

Повышение прочности и водостойкости материалов на основе поливинилового спирта с помощью борной кислоты

Любовь Н. Студеникина	¹	lubov-churkina@ya.ru	 0000-0001-6613-4974
Светлана Ю. Домарева	¹	domarevasveta@gmail.com	 0000-0003-0524-8948
Юлия Е. Голенских	¹	yu.golenskih@ya.ru	 0000-0002-0151-3479
Анна В. Матвеева	¹	super-friks2016@ya.ru	 0000-0002-8410-8275
Александр А. Мельников	¹	melnikov.shura@inbox.ru	

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. Поливиниловый спирт (ПВС) – перспективный полимер для производства материалов с заданными свойствами, в первую очередь – водорастворимостью и биоразлагаемостью. Основная причина ограничения применения плёночных материалов на основе ПВС – отсутствие механизма регулирования скорости их растворения. Цель работы: оценка прочностных показателей и водостойкости пленок ПВС и композитов «ПВС:МЦ» при сшивке борной кислотой в зависимости от количества введенного в полимерную матрицу бора. Объектами исследования были 8 экспериментальных образцов: №1 – пленка немодифицированного ПВС марки KurarayPoval 3-83, пластифицированного глицерином, полученная методом полива из 5%-го раствора; №2-4 – пленки ПВС, модифицированного борной кислотой в различном количестве, полученные аналогично образцу №1; №5 – пластина композита ПВС:МЦ (50:50 мас.%), полученная жидкофазным совмещением немодифицированного борной кислотой ПВС и дисперсии микроцеллюлозы с последующим обезвоживанием на воздухе; №6-8 – пластины композита ПВС:МЦ (50:50 мас.%), полученные на основе модифицированного различным количеством борной кислоты ПВС, аналогично образцу №5. В результате проведенного исследования установлено, что модификация («сшивка») ПВС марки KurarayPoval 3-83 борной кислотой сопровождается повышением вязкости ПВС (что при обезвоживании проявляется в помутнении пленок), повышении прочностных показателей пропорционально количеству введенного в полимерную матрицу ПВС борат-иона, но при этом водостойкость модифицированных пленок ПВС повышается до определенного предела содержания бора (в частности, при введении 0.075 и 0.15 мл борной кислоты на 1 мл ПВС пленки не растворились в течении 1 недели экспозиции в воде при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, но при введении 0.30 мл борной кислоты на 1 мл ПВС пленка растворилась за 3 часа экспозиции, для сравнения – немодифицированный ПВС указанной марки растворяется в воде при н.у. за 10 минут).

Ключевые слова: поливиниловый спирт, борная кислота, водостойкость, прочность, сшивка, композит.

Increasing the strength and water resistance of materials based on poly-vinyl alcohol with boric acid

Lyubov N. Studenikina	¹	lubov-churkina@ya.ru	 0000-0001-6613-4974
Svetlana Yu. Domareva	¹	domarevasveta@gmail.com	 0000-0003-0524-8948
Yulia E. Golenskikh	¹	yu.golenskih@ya.ru	 0000-0002-0151-3479
Anna V. Matveeva	¹	super-friks2016@ya.ru	 0000-0002-8410-8275
Alexandr A. Melnikov	¹	melnikov.shura@inbox.ru	

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. Polyvinyl alcohol (PVA) is a promising polymer for the production of materials with desired properties, primarily water solubility and biodegradability. The main reason for limiting the use of film materials based on PVA is the lack of a mechanism for regulating the rate of their dissolution. Purpose of work: evaluation of the strength characteristics and water resistance of PVA films and PVA:MC composites when crosslinked with boric acid, depending on the amount of borate introduced into the polymer matrix. The objects of the study were 8 experimental samples: No. 1 – a film of unmodified PVA grade KurarayPoval 3-83, plasticized with glycerin, obtained by pouring from a 5% solution; No. 2-4 – PVA films modified with boric acid in various amounts, obtained similarly to sample No. 1; No. 5 – a plate of PVA:MC composite (50:50 wt.%), obtained by liquid-phase combination of PVA unmodified with boric acid and microcellulose dispersion, followed by dehydration in air; No. 6-8 – plates of the PVA:MC composite (50:50 wt.%), obtained on the basis of PVA modified with various amounts of boric acid, similarly to sample No. 5. As a result of the study, it was found that the modification ("crosslinking") of PVA grade KurarayPoval 3-83 with boric acid is accompanied by an increase in the viscosity of PVA (which manifests itself in the clouding of the films during dehydration), an increase in strength indicators in proportion to the amount of borate ion introduced into the PVA polymer matrix, but at the same time, the water resistance of the modified PVA films increases to a certain limit of the borate content (in particular, with the introduction of 0.075 and 0.15 ml of boric acid per 1 ml of PVA, the films did not dissolve within 1 week of exposure to water at $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, but with the introduction of 0.30 ml of boric acid per 1 ml of PVA, the film dissolved in 3 hours of exposure, for comparison, unmodified PVA of the specified brand dissolves in water at n.o. for 10 minutes).

