Вестник ВГУИТ/ Proceedings of VSUET ISSN 2226-910X E-ISSN 2310-1202
DOI: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2022-4-192-199 Оригинальная статья/Research article
УДК 678 Open Access Available online at vestnik-vsuet.ru

Модификация поливинилового спирта с помощью озонированного окисления в водном растворе

Любовь Н. Студеникина [1] lubov-churkina@ya.ru 0000-0001-6613-4974
Артем В. Протасов [1] pav-vgta86@mail.ru 0000-0003-0196-7734
Данил А. Борзенков [1] danilborzenkov1@ya.ru
Александр А. Мельников [1] melnikov.shura@inbox.ru 0000-0003-3763-7120
Светлана Ю. Домарева [1] domarevasveta@gmail.com 0000-0003-0524-8948

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

Аннотация. В настоящее время актуальна задача получения олигомеров поливинилового спирта (ПВС) для создания функциональных материалов нового поколения с заданными свойствами. Одним из методов модификации ПВС является озонолиз, имеющий ряд преимуществ перед другими способами окислительной деструкции полимеров. Цель работы – оценка структурных изменений и физико-механических характеристик пленочных образцов ПВС, подвергнутого модификации озонированным окислением. Для проведения процесса окисления готовили 5% водный раствор ПВС марки 1799. Озон-кислородную смесь получали с помощью озонатора известной конструкции. Окисление ПВС проводили в стеклянной термостатируемой колбе при 70°С, продувая озон-кислородную смесь через водный раствор ПВС в течение 40 минут. Отбор проб осуществлялся через 10, 20 и 40 минут окисления. Пленки получали методом полива с последующей сушкой на воздухе, после чего подвергали их ИК-спектрометрическому анализу и определяли прочностные показатели. В результате исследования установлено, что модификация ПВС марки 1799 озонированным окислением в водной среде сопровождается следующим изменением ИК-спектрограмм: в области 1400 - 1600 см-1 наблюдается для окисленного озоном ПВС резкое снижение интенсивности пика, соответствующего гидроксильным группам, образующим водородные связи, в области 1650 – 1700 см-1 отмечена закономерность снижения интенсивности пика с повышением времени окисления ПВС озоном, что свидетельствует о снижении ММ полимера в результате окислительной деструкции, в области 3400 – 3600 см-1 отмечено изменение характера спектрограммы, что также говорит об изменение структуры водородных связей в окисленном ПВС; физико-механические свойства пленочных образцов подвергнутого 40-минутному озонированному окислению ПВС изменяются в сторону снижения как прочности, так и удлинения при разрыве в среднем в 4 раза, модуль Юнга снижается более чем в 3 раза, а диаграмма растяжения меняет характер в зоне высокоэластической деформации (в 1.5-2 раза снижается интенсивность роста напряжения по мере удлинения пленки при растяжении) и зоне разрушения (диаграмма приобретает ступенчатый характер без резкого обрыва), что связано со снижением молекулярной массы ПВС, приобретением новых функциональных групп, изменением стереорегулярности гидроксильных групп основных полимерных цепей, повышением аморфности и изменением времени их релаксации.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, озон, окисление, ИК-спектрометрия, диаграммы прочности.

Modification of polyvinyl alcohol by ozonated oxidation in an aqueous solution

Lubov N. Studenikina [1] lubov-churkina@ya.ru 0000-0001-6613-4974
Artem V. Protasov [1] pav-vgta86@mail.ru 0000-0003-0196-7734
Danil A. Borzenkov [1] danilborzenkov1@ya.ru
Alexandr A. Melnikov [1] melnikov.shura@inbox.ru 0000-0003-3763-7120
Svetlana Y. Domareva [1] domarevasveta@gmail.com 0000-0003-0524-8948

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

Abstract. Currently, the task of obtaining polyvinyl alcohol oligomers (PVA) is urgent to create functional materials of a new generation with specified properties. One of the methods of modification of PVS is ozonolysis, which has a number of advantages over other methods of oxidative degradation of polymers. The aim of the work is to evaluate the structural changes and physico–mechanical characteristics of film samples of PVS modified by ozonated oxidation. To carry out the oxidation process, a 5% aqueous solution of PVA brand 1799 was prepared. The ozone-oxygen mixture was obtained using an ozonizer of a known design. The oxidation of PVS was carried out in a glass thermostatically controlled flask at 70 ° C, blowing an ozone-oxygen mixture through an aqueous solution of PVS for 40 minutes. Sampling was carried out after 10, 20 and 40 minutes of oxidation. The films were obtained by irrigation followed by air drying, after which they were subjected to IR spectrometric analysis and strength indicators were determined. As a result of the study, it was found that the modification of PVA brand 1799 by ozonated oxidation in an aqueous medium is accompanied by the following change in IR spectrograms: in the region of 1400 - 1600 cm-1, a sharp decrease in the intensity of the peak corresponding to hydroxyl groups forming hydrogen bonds is observed for ozone-oxidized PVA, in the region of 1650 – 1700 cm-1, a pattern of decrease in intensity is noted the peak with an increase in the oxidation time of PVA with ozone, which indicates a decrease

