

EDN: BADPRC

УДК 678.744

Water-Soluble Composite Materials Based on Polyvinyl Alcohol of Various Degrees of Hydrolysis and Polysaccharides of Various Nature

Lubov N. Studenikina*, Pavel N. Savvin, Aleksander A. Melnikov and Svetlana Yu. Domareva
*Voronezh State University of Engineering Technologies
Voronezh, Russian Federation*

Received 26.04.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. The paper provides a comparative analysis of the indicators of water-soluble composite materials based on polyvinyl alcohol (PVA) of various degrees of hydrolysis during liquid-phase filling with polysaccharides (PS) of various nature and dispersion, some patterns were revealed: low-hydrolyzed PVA when filling with PS is not characterized by deformations of the shape and size of samples, unlike highly hydrolyzed PVA, for which due to the formation of areas of increased crystallinity has an effect of “compression” of the material during dehydration, correlating with the size of the filler particles; the light transmission of PVA filled with dextrin reaches the light transmission of pure PVA, regardless of the degree of its hydrolysis and filler content, for starch-filled composites, light transmission decreases with an increase in the degree of filling and an increase in the content of VA groups in PVA; the sorption capacity of composites in relation to water due to the peculiarities of the internal structure of the material is maximal when filled with dextrin and minimal when filled with microcellulose, regardless of the degree of hydrolysis of PVA; the ultimate strength of composites depends on the grade of PVA and the nature of the filler and decreases in the series “PVA-dextrin” → “PVA-starch” → “PVA-microcellulose” → “PVA-fiber of coffee beans”, for samples both in dry and moisture-saturated state, while the relative elongation of the material in dry the state is approximately the same for all experimental samples, but with moisture saturation there are strong intermolecular interactions in the “PVA – dextrin” and “PVA – starch” ensures the elasticity of the material, increasing its elongation by an order of magnitude compared to systems filled with coarse fiber particles.

Keywords: water-soluble packaging, polyvinyl alcohol, polysaccharides, liquid-phase compounding, light transmission, moisture absorption, strength indicators.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lubov-churkina@yandex.ru

Citation: Studenikina L. N., Savvin P. N., Melnikov A. A., Domareva S. Yu. Water-soluble composite materials based on polyvinyl alcohol of various degrees of hydrolysis and polysaccharides of various Nature. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 350–361. EDN: BADPRC



Водорастворимые композитные материалы на основе поливинилового спирта различной степени гидролиза и полисахаридов различной природы

**Л. Н. Студеникина, П. Н. Саввин,
А. А. Мельников, С. Ю. Домарева**

*Воронежский государственный университет
инженерных технологий
Российская Федерация, Воронеж*

Аннотация. В работе проведен сравнительный анализ показателей водорастворимых композитных материалов на основе поливинилового спирта (ПВС) различной степени гидролиза при жидкофазном наполнении полисахаридами (ПС) различной природы и дисперсности, были выявлены некоторые закономерности: для низкогидролизованного ПВС при наполнении ПС не характерны деформации формы и размеров образцов, в отличие от высокогидролизованного ПВС, для которого за счет формирования областей повышенной кристалличности наблюдается эффект «сжатия» материала при обезвоживании, коррелирующий с размером частиц наполнителя; светопропускание ПВС, наполненного декстрином, достигает светопропускания чистого ПВС, независимо от степени его гидролиза и содержания наполнителя, для крахмалонаполненных композитов светопропускание снижается с повышением степени наполнения и увеличением содержания ВА-групп в ПВС; сорбционная емкость композитов по отношению к воде за счет особенностей внутренней структуры материала максимальна при наполнении декстрином и минимальна при наполнении микроцеллюлозой, независимо от степени гидролиза ПВС; предел прочности композитов зависит от марки ПВС и природы наполнителя и снижается в ряду «ПВС-декстрин» → «ПВС-крахмал» → «ПВС-микроцеллюлоза» → «ПВС-клетчатка кофейного зерна», для образцов, как в сухом, так и во влагонасыщенном состоянии, при этом относительное удлинение материала в сухом состоянии примерно одинаково для всех экспериментальных образцов, но при влагонасыщении сильные межмолекулярные взаимодействия в системах «ПВС-декстрин» и «ПВС-крахмал» обеспечивают эластичность материала, повышая на порядок его относительное удлинение по сравнению с системами, наполненными грубодисперсными частицами клетчатки.

Ключевые слова: водорастворимая упаковка, поливиниловый спирт, полисахариды, жидкофазное компаундирование, светопропускание, влагопоглощение, прочностные показатели.

Цитирование: Студеникина Л. Н., Саввин П. Н., Мельников А. А., Домарева С. Ю. Водорастворимые композитные материалы на основе поливинилового спирта различной степени гидролиза и полисахаридов различной природы. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 350–361. EDN: BADPRC

Введение

Разработка функциональных материалов на основе поливинилового спирта (ПВС) в последнее время привлекает многих исследователей относительно низкой стоимостью, широкой областью применения (среди которых: медицина, гигиена, упаковочная индустрия, сельское хозяйство, 3D-печать и др.), возможностью переработки, как по расплавной, так и по растворной технологии, экологической безопасностью и т.д. [1].

Одной из областей использования ПВС является водорастворимая упаковка – тренд современной упаковочной индустрии. Экологическим преимуществом водорастворимых полимерных материалов является скорость их разложения в окружающей среде (на несколько порядков быстрее нерастворимых), а также тот факт, что их утилизация или регенерация не требуют больших энергозатрат и специального оборудования [2]. Водорастворимые упаковочные материалы выпускаются рядом зарубежных производителей и находят применение для упаковки моющих средств, удобрений, ядохимикатов, строительных смесей