Keywords: polyvinyl alcohol, boric acid, water resistance, strength, crosslinking, composite.

Для цитирования

Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю., Голенских Ю.Е., Матвеева А.В., Мельников А.А. Повышение прочности и водостойкости материалов на основе поливинилового спирта с помощью борной кислоты // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84. № 2. С. 249–255. doi:10.20914/2310-1202-2022-2-249-255

For citation

Studenikina L.N., Domareva S.Yu., Golenskikh Yu.E., Matveeva A.V., Melnikov A.A. Increasing the strength and water resistance of materials based on poly-vinyl alcohol with boric acid. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2022. vol. 84. no. 2. pp. 249–255. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2022-2-249-255

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

Поливиниловый спирт (ПВС) – перспективный полимер для производства материалов с заданными свойствами, в первую очередь – регулируемым водопоглощением / водорастворимостью и биоразлагаемостью, кроме того, ПВС стабилен в отношении масел, жиров и большинства органических растворителей, прозрачен, безопасен для человека и обладает высокими прочностными показателями (которые, однако, зависят от влажности).

Область применения водорастворимых пленок ПВС включает упаковки для самых различных товаров: в сельском хозяйстве – удобрений, ядохимикатов, упаковки корней саженцев и т. д.; в химической и косметической промышленности – разовую упаковку для шампуней, красителей, стиральных порошков, моющих и отбеливающих средств; в медицинских учреждениях – для упаковки предметов (одежды, постельного белья, инструментов), подлежащих стирке, дезинфекции или стерилизации; в пищевой промышленности – водорастворимые этикетки и стикеры, на которых указывают дату изготовления, условия и срок хранения продуктов, например, рыбы замороженной в ледяной глазури и др. [1].

Кроме водорастворимой индивидуальной упаковки в последнее время на рынке появились аналоги полиэтиленовых пакетов на основе ПВС (рисунок 1), которые можно утилизировать путем смыва в канализацию.



Рисунок 1. Водорастворимые пакеты на основе ПВС (производство Тайвань)

Figure 1. Water-soluble packages based on PVON (manufactured in Taiwan)

Однако, из-за высокой адгезионной способности ПВС, такие пакеты весьма чувствительны к повышенной влажности, что проявляется в «склеивке» пленки.

Основная причина ограничения применения водорастворимых плёночных материалов на основе ПВС – отсутствие механизма регулирования скорости их растворения [1]. ПВС выпускаются промышленностью различных марок, отличающихся молекулярной массой (ММ) и остаточным содержанием винилацетатных групп (ВА-групп), и как следствие – степенью гидролиза.

Поливиниловый спирт, содержащий до 5% ВА-групп, набухает в холодной и растворяется в нагретой до 90–100 °С воде, ПВС с 5–10% ВА-групп растворяется в воде при 65–85 °С (как следствие – ПВС с содержанием ВА-групп менее 10% не способен к гидролизу в естественных природных условиях). ПВС с 10–15% ВА-групп растворяется при нагревании и частично – при комнатной температуре, с 15–25% ВА-групп – при 20 °С (и соответственно может подвергаться гидролитической деструкции в условиях окружающей среды) [2].