Для цитирования
Студеникина Л.Н., Протасов А.В., Борзенков Д.А., Мельников А.А., Домарева С.Ю. Модификация поливинилового спирта с помощью озонированного окисления в водном растворе // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84. № 4. С. 192–199. doi:10.20914/2310-1202-2022-4-192-199

For citation
Studenikina L.N., Protasov A.V., Borzenkov D.A., Melnikov A.A., Domareva S.Y. Modification of polyvinyl alcohol by ozonated oxidation in an aqueous solution. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2022. vol. 84. no. 4. pp. 192–199. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2022-4-192-199

© 2022, Студеникина Л.Н. и др. / Studenikina L.N. et al.
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

in the MM of the polymer as a result of oxidative degradation, in the region of 3400 – 3600 cm-1 marked a change in the nature of the spectrogram, which also indicates a change in the structure of hydrogen bonds in oxidized PVS; the physico-mechanical properties of film samples subjected to 40-minute ozonated oxidation of PVS change towards a decrease in both strength and elongation at break by an average of 4 times, the Young's modulus decreases by more than 3 times, and the stretching diagram changes character in the zone of highly elastic deformation (the intensity of stress growth decreases by 1.5-2 times as the film elongates during stretching) and the fracture zone (the diagram acquires a stepwise character without a sharp break), which is associated with a decrease in the molecular weight of the PVS, the acquisition of new functional groups, a change in the stereoregularity of the hydroxyl groups of the main polymer chains, an increase in amorphousness and a change in their relaxation time.

Keywords: polyvinyl alcohol, ozone, oxidation, IR spectrometry, strength diagrams.

Введение

В настоящее время особый интерес представляет модификация нетоксичного и водорастворимого полимера – поливинилового спирта (ПВС), что обусловлено необходимостью создания функциональных материалов нового поколения (например, матриц для изготовления лекарств пролонгированного действия, упаковок с регулируемыми сроками деструкции и т. д.) [1].

ПВС могут содержать различное количество винилацентатных групп (ВА-групп), что существенно влияет на комплекс свойств полимера: водостойкость, физико-механические свойства, адгезию, биоразлагаемость и проч. ПВС с высоким содержанием ВА-групп достаточно быстро разлагаются в холодной воде и способны подвергаться биоразложению в естественных условиях окружающей среды. ПВС с низким содержанием ВА-групп достаточно длительное время не разлагаются в естественных условиях окружающей среды, при этом являются прочными и относительно водостойкими материалами [2]

Для создания материалов на основе ПВС с заданными свойствами (определённой скоростью биодеструкции, временем водорастворения при заданной температуре среды, физико-механическими свойствами и т. д.) необходима химическая модификация полимера [3].

Наиболее распространенными методами модификации ПВС являются:

– сшивка [4, 5], сопровождается повышением водостойкости и прочности;

– деструкция [6, 7], позволяет повысить адгезионные свойства, растворимость;

– компаудирование и сополимеризация [8, 9], обеспечивает снижение стоимости продукта и приобретение комплекса новых свойств, и некоторые другие.

В настоящее время актуальна задача получения олигомеров (низкомолекулярных полимеров) из поливинилового спирта. При использовании известных окислителей (перманганата калия, бихромата калия, бромата калия, персульфата калия) образующиеся продукты реакции необходимо дополнительно очищать от остатков окисляющего агента, что повышает себестоимость олигомеров. Метод озонированного окисления ПВС лишен этих недостатков и позволяет получать экологически чистые олигомеры, пригодные для последующего использования без дополнительной очистки [10]

Механизмы реакций озона с кислородсодержащими соединениями в органических растворителях, соответствующие кинетические и некоторые термодинамические параметры подробно описаны в работах [11–13]. Выявлены зависимости кинетики и механизма реакций озонирования от структуры соединений, среды и условий реакции. Указаны и обсуждены различные возможные области применения озонолиза. Все эти реакции имеют практическое значение для защиты окружающей среды. Окисление озоном открываем возможность трансформировать озониды в различные кислородсодержащие соединения.

Механизм взаимодействия ПВС и озона исследовался отечественными и зарубежными учеными. Установлено, что окисление поливинилового спирта под действием озон-кислородной смеси в водной среде протекает по радикальному механизму и сопровождается окислительной деструкцией макромолекул полимера и окислительной функционализацией образующихся олигомеров [14].

