification, life cycle assessment and main directions of application. Polymers, 2023, **15**, 4: 793. <https://doi.org/10.3390/polym15040793>.
56. Thakur B.R., Singh R.K., Handa A.K., Rao M. Chemistry and uses of pectin—A review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1997, **37**: 47–73. <https://doi.org/10.1080/10408399709527767>.
57. Belkheiri A., Forouhar A., Ursu A. V., Dubessay P., Pierre G., Delattre C., Djelveh G., Abdelkafi S., Hamdami N., Michaud Ph. Extraction, characterization, and applications of pectins from plant by-products. Applied Sciences, 2021, **11**, 14: 6596. <https://doi.org/10.3390/app11146596>.
58. May C.D. Industrial pectins: Sources, production and applications. Carbohydr. Polym., 1990, **12**: 79–99. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(90\)90105-2](https://doi.org/10.1016/0144-8617(90)90105-2).
59. Ibarra-Rodríguez D., Lizardi-Mendoza J., López-Maldonado E.A., Oropeza-Guzmán M.T. Capacity of 'nopal' pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal. Chemical Engineering Journal, 2017, **323**: 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.087>.
60. Wang R., Liang R., Dai T., Chen J., Shuai X., Liu C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. Trends in Food Science & Technology, 2019, **91**: 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.033>.
61. Dranca F., Oroian M. Extraction, purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications. Food Res. Int., 2018, **113**: 327–350. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.065>.
62. Petkowicz C., Vriesmann L., Williams P. Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin. Food Hydrocoll., 2017, **65**: 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.040>.
63. Espitia P. J. P., Du W. X., de Jesús Avena-Bustillos R., Soares N. D. F. F., McHugh T. H. Edible films from pectin: Physical Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties- A review. Food hydrocolloids, 2014, **35**: 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.005>.
64. Dmitrieva T.V., Kobylinsky S.M., Boyko V.V., Riabov S.V., Bortnitskiy Krymovska S.K., Nevmerzihitska G. F., Komliakova O.M. The influence of pectin based metal-complexes on degradation of polyethylene. Polimernyi Zhurnal, 2015, **37**, 3: 263–268.
65. Li D. Q., Li J., Dong H. L., Li X., Zhang J. Q., Ramaswamy S., Xu F. Pectin in biomedical and drug delivery applications: A review. Intern. J. of Biological Macromol., 2021, **185**: 49–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.088>.
66. Mellinas C., Ramos M., Jiménez A., Garrigós M.C. Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications. Materials, 2020, **13**: 673. <https://doi.org/10.3390/ma13030673>.
67. Hakim M. M., Patell. C. A review on phytoconstituents of marine brown algae. Future Journal of Pharmaceutical Sciences, 2020, **6**: 1–11. <https://doi.org/10.1186/s43094-020-00147-6>.
68. Bojorges H., López-Rubio A., Martínez-Abad A., Fabra M. J. Overview of alginate extraction processes: Impact on