Растворимость высокомолекулярных соединений связана с прочностью и температурной устойчивостью внутримолекулярных и межмолекулярных связей. ПВС является слаборазветвлённым полимером, поэтому одним из наиболее эффективных путей снижения растворимости является сшивка макромолекул ПВС в плёночном материале. При сшивании образуются поперечные химические связи между макромолекулами, приводящие к получению полимера пространственного строения. Одновременно реакции сшивания приводят к увеличению степени полимеризации ПВС [3].

Сшивку ПВС можно осуществить физически (воздействием температуры или излучения СВЧ) и химически (введением веществ – сшивающих агентов). В первом случае сшивка осуществляется путём взаимодействия функциональных групп или атомов у различных молекул, во втором – путём взаимодействия молекул полимера с низкомолекулярными соединениями, которые выполняют роль сшивающих мостиков [4].

Известно, что для придания нерастворимости ПВС в воде используются сополимеры акролеина, альдегиды, соединения кобальта, титана, бора, ванадия, циркония и хрома [5].

Авторами [1] показана возможность регулирования растворимости композиционных плёночных материалов на основе ПВС воздействием температуры, СВЧ излучения и введением сшивающих веществ (формальдегида, калия двухромовокислого и натрия тетраборнокислого). Отмечено, что применение первых двух методов ограничено временем обработки (тепловой или излучением СВЧ) и по эффективности влияния на время растворения несколько уступает использованию сшивающих веществ; увеличение времени тепловой обработки или обработке излучением СВЧ приводит также к потере прозрачности, вызванной, вероятно, частичной деструкцией ПВС; введение исследованных соединений позволяет в широких пределах регулировать время растворения плёночных материалов на основе ПВС, но в значительной степени зависит от времени хранения, что затрудняет прогнозирование свойств плёночных материалов во времени.

На рисунке 2 показан механизм реакции сшивания между полимерными цепями, содержащими гидроксильные функциональные группы, в присутствии борной кислоты в качестве сшивающего агента [6].

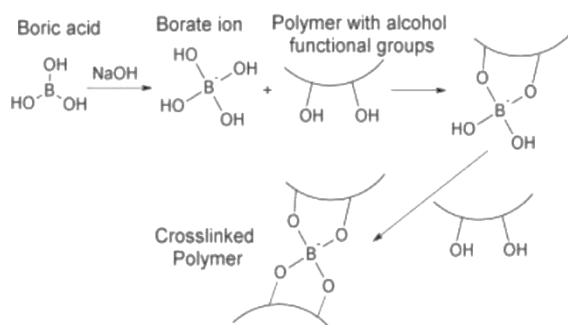


Рисунок 2. Механизм сшивания ПВС в присутствии борной кислоты [6]

Figure 2. Mechanism of crosslinking of a PVON in the presence of boric acid [6]

Борат обладает особой способностью связывать ПВС посредством реакции “ди-диол”. Известно [7], что борная кислота может образовывать сильное связующее взаимодействие между гидроксильными группами, трехвалентный атом В в борной кислоте имеет пустую орбиталь р, которая очень электрофильна по своей природе, что заставляет его быстро реагировать с различными нуклеофилами с образованием комплексов. Авторы [8] также установили, что в щелочных условиях борная кислота присутствует в виде борат-ионов, которые могут конденсироваться в полимерные цепи с цис-диольными группами.

Кроме того, при исследовании влияния бората на композиты состава «ПВС: целлюлоза» авторы [6] отмечают, что поскольку ПВС и целлюлозные волокна богаты гидроксильными группами, можно ожидать, что борная кислота соединит их и еще больше улучшит адгезию между полимерами.

Процессы сшивки ПВС борной кислотой также изучались в работах [9–13], авторами отмечено повышение прочностных показателей и снижение степени растворимости ПВС при введении борат-ионов в полимерную матрицу, в том числе в присутствии наполнителей.

В дополнение к общей сшивающей функции боратных добавок авторами [14] был обнаружен необычный пластифицирующий эффект. Так, было установлено, что регулируя pH от 4 до 11 во время получения сшитого боратом ПВС, можно изменить эффекты пластификации и сшивания. В щелочных условиях степень сшивки увеличивается; однако это увеличение постепенно снижается с увеличением содержания добавки бората, что влияет на морфологию

латексных частиц ПВС, а также на механические и термические свойства пленок ПВС/борат. Напротив, в кислых условиях пленки ПВС пластифицируются добавками бората; таким образом, их предел механической прочности, модули упругости и термическая стабильность снижаются, а коэффициент диффузии воды увеличивается.