В работе [10] изучена кинетика окисления поливинилового спирта (ПВС) под действием озон-кислородной смеси в водной среде, установлено, что в процессе окисления карбоксильные группы накапливаются по закону: $[-COOH] = b \times t^2$, где b – эффективный параметр, характеризующий динамику накопления – COOH-групп; t – время.

Известны [15] экспериментальные результаты по кинетике накопления групп COOH и кинетике деструктивных превращений в процессах озонированного окисления ПВС в водных растворах. Они открывают возможности для управления окислительным процессом с целью получения окисленных полимерных фракций с определенными молекулярными массами. Эти фракции авторами рассматриваются в качестве потенциальных субстратов для препаратов длительного действия.

Экспериментальные результаты [16] говорят о сложном многостадийном механизме окисления поливинилового спирта озоном. Сопоставление кинетических кривых накопления карбоксильных групп, поглощения озона в газовой фазе, и изменения кинематической вязкости растворов в процессе окисления ПВС показало, что кислые продукты реакции в первые 40 минут образуются в незначительном количестве, в то время как озон поглощается интенсивно, и, наоборот, в дальнейшем озон поглощается мало, а кислоты начинают интенсивно накапливаться. Очевидно, что озон инициирует процессы окислительной деструкции ПВС и дальнейшего окисления низкомолекулярных полимеров.

В исследовании [17] установлено, что озон реагирует с водным раствором поливинилового спирта (ПВС), образуя гидротриоксидные группы в цепи ПВС. Такие группы относительно стабильны и могут быть обнаружены в водном растворе даже через неделю после их синтеза. Термическая обработка озонированного раствора ПВС при 70 °С приводит к медленному разложению гидротриоксидов с последующим дальнейшим окислением ПВС.

Известно, что поливиниловый спирт образует с озоном прочный комплекс водородных связей. Авторами [18] показано, что ПВС разлагается при воздействии озона с обширным разрывом цепи, а конечный продукт представляет собой ПВС-олигомер с многочисленными кетоновыми группами вдоль основной олигомерной цепи и с карбоксильными концевыми группами. Расщепление цепи основано на окислении озоном спиртовых групп ПВС с образованием кетоновых групп, которые, в свою очередь, являются источником кето–енольной таутомерии, которая приводит к случайному расщеплению цепи при дальнейшей атаке О3. Вискозиметрические измерения в данном исследовании показывают, что основное снижение вязкости ПВС достигается при достижении номинального стехиометрического соотношения О3/ПВС < 0,05, что означает одну молекулу озона на каждые> 20 мономерных единиц ПВС.

Таким образом, озонированное окисление представляет научно-практический интерес как метод модификации ПВС, однако в литературе отсутствуют данные о влиянии озонолиза на физико-механические свойства модифицированного ПВС, что требует проведения исследований.

Цель работы – оценка структурных изменений и физико-механических характеристик пленочных образцов поливинилового спирта, подвергнутого модификации озонированным окислением.

Материалы и методы

Использовали ПВС марки 1799 со степенью гидролиза 99.0% (данные предприятия-производителя). Пленки исходного и модифицированного озонолизом ПВС готовили методом полива. Высушенные пленки отделяли от подложки, фиксировали в держателе образцов для ИК спектроскопии, после чего регистрировали их ИК спектры на ИК Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» с программным комплексом «СпектраЛЮМ» в интервале 600–4000 см$^{-1}$. Для оценки прочностных показателей из пленок вырезали лопатки и подвергали испытанию в разрывной машине РМ-50 с программным обеспечением StretchTest по ГОСТ 11262–2017.

Для проведения процесса озонированного окисления готовили 5% водный раствор выбранной марки ПВС. Озон-кислородную смесь получали с помощью озонатора известной конструкции. Установка по озонолизу ПВС в водном растворе показана на рисунке 1. Окисление поливинилового спирта проводили в стеклянной термостатируемой колбе при 70 °С, продувая озон-кислородную смесь через водный раствор ПВС в течение 40 минут. Отбор проб осуществлялся через 10, 20 и 40 минут окисления.

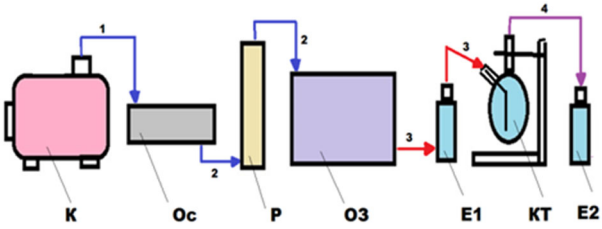


Рисунок 1. Схема установки для озонированного окисления ПВС: К – компрессор, Ос – осушитель, Р – ротаметр, ОЗ – озонатор, Е1, Е2 – емкости поглотительных растворов для количественного анализа озона, КТ – колба термостатируемая; 1 – воздух атмосферный влажный, 2 – воздух осушенный, 3 – озоно-кислородная смесь, 4 – отработанная озоно-кислородная смесь