- alginate molecular structure and techno- functional properties. Trends in Food Science & Technology, 2023, **140**: 104142. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104142>.
69. Hay I.D., Ur Rehman Z., Ghafoor A., Rehm B. H. A. Bacterial biosynthesis of alginates. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, **85**, 6: 752–759. <https://doi.org/10.1002/jctb.2372>
70. Leea K. Y., Mooneya D.J. Alginate: properties and biomedical applications. Progress in Polymer Science, 2012, **37**: 106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>.
71. Aarstad O. A., Tøndervik A., Sletta H., Skjak-Bræk G. Alginates equencing: an analysis of block distribution in alginates using specific alginate degradengenzymes. Biomacromolecules, 2012, **13**, 1: 106–116. <https://doi.org/10.1021/bm2013026>.
72. Orel L. A., Sinelnikov S. I., Kobrina L.V., Boyko V.V., Riabov S.V. Study of the release kinetics of metoprolol from polymer matrices based on sodium alginate. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2017, **6**: 32–38.
73. Abdul Khalil H.P.S., Chong E.W.N., Owolabi F.A.T., Asniza M., Tye Y.Y., Tajarudin H.A., Rizal S. Microbial-induced CaCO₃ filled seaweed-based filmfor green plasticulture application. Journal of Cleaner Production, 2018, **199**:150–163. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.111>.
74. Abdullah N. A., Mohamad Z., Khan Z. I., Jusoh M., Zakaria Z. Y., Ngadi N. Alginate based sustainable films and composites for packaging: A review. Chemical engineering trans., 2021, **83**: 271–276. <https://doi.org/10.3303/CET2183046/>.
75. Raus R. A., Nawawi W. M. F. W., Nasaruddin, R. R. Alginate and alginate composites for biomedical applications. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2021, **16**, 3: 280–306. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2020.10.001>.
76. Hurtado A., Aljabali A. A., Mishra V., Tambuwala M. M., Serrano-Aroca Á. Alginate: Enhancement strategies for advanced applications. International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23**, 9: 4486. <https://doi.org/10.3390/ijms23094486>.
77. Łętocha A., Miastkowska M., Sikora E. Preparation and characteristics of alginate microparticles for food, pharmaceutical and cosmetic applications. Polymers, 2022, **14**, 18: 3834. <https://doi.org/10.3390/polym14183834>.
78. Branden C., Tooze J. Introduction to Protein Structure (2nd Ed.). New York: Garland Publishing, 1999: 424.
79. Shoulders M. D., Raines R. T. Collagen structure and stability. Annual review of biochemistry, 2009, **78**: 929–958. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>
80. Noorzai S., Verbeek C.J.R., Lay M.C., Swan J. Collagen extraction from various waste bovine hide sources. Waste and Biomass Valorization, 2020, **11**, No 11: 5687–5698. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00843-2>.
81. Koliada M.K. Creation of complex ecologically safe technological processes of collagen-containing waste processing. Thesis of the candidate of technical science in ecological safety. Lviv, 2021. <https://nrat.ukrintei.ua/searchdoc/0421U101935>
82. O'Sullivan A., Shaw N. B., Murphy S. C., Van de Vis J. W., van Pelt-Heerschap H., Kerry J. P. Extraction of collagen from fish skins and its use in the manufacture of biopolymer films. Journal of aquatic food product technology, 2006, **15**, 3: 21–32. https://doi.org/10.1300/J030v15n03_03.
83. Xu J., Liu F., Wang T., Goff H.D., Zhong F. Fabrication of films with tailored properties by regulating the swelling of collagen fiber through pH adjustment. Food Hydrocolloids, 2020, **108**: 106016. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106016>
84. Sionkowska A., Adamiak K., Musiał K., Gadomska M. Collagen based materials in cosmetic applications: A review. Materials, 2020, **13**, 19: 4217. <https://doi.org/10.3390/ma13194217>.
85. Rezvani Ghomi E., Nourbakhsh N., Akbari Kenari M., Zare M., Ramakrishna S. Collagen based biomaterials for biomedical applications. Journal of biomedical materials research Part B: applied biomaterials. 2021, **109**, 12: 1986–1999. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34881>.
86. Cui P., Shao T., Liu W., Li M., Yu M., Zhao W., Song V., Ding Y., Liu J. Advanced review on type II collagen and peptide: preparation, functional activities and food industry application. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023. 1–18. <https://doi.org/10.1080/10408398.2023.2236699/>
87. The science and Technology of Gelatin. Ed. Ward A. G., Courts A. New York: Academic press. 1977.
88. Alipal J., Pu'Ad N. M., Lee, T. C., Nayan N. H. M., Sahari N., Basri H., Idris M.I., Abdullah H. Z. A review of gelatin: Properties, sources, process, applications, and commercialisation. Materials Today: Proceedings, 2021.**42**:240–250. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.922>.
89. Rigueto C. V. T., Rosseto M., Alessandretti, I., de Oliveira R., Wohlmuth D. A. R., Menezes J. F., Loss R.A., Dettmer A., Pizzutti I. R. Gelatin films from wastes: A review of production, characterization, and application trends in food preservation and agriculture. Food Research International, 2022, **162**: 112114. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112114>.
90. Mushtaq F., Raza Z. A., Batool S. R., Zahid M., Onder O. C., Rafique A., Nazeer M. A. Preparation, properties, and applications of gelatin-based hydrogels (GHs) in the environmental, technological, and biomedical sectors. International

- journal of biological macromolecules, 2022, **218**: 601–633. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.168/>
91. Lu Y., Luo Q., Chu Y., Tao N., Deng S., Wang L., Li, L. Application of gelatin in food packaging: A review. *Polymers*, 2022, **14**, 3: 436. <https://doi.org/10.3390/polym14030436>.
92. Rigueto C. V. T., Nazari M. T., Massuda L. Á., Ostwald B. E. P., Piccin J. S., Dettmer A. Production and environmental applications of gelatin-based composite adsorbents for contaminants removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, **19**: 2465–2486. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01184-0>.
93. Kumar R., Liu D., Zhang L. Advances in protein materials. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2008, **2**, 1: 1–24. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2008.204>.
94. Thakur M. K., Thakur V. K., Gupta R. K., Pappu A. Synthesis and applications of biodegradable soy based graft copolymers: a review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **4**, 1: 1–17. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01327>.
95. Ma L., Yang Y., Yao J., Shao Z., Huang Y., Chen, X. Selective chemical modification of soy protein for a tough and applicable plant protein-based material. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, **3**, 26: 5241–5248. <https://doi.org/10.1039/C5TB00523J>.
96. Tian H., Guo G., Fu X., Yao Y., Yuan L., Xiang, A. Fabrication, properties and applications of soy-protein-based materials: A review. *International journal of biological macromolecules*, 2018, **120**: 475–490. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.110>.
97. Tansaz S., Boccaccini A. R. Biomedical applications of soy protein: A brief overview. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2016, **104**, 2: 553–569. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35569>.
98. Lamaming S. Z., Lamaming J., Rawi N. F. M., Hashim R., Kassim M. H. M., Hussin M. H., Hiziroglu S. Improvements and limitation of soy protein based adhesive: A review. *Polymer Engineering & Science*, 2021, **61**, 10: 2393–2405. <https://doi.org/10.1002/pen.25782>.

Received 19.12.2024