В исследовании [15] также отмечено, что консистенцию высокоэластичных вязких систем на основе ПВС (гидрогелей) можно моделировать путем изменения молекулярной массы и концентрации ПВС и количества сшивающей добавки – буры (бората) в дополнение к варьированию уровнем pH и температурой процесса.

Цель работы: оценка прочностных показателей и водостойкости пленок ПВС и композитов «ПВС: МЦ» при сшивке борной кислотой в зависимости от количества введенного в полимерную матрицу бората.

Материалы и методы

Объектами исследования были 8 экспериментальных образцов: № 1 – пленка не модифицированного ПВС марки Kuraray Roval 3–83, пластифицированного глицерином, полученная методом полива из 5%-го раствора; № 2–4 – пленки ПВС, модифицированного борной кислотой в различном количестве, полученные аналогично образцу № 1; № 5 – пластина композита ПВС: МЦ (50:50 мас.%), полученная жидкофазным совмещением немодифицированного борной кислотой ПВС и дисперсии микроцеллюлозы с последующим обезвоживанием на воздухе; № 6–8 – пластины композита ПВС: МЦ (50:50 мас.%), полученные на основе модифицированного различным количеством борной кислоты ПВС, аналогично образцу № 5.

Методы исследования: прочностные показатели определяли по ГОСТ 11262–2017 (разрывная машина РМ-50 с программным обеспечением StretchTest), набухаемость при экспозиции в воде определяли по изменению толщины образцов, водорастворимость пленок оценивали визуально.

Процесс сшивки ПВС борной кислотой проводили следующим образом: 100 мл р-ра ПВС (5%) смешивали с 5 г глицерина и нагревали до 80 °С в стеклянном реакторе. Затем к раствору по каплям добавляли 12.5 мл (образец 2), 25 мл (образец 3), и 50 мл (образец 4) 3%-го раствора борной кислоты, pH смеси доводили до 10. Смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение 2 ч при поддержании температуры 80 °С. Полученный раствор отливали на подложки и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Как уже было отмечено, для придания водостойкости в условиях окружающей среды сшивке необходимо подвергать ПВС с содержанием ВА-групп более 10–15%, т. к. при меньшем содержании полимер итак не подвергается растворению в воде при нормальных условиях. Пленки немодифицированного ПВС выбранной марки KurarayPoval 3–83 способны растворяться в холодной воде ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 5–10 минут [16].

Микроцеллюлоза в качестве наполнителя ПВС выбрана исходя из ряда преимуществ перед другими полисахаридами, а именно – дешевизна, доступность, размер и форма частиц, химическая стойкость [17]. В работе использовали древесную МЦ, представляющую собой волокнистые частицы размером 5–50 мкм.

Результаты

На рисунке 3 показаны образцы пленок и композитных пластин модифицированного борной кислотой ПВС.

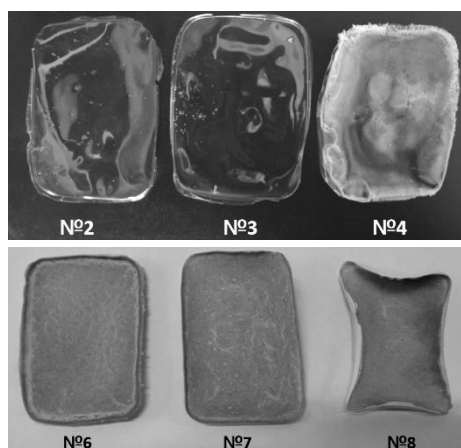


Рисунок 3. Экспериментальные образцы
Figure 3. Experimental samples

Для образцов с максимальным содержанием бората (№ 4 и № 8) наблюдается «помутнение» пленки и деформация пластины, что связано с высокой вязкостью сшитого ПВС и особенностями формирования молекулярных и надмолекулярных структур (которые в свою очередь зависят от плотности водородных связей молекул ПВС). Известно [18], что все специфические особенности ПВС с различной стереорегулярностью могут быть объяснены различной плотностью водородных связей, которая заметно повышается с увеличением содержания синдиотактических диад.