Figure 1. Scheme of the installation for ozonated oxidation of PVS

Из исходного и подвергнутого озонолизу растворов ПВС готовили пленки толщиной 80–100 мкм методом полива на полиэтиленовые подложки с последующей сушкой при 20–25 °С в течение 1–2 сут. Следует отметить, что в процессе озонирования наблюдали выделение пузырьков газа из раствора ПВС, что согласуется с известными данными об образовании газов и кислот из промежуточного продукта

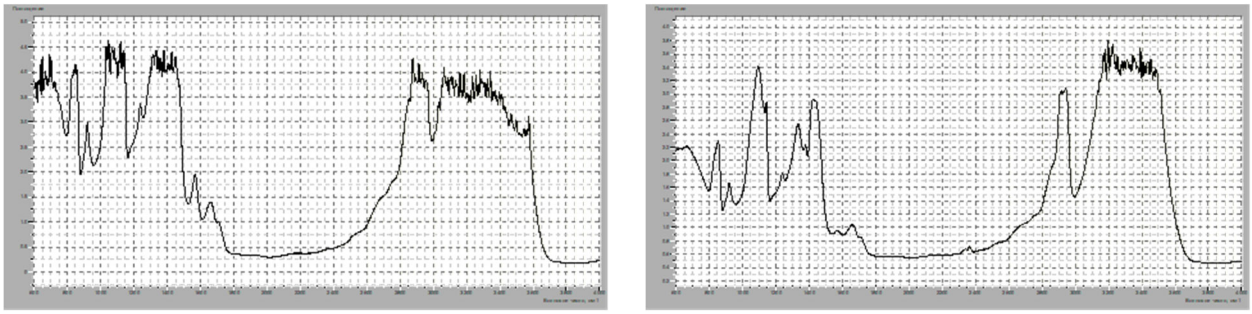
окисления ПВС, который накапливается с постоянной скоростью и расходуется по закону реакции первого порядка [10]. Для устранения возможных дефектов пленок, связанных в наличием пузырьков газов в растворе ПВС, перед отливом пленок раствор тщательно перемешивали для максимального устранения газовых продуктов реакции.

Результаты и обсуждение

ИК-спектры пленок исходного и модифицированного озонированным окислением в водной среде ПВС показана на рисунках 2 и 3.

В спектрах пленок ПВС, подвергнутых озонированному окислению (рисунок 2, 3), обнаружены изменения в областях 1300–1600 см$^{-1}$, а также отклонение интенсивности пиков для образца с максимальным временем окисления 40 мин (при сопоставимых толщинах пленок).

Известно, что частота 1,60 мк в ПВС характерна для гидроксильных групп, образующих водородные связи, а частота 1,42 мк характерна для свободных гидроксильных групп [19], здесь же автор отмечает, что при нагревании оброазцов ПВС интенсивность полосы 1,60 мк постепенно уменьшается, а полосы 1,49 мк возрастает. Аналогичный факт обнаружен в исследуемых образцах, что очевидно связано с переконформацией макромолекул ПВС, изменением их молекулярной массы (деструкцией), стереорегулярности и степени кристалличности.



(a) (b)

Рисунок 2. ИК-спектры пленок ПВС: (a) немодифицированного, (b) после 40-минутного озонированного окисления в водной среде

Figure 2. IR spectra of PVS films: (a) unmodified,)b) after 40-minute ozonated oxidation in an aqueous medium

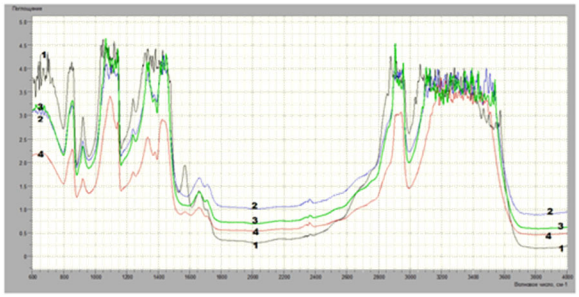


Рисунок 3. Сравнительная характеристика ИК-спектров ПВС от времени озонированного окисления: 1) без окисления, 2) 10-мин., 3) 20-мин., 3) 40-мин

Figure 3. Comparative characteristics of IR spectra of PVS from the time of ozonated oxidation: 1) without oxidation, 2) 10-min., 3) 20-min., 3) 40-min

В работе [20] отмечено, что в случае использования ПВС с различной молекулярной массой (ММ) можно наблюдать возрастание пиков с волновым числом 1706 и 1621 см$^{-1}$ в соответствии с возрастанием молекулярной массы. Для исследуемых образцов также отмечена закономерность снижения интенсивности пика в данной области спектра с повышением времени окисления ПВС озоном, что очевидно свидетельствует о снижении ММ полимера в результате окислительной деструкции.

Авторами [21] также установлено, что для определения степени кристалличности ПВС по его ИК-спектрам возможно использовать отношение интенсивностей полос при 1144 и 1094 см$^{-1}$.

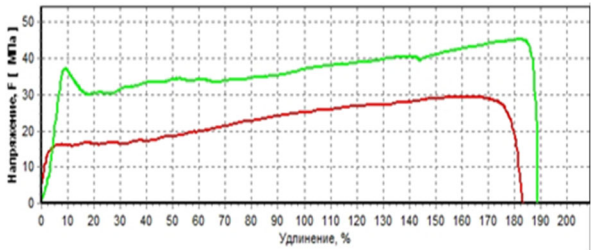
Наибольшей чувствительностью к структуре водородных связей в ПВС обладают полосы валентных колебаний гидроксильных групп (-OH), которые в случае спиртов лежат в диапазоне 3100–3700 см$^{-1}$. На спектрограммах исследуемых образцов отмечено изменение характера кривой в области 3400–3600 см$^{-1}$, что также говорит об изменение структуры водородных связей.

Диаграммы растяжения пленок исходного и модифицированного 20-ти и 40-минутным озонированным окислением ПВС показаны на рисунке 4 (для наглядности представлены результаты тестирования двух из пяти лопаток пленочных образцов, подтверждающие одинаковый характер протекающих процессов в областях линейной и упругой деформации и зоне разрушения полимера).

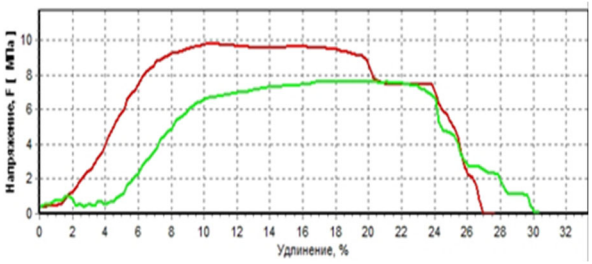
Численные значения показателей прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве, а также рассчитанные значения модуля Юнга (для областей линейной деформации) сведены в таблицу 1.

Деформационно-прочностные свойства полимеров зависят от многих параметров: температуры, молекулярной массы и разветвленности макромолекул, наличия поперечных сшивок и гибких звеньев в сополимерах, скорости деформации, давления, степени кристалличности, содержания пластификаторов, наполнителей и т. д. Пластичность и прочность полимеров резко изменяет молекулярная ориентация. На ход диаграммы растяжения оказывает влияние физическое и фазовое состояние полимера, его структура и релаксационный характер деформации, наиболее ярко проявляющийся в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях [19].

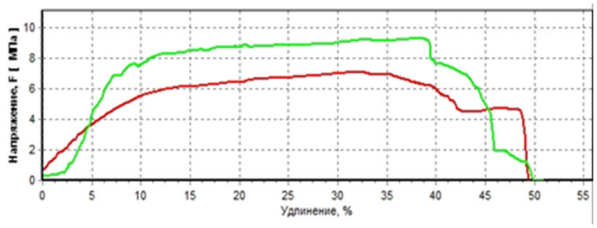
В сшитых химическими связями полимерах на сетку этих связей накладывается флуктуационная сетка физических связей, характеризующаяся существенно меньшей энергией. В первый момент деформирования, внутреннее сопротивление системы определяется общим числом связей (химических и физических) и напряжение резко возрастает. Деформация имеет преимущественно упругий характер (на рис. 4 отмечены области упругих деформаций для всех исследуемых пленок, но модули Юнга окисленного ПВС снижаются более чем в 3 раза, таблица 1).



(a)



(b)



(c)

Рисунок 4. Диаграммы растяжения пленок ПВС: (a) немодифицированного, (b) модифицированного озонолизом в течении 20 мин, в) модифицированного озонолизом в течении 40 мин

Figure 4. Stretching diagrams of PVS films: (a) unmodified, (b) modified by ozonated oxidation for 20 min, c) modified by ozonated oxidation for 40 minutes

Таблица 1.

Влияние времени озонированного окисления в водной среде на прочностные показатели пленок ПВС

Table 1.

Influence of the ozonated oxidation time in an aqueous medium on the strength characteristics of PVS films

Показатель Indicator	Значения для образцов, подвергнутых озонированному окислению в течение, мин Values for samples subjected to ozonated oxidation during, min		
	0 (контроль)	20	40
Прочность при разрыве, МПА Tensile strenght, MPA	37	9	8
Удлинение при разрыве, % Elongation at break, %	187	28	50
Модуль Юнга Young's modulus	3	1	0.7

По мере дальнейшего деформирования узлы флуктуационной сетки распадаются (поскольку напряжение в системе соизмеримо с энергией физических связей), при этом макромолекулы легко меняют конформацию,

ориентируюсь в направлении действия силы, и напряжение изменяется незначительно. Но ориентация, в свою очередь, приводит к росту числа узлов, образующихся между ориентированными макромолекулами и, следовательно, к росту напряжения, темп которого зависит от плотности физических сшивок, образующихся в условиях ориентации.