На рисунке 4 представлены диаграммы растяжения пленок сшитого ПВС – образцов № 2 и № 4. Видно, что с увеличением количества бората значительно возрастает прочность при разрыве пленки, при этом относительное удлинение образцов практически идентично.

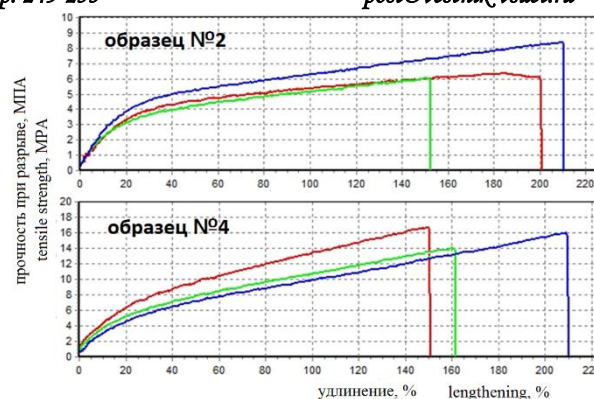


Рисунок 4. Диаграммы растяжения пленок сшитого борной кислотой ПВС

Figure 4. Stretching diagrams of boric acid Crosslinked PVOH films

Результаты оценки прочностных показателей исследуемых пленок представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Прочностные показатели пленок ПВС при модификации борной кислотой

Table 1.

Strength characteristics of PVOH films when modified with boric acid

Образец Sample	Модуль Юнга Young's Module	Прочность при разрыве, МПа Tensile strength, MPa	Относительное удлинение, % Relative elongation, %
1	0,019	6,2	318
2	0,036	6,9	189
3	0,048	11,7	240
4	0,088	15,5	176

Отмечено, что при повышении содержания бората в ПВС пропорционально повышается модуль Юнга пленки.

При наполнении ПВС микроцеллюлозой (50 мас.%) прочность при разрыве снижается в 3–4 раза (рисунок 5), при этом сохраняется тенденция повышения прочностных показателей при увеличении содержания бората в матрице ПВС.

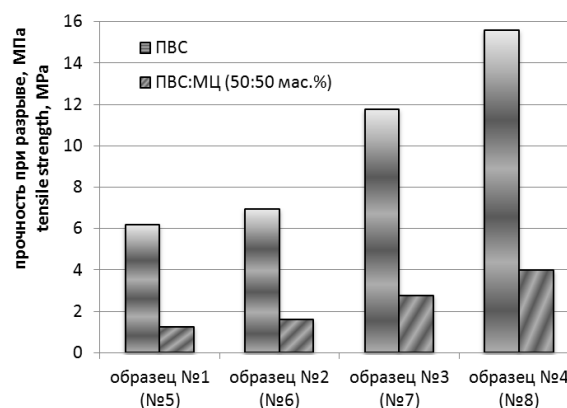


Рисунок 5. Прочность ПВС и композитов «ПВС: МЦ» в зависимости от содержания бората

Figure 5. Strength of PVOH and composites "PVH:MC" depending on the borate content

При экспозиции в воде ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) модифицированного борной кислотой ПВС наблюдали для образцов № 2 и № 3 набухание без растворения (время экспозиции 1 неделя, рисунок 6), что согласуется с известными данными о том, что сшитые гелеобразующие полимеры сохраняют способность набухать, но теряют способность растворяться [19].

Однако, образец № 4, модифицированный максимальным среди прочих количеством борной кислоты, подвергся растворению за 3 часа экспозиции в воде (для сравнения – немодифицированный ПВС растворился за 10 минут экспозиции, что отражено на графике (рисунок 6) обрывом кривой набухания). Очевидно, что эффект повышения водостойкости с помощью борной кислоты наблюдается до определенной концентрации бората в ПВС, после достижения которой полимер вновь приобретает способность растворяться в воде, что также отмечено в исследовании [14].