Для немодифицированного ПВС (рис. 4а) видно, что напряжение возрастает в 1.5–2 раза на участке высокоэластической деформации, в отличии от окисленного ПВС, для которого отмечено повышение напряжения в данной области 1.0–1.1 раза. Повышение полярности и молекулярной массы (ММ) полимера обусловливает большие значения напряжения при той же степени деформации вследствие большей плотности физических узлов. Соответственно, при снижении полярности и ММ в результате озонированного окисления ПВС происходит снижение степени его кристалличности и прочности.

Отмечены существенные различия характера диаграммы напряжения в зоне разрушения полимера для немодифицированного и окисленного ПВС, для первого наблюдается резкий обрыв кривой (классическое поведение кристаллических полимеров), для второго случая – ступенчатый переход, что можно связать с повышением аморфности и изменением времени релаксации полимерных цепей.

Заключение

В результате исследования установлено, что модификация ПВС марки 1799 озонированным окислением в водной среде сопровождается следующим изменением ИК-спектрограмм: в области 1400–1600 см-1 наблюдается для окисленного озоном ПВС резкое снижение интенсивности пика, соответствующего гидроксильным группам, образующим водородные связи, в области 1650–1700 см-1 отмечена закономерность снижения интенсивности пика с повышением времени окисления ПВС озоном, что свидетельствует о снижении ММ полимера в результате окислительной деструкции, в области 3400 – 3600 см-1 отмечено изменение характера спектрограммы, что также говорит об изменение структуры водородных связей в окисленном ПВС; физико-механические свойства пленочных образцов подвергнутого 40-минутному озонированному окислению ПВС изменяются в сторону снижения как прочности, так и удлинения при разрыве в среднем в 4 раза, модуль Юнга снижается более чем в 3 раза, а диаграмма растяжения меняет характер в зоне высокоэластической деформации (в 1.5–2 раза снижается интенсивность роста напряжения по мере удлинения пленки при растяжении) и зоне разрушения (диаграмма приобретает ступенчатый характер без резкого обрыва), что связано со снижением молекулярной массы ПВС, приобретением новых функциональных групп, изменением стереорегулярности гидроксильных групп основных полимерных цепей, повышением аморфности и изменением времени их релаксации.

Литература

1 В.М. Гематдинова, Ю.Д. Сидоров, М.А. Поливанов, С.В. Василенко. Регулирование растворимости композиционных материалов на основе поливинилового спирта. Вестник технологического университета. 2016. Т.19. № 6. С. 96–99.

2 Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю., Репин П.С., Зуева Н.В., Матвеева А.В., Мельников А.А Особенности гидролитической и ферментативной деструкции материалов на основе поливинилового спирта. Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2022. № 4 (86). С. 34–44.

3 Carretti E, Bonini M, Dei L, Berrie BH, Angelova LV, Baglioni P, et al. New frontiers in materials science for art conservation: responsive gels and beyond. AccChemRes. 2010; 43(6):751–60.

4 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 Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2022. Т. 84. № 2 (92). С. 249–255.

5 Al-Emam, E et al. Poly(vinyl alcohol boric acid) – Diclofenac Sodium Salt Drug Delivery Systems: Experimental and Theoretical Studies Characterization of polyvinyl alcohol-borax/agarose (PVA-B/AG) double network hydrogel utilized for the cleaning of works of art. HeritSci 8, 106 (2020). https://doi.org/10.1186/s40494–020–00447–3

6 Г.Г. Кутлугильдина, Д.К. Зиннатуллина, Ю.С. Зимин. Кинетика расходования озона в реакции с поливиниловым спиртом. Химия и химическая технология. 2015. том 58 вып. 4. С. 22–25.

7 Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Шамсетдинова И.Ф., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Кинетика и механизм окисления поливинилового спирта под действием пероксида водорода. Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13. № 1. С. 118–122.

8 Qiu K, Netravail AN (2015) Polyvinyl alcohol based biodegradable polymer nano-composites, biodegradable polymers. NovaSciencePublishersInc, NewYork, pp. 325–379.

9 R Jayasekara, I Harding, I Bowater, G.B.Y Christie, G.T Lonergan, Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. Polymer Testing. 2004. P. 17–27. https://doi.org/10.1016/S0142–9418(03)00049–7.