Известно, что «сшивки» ПВС может приводить не только к снижению его растворимости, но и к уменьшению диффузии ферментов в материал [20], что может ингибировать, например, скорость его биоразложения. Таким образом, научно-практической задачей является поиск оптимальных дозировок сшивающих добавок для обеспечения необходимой водостойкости материала при сохранении прочих заданных свойств.

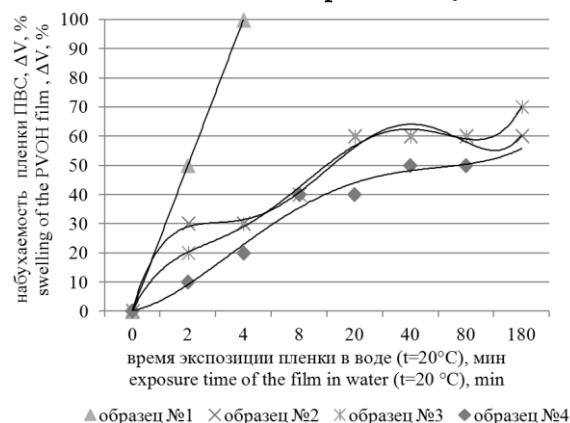


Рисунок 6. Набухаемость модифицированных борной кислотой пленок ПВС

Figure 6. Swelling of boric acid modified PVON films

В результате проведенного исследования установлено, что модификация («сшивка») ПВС марки Kuraray Poval 3–83 борной кислотой сопровождается повышением вязкости ПВС (что при обезвоживании проявляется в помутнении пленок), повышении прочностных показателей пропорционально количеству введенного в полимерную матрицу ПВС бората-иона (в частности, модуль Юнга увеличивается по отношению к не модифицированной пленке ПВС в 2; 2.5 и 4.5 раза при содержании бората 0.075, 0.15 и 0.30 мл на 1 мл ПВС соответственно), но при этом водостойкость модифицированных пленок ПВС повышается до определенного предела содержания бората.

Литература

- 1 Гетмадинова В.М., Сидоров Ю.Д., Поливанов М.А. Регулирование растворимости композиционных материалов на основе поливинилового спирта // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. № 6. С. 96–99.
- 2 Павленок А.В., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н. и др. Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала // Вестник Гомельского государственного технического университета им. ПО Сухого. 2018. №. 1 (72). С. 38–46.
- 3 Хабибуллина Л.Ф., Сидоров Ю.Д., Поливанов М.А., Василенко С.В. Свойства композиционных плёночных материалов на основе поливинилового спирта // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. №. 21. С. 109–113.
- 4 Ли Н.И., Сидоров Ю.Д., Маямсина В.О. Совершенствование физико-механических свойств слоев на основе полимер желатиновых композиций // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 18. С. 149–152.
- 5 Труфакина Л.М. Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2014. Т. 325. №. 3. С. 92–97.
- 6 Awada H., Montplaisir D., Daneault C. Cellulose PVOH composites // BioResources. 2014. V. 9. № 2. P. 3439–3448.
- 7 Rietjens M., Steenbergen P.A. Crosslinking mechanism of boric acid with diols revisited // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. 6. P.1162–1174. doi:10.1002/ejic.200400674
- 8 Cui Y., Pelton R., Cosgrove T., Richardson R. et al. Not all anionic polyelectrolytes complex with DTAB // Langmuir. 2009. V. 25. № 24. P. 13712–13717. doi:10.1021/la900563y
- 9 Sun L., Wang J., Liang J. et al. Boric Acid Cross-linked 3D Polyvinyl Alcohol Gel Beads by NaOH-Titration Method as a Suitable Biomass Immobilization Matrix // J Polym Environ. 2020. V. 28. P. 532–541. doi:10.1007/s10924-019-01610-z
- 10 Lum Y.-H., Shaaban A., Mohamad N., Dimin F. et al. Boric acid modified starch polyvinyl alcohol matrix for slow release fertilizer // e-Polymers. 2016. V. 2. doi:10.1515/epoly-2015-0259
- 11 Marin L., Ailincai D., Paslaru E. Monodisperse PDLC composites generated by use of polyvinyl alcohol boric acid as matrix // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 38397–38404. doi:10.1039/C4RA06426G
- 12 Al-Emam E., Soenen H., Caen J. et al. Characterization of polyvinyl alcohol-borax/agarose (PVA-B/AG) double network hydrogel utilized for the cleaning of works of art // HeritSci. 2020. V. 8. P. 106. doi:10.1186/s40494-020-00447-3