10 С. Зимин, А.Ф. Агеева, А.В. Янышева, И.М. Борисов, Ю.Б. Монаков. Кинетика озонированного окисления поливинилового спирта в водной среде. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2004. № 3. С. 119–121.

11 Байбуртли А.В., Плисс Е.М. Окислительные превращения некоторых непредельных соединений под действием озона. Баш. хим. ж. 2018. № 2.

12 Rakovsky, Anachkov, Iliev, Eliyas. Ozone Degradation of Alcohols, Ketones, Ethers and Hydroxybenzenes: Determination of Pathways and Kinetic Parameters. Journal of Advanced Oxidation Technologies.16(1):31. 2017. DOI:10.1515/jaots-2013–0104

13 Fisher T., Dussault P.H. Tetrahedron. Alkene Ozonolysis. Tetrahedron-2017. p. 4233–58. https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.03.039.

14 Зимин Ю.С Кинетика и механизм озонированного окисления спиртов, эфиров, кетонов и олефинов в водной среде: автореф. дис… докт. химич. наук: 02.00.04 / Ин-т орган. химии Уфим. науч. центр РАН. Уфа, 2006. 48 с

15 Zimin, Y.S., Kutlugildina, G.G. & Sharipova, G.M. Mechanism of oxidative destruction of polyvinyl alcohol under the action of ozone-oxygen mixture in aqueous solutions. Reac Kinet Mech Cat 135, 2929–2944 (2022). https://doi.org/10.1007/s11144–022–02302-x

16 Валиева А.Ф. Кинетика и механизм окисления поливинилового спирта в водной среде. Автореф.дисс. канд. хим. наук. Уфа.2007

17 Franco Cataldo. On the Complex Ozone Interaction with Polyvinyl Alcohol Aqueous Solutions. Ozone: Science & Engineering. 42:6, 478–491 (2019) DOI:10.1080/01919512.2019.1654363

18 Franco Cataldo, Giancarlo Angelini, Some aspects of the ozone degradation of poly(vinyl alcohol), Polymer Degradation and Stability, – 2006, Pages 2793–2800, ISSN 0141–3910, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.018

19 Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Москва. Госхимиздат. 1963. 528 с.

20 Артюхов А.А. Сшитые гидрогели поливинилового спирта и их биомедицинское применение. Дисс.докт. хим. наук. Москва. 2017. 307 с.

21 N.I. Sushko, S.A. Zagorskaya, and O.N. Tretinnikov. Infrared spectra and structure of poly(vinyl alcohol) films obtained from aqueous solutions with potassium iodide additive. Journal of applied spectroscopy V. 80, № 5. 2013. Pp. 695–69

References

1 V.M. Gematdinova, Yu. D. Sidorov, M.A. Polivanov, S.V. Vasilenko. Regulation of solubility of composite materials based on polyvinyl alcohol. Bulletin of the Technological University. 2016. Vol.19. No.6. pp.96–99.

2 Studenikina L.N., Domareva S. Yu., Repin P.S., Zueva N.V., Matveeva A.V., Melnikov A.A. Features of hydrolytic and enzymatic destruction of materials based on polyvinyl alcohol. Issues of modern science and practice. V.I. Vernadsky University. 2022. No. 4 (86). pp. 34–44.

3 Carretti E., Bonini M., Dei L., Berry B.H., Angelova L.V., Baglioni P. et al. New frontiers in materials science for the preservation of works of art: responsive gels and more. AccChemRes. 2010; 43(6):751–60.

4 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 polyvinyl alcohol using boric acid. Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies. 2022. Vol. 84. No. 2 (92). pp. 249–255.

5 Al-Emam E., Soenen H., Kan J. and others. Poly (Boric Acid Vinyl Alcohol) Drug Delivery Systems-Diclofenac sodium salt: Experimental and theoretical studies of the characteristics of a double-mesh polyvinyl alcohol-borax/agarose (PVA-B/AG) hydrogel used for cleaning works of art. Legacy 8, 106 (2020). https://doi.org/10.1186/s40494–020–00447–3

6 G.G. Kutlugildina, D.K. Zinnatullina, Y.S. Zimin. Kinetics of ozone consumption in reaction with polyvinyl alcohol. Chemistry and chemical technology. 2015. volume 58 issue. 4. pp. 22–25.

7 Zimin Yu. S., Valieva A.F. (Ageeva A.F.), Shamsetdinova I.F., Borisov I.M., Monakov Yu. B. Kinetics and mechanism of oxidation of polyvinyl alcohol under the action of hydrogen peroxide. Bashkir Chemical Journal. 2006. Vol. 13. No. 1. pp. 118–122.

8 Qiu K., Netravail An (2015) Biodegradable polymer nanocomposites based on polyvinyl alcohol, biodegradable polymers. NovaSciencePublishersInc, New York, pp. 325–379.