- 13 Yin Y., Li J., Liu Y., Li Z. Starch crosslinked with polyvinyl alcohol by boric acid // *Inc. J ApplPolymSci*. 2005. V. 96. P. 1394–1397. doi:10.1002/app.21569
- 14 Geng S., Shah F.U., Liu P., Antzutkin O.N. et al. Plasticizing and crosslinking effects of borate additives on the structure and properties of poly(vinyl acetate) // *RSC Adv*. 2017. № 7. P. 7483–7491. doi:10.1039/C6RA28574K
- 15 Carretti E., Bonini M., Dei L., Berrie B.H. et al. New frontiers in materials science for art conservation: responsive gels and beyond // *AccChemRes*. 2010. V. 43. № 6. P. 751–760.
- 16 Студеникина Л.Н. Корчагин В.И., Иушин В.О., Мельников А.А. Влияние природы наполнителя на свойства композита «поливиниловый спирт: полисахарид» // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 1. С. 111–118.
- 17 Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю., Голенских Ю.Е., Матвеева А.В. Особенности высоконаполненных композитов на основе различных марок поливинилового спирта // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2021. Т. 83. № 1 (87). С. 316–322
- 18 Студеникина Л.Н. Перспективы разработки биоразлагаемого композита на основе поливинилового спирта и микроцеллюлозы // *Модели и технологии природообустройства (региональный аспект)*. 2019. №. 2. С. 31-35.
- 19 Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Токмачёв М.Г. Сорбция веществ полимерными сорбентами на основе сшитого полистирола // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 3. С. 368–376.
- 20 Иванцов М.И., Чудакова М.В., Куликова М.В. Синтез композитных материалов на основе поливинилового спирта // *Сборник тезисов докладов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии*. 2018. С. 571-572.