9 R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G.B. And Christie, G.T. Lonergan, Preparation, surface modification and characterization of films from a mixture of starch and PVA cast from a solution. Polymer testing. 2004. pp. 17–27. https://doi.org/10.1016/S0142–9418 (03) 00049–7.

10 Yu. S. Zimin, A.F. Ageeva, A.V. Yanysheva, I.M. Borisov, Yu. B. Monakov. Kinetics of ozonated oxidation of polyvinyl alcohol in an aqueous medium. News of universities. Chemistry and chemical technology. 2004. No. 3. pp.119–121.

11 Bayburtli A.V., Pliss E.M. Oxidative transformations of some unsaturated compounds under the action of ozone. Bash. chem. zh. 2018. No. 2.

12 Rakovsky, Anachkov, Iliev, Eliyas. Decomposition of alcohols, ketones, esters and hydroxybenzenes by ozone: determination of pathways and kinetic parameters. Journal of Advanced Oxidation Technologies.16(1):31. 2017. DOI:10.1515/jaots-2013–0104

13 Fischer T., Dussault P.H. Tetrahedron. Ozonolysis of alkene. Tetrahedron-2017. pp.4233–58. https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.03.039.

14 Zimin Yu. C Kinetics and mechanism of ozonated oxidation of alcohols, esters, ketones and olefins in an aqueous medium: abstract. dis… doct. chemical sciences: 02.00.04 / In-t organ. chemistry of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Ufa, 2006. 48 s

15 Zimin Yu. S., Kutlugildina G.G., Sharipova G.M. Mechanism of oxidative degradation of polyvinyl alcohol under the action of an ozone-oxygen mixture in aqueous solutions. Reactive Kinetic Mechanism Cat 135, 2929–2944 (2022). https://doi.org/10.1007/s11144–022–02302-x

16 Valieva A.F. Kinetics and mechanism of oxidation of polyvinyl alcohol in an aqueous medium. Abstract of the dissertation of the Candidate of Chemical Sciences. Ufa.2007

17 Franco Cataldo. On the complex interaction of ozone with aqueous solutions of polyvinyl alcohol. Ozone: Science and Technology. 42:6, 478–491 (2019) DOI:10.1080/01919512.2019.1654363

18 Franco Cataldo, Giancarlo Angelini, Some aspects of ozone depletion of polyvinyl alcohol, Polymer degradation and stability, – 2006, Pages 2793–2800, ISSN 0141–3910, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.018

19 Tager A.A. Physico-chemistry of polymers. Moscow. Goskhimizdat. 1963. 528 p.

20 Artyukhov A.A. Cross-linked polyvinyl alcohol hydrogels and their biomedical application. Diss. Doctor of Chemical Sciences. Moscow. 2017. 307 p.

21 Sushko N.I. et al.Infrared spectra and structure of polyvinyl alcohol films obtained from aqueous solutions with the addition of potassium iodide. Journal of Applied Spectroscopy, vol. 80, No. 5. 2013. pp. 695–699

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, lubov-churkina@ya.ru
https://orcid.org/0000-0001-6613-4974

Артем В. Протасов к.т.н., доцент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий , Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, pav-vgta86@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-0196-7734

Данил А. Борзенков студент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, danilborzenkov1@ya.ru
https://orcid.org/

Александр А. Мельников студент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, melnikov.shura@inbox.ru
https://orcid.org/0000-0003-3763-7120

Светлана Ю. Домарева студент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, domarevasveta@gmail.com
https://orcid.org/0000-0003-0524-8948

Information about authors

Lubov N. Studenikina Cand. Sci. (Engin.), associate professor, industrial ecology, equipment for chemical and petrochemical, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, lubov-churkina@ya.ru
https://orcid.org/0000-0001-6613-4974

Artem V. Protasov Cand. Sci. (Engin.), associate professor, industrial ecology, equipment for chemical and petrochemical, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, pav-vgta86@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-0196-7734

Danil A. Borzenkov student, industrial ecology, chemical and petrochemical production equipment department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, danilborzenkov1@ya.ru
https://orcid.org/

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
https://orcid.org/0000-0003-3763-7120

Svetlana Y. 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

Вклад авторов

Любовь Н. Студеникина предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания
Артем В. Протасов консультация в ходе исследования
Данил А. Борзенков Александр А. Мельников Светлана Ю. Домарева обзор литературных источников по исследуемой проблеме

Contribution

Lubov N. Studenikina proposed a scheme of the experiment and organized production trials
Artem V. Protasov consultation during the study
Danil A. Borzenkov Alexandr A. Melnikov Svetlana Y. Domareva review of the literature on an investigated problem

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 21/09/2022	После редакции 10/10/2022	Принята в печать 15/10/2022
Received 21/09/2022	**Accepted in revised** 10/10/2022	Accepted 15/10/2022