References

- 1 Getmadinova V.M., Sidorov Yu.D., Polivanov M.A. Regulation of the solubility of composite materials based on polyvinyl alcohol. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2016. vol. 19. no. 6. pp. 96–99. (in Russian).
- 2 Pavlenok A.V., Davydova O.V., Drobyshevskaya N.E., Podnezhny E.N. Obtaining and properties of biodegradable composite materials based on polyvinyl alcohol and starch. *Bulletin of the Gomel State Technical University. PO Sukhoi*. 2018. no. 1 (72). pp. 38-46. (in Russian).
- 3 Khabibullina L.F., Sidorov Yu.D., Polivanov M.A., Vasilenko S.V. Properties of composite film materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2016. vol. 19. no. 21. pp. 109-113. (in Russian).
- 4 Li N.I., Sidorov Yu.D., Mayamsina V.O. Improving the physical and mechanical properties of layers based on polymer gelatin compositions. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2013. vol. 16. no. 18. pp. 149–152. (in Russian).
- 5 Trufakina L.M. Properties of polymer composites based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*. 2014. vol. 325. no. 3. pp. 92-97. (in Russian).
- 6 Awada H., Montplaisir D., Daneault C. Cellulose PVOH composites. *BioResources*. 2014. vol. 9. no. 2. pp. 3439–3448.
- 7 Rietjens M., Steenbergen P.A. Crosslinking mechanism of boric acid with diols revisited. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2005. 6. pp.1162–1174. doi:10.1002/ejic.200400674
- 8 Cui Y., Pelton R., Cosgrove T., Richardson R. et al. Not all anionic polyelectrolytes complex with DTAB. *Langmuir*. 2009. vol. 25. no. 24. pp. 13712–13717. doi:10.1021/la900563y
- 9 Sun L., Wang J., Liang J. et al. Boric Acid Cross-linked 3D Polyvinyl Alcohol Gel Beads by NaOH-Titration Method as a Suitable Biomass Immobilization Matrix. *J Polym Environ*. 2020. vol. 28. pp. 532–541. doi:10.1007/s10924-019-01610-z
- 10 Lum Y.-H., Shaaban A., Mohamad N., Dimin F. et al. Boric acid modified starch polyvinyl alcohol matrix for slow release fertilizer. *e-Polymers*. 2016. vol. 2. doi:10.1515/epoly.2015-0259
- 11 Marin L., Ailincăi D., Paslaru E. Monodisperse PDLC composites generated by use of polyvinyl alcohol boric acid as matrix. *RSC Adv*. 2014. vol. 4. pp. 38397–38404. doi:10.1039/C4RA06426G
- 12 Al-Emam E., Soenen H., Caen J. et al. Characterization of polyvinyl alcohol-borax/agarose (PVA-B/AG) double network hydrogel utilized for the cleaning of works of art. *HeritSci*. 2020. vol. 8. pp. 106. doi:10.1186/s40494-020-00447-3
- 13 Yin Y., Li J., Liu Y., Li Z. Starch crosslinked with polyvinyl alcohol by boric acid. *Inc. J ApplPolymSci*. 2005. vol. 96. pp. 1394–1397. doi:10.1002/app.21569
- 14 Geng S., Shah F.U., Liu P., Antzutkin O.N. et al. Plasticizing and crosslinking effects of borate additives on the structure and properties of poly(vinyl acetate). *RSC Adv*. 2017. no. 7. pp. 7483–7491. doi:10.1039/C6RA28574K
- 15 Carretti E., Bonini M., Dei L., Berrie B.H. et al. New frontiers in materials science for art conservation: responsive gels and beyond. *AccChemRes*. 2010. vol. 43. no. 6. pp. 751–760.
- 16 Studenikina L.N. Korchagin V.I., Iushin V.O., Melnikov A.A. Influence of the nature of the filler on the properties of the composite "polyvinyl alcohol: polysaccharide". *Sorption and chromatographic processes*. 2021. vol. 21. no. 1. pp. 111–118. (in Russian).
- 17 Studenikina L.N., Domareva S.Yu., Golenskikh Yu.E., Matveeva A.V. Features of highly filled composites based on various grades of polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2021. vol. 83. no. 1 (87). pp. 316–322. (in Russian).
- 18 Studenikina L.N. Prospects for the development of a biodegradable composite based on polyvinyl alcohol and microcellulose. *Models and technologies of environmental management (regional aspect)*. 2019. no. 2. pp. 31-35. (in Russian).
- 19 Ferafontov N.B., Gagarin A.N., Tokmachev M.G. Sorption of substances by polymeric sorbents based on cross-linked polystyrene. *Sorption and chromatographic processes*. 2016. vol. 16. no. 3. pp. 368–376. (in Russian).
- 20 Ivantsov M.I., Chudakova M.V., Kulikova M.V. Synthesis of composite materials based on polyvinyl alcohol. *Collection of abstracts of the XII International Conference of Young Scientists on Petrochemistry*. 2018. pp. 571-572. (in Russian).

Сведения об авторах

Любовь Н. Студеникина к.т.н., доцент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, lovov-churkina@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-6613-4974>

Светлана Ю. Домарева студент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, domarevasveta@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0524-8948>

Юлия Е. Голенских студент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, yu.golenskih@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-0151-3479>

Анна В. Матвеева студент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, super-friks2016@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8410-8275>

Александр А. Мельников студент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, melnikov.shura@inbox.ru

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Lyubov N. Studenikina Cand. Sci. (Engin.), associate professor, industrial ecology, chemical and petrochemical production equipment department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, lovov-churkina@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-6613-4974>

Svetlana Yu. Domareva student, industrial ecology, chemical and petrochemical production equipment department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, domarevasveta@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0524-8948>

Yulia E. Golenskikh student, industrial ecology, chemical and petrochemical production equipment department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, yu.golenskih@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-0151-3479>

Anna V. Matveeva student, industrial ecology, chemical and petrochemical production equipment department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, super-friks2016@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8410-8275>

Alexandr A. Melnikov student, industrial ecology, chemical and petrochemical production equipment department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, melnikov.shura@inbox.ru

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 09/03/2022	После редакции 01/04/2022	Принята в печать 22/04/2022
Received 09/03/2022	Accepted in revised 01/04/2022	Accepted 22/04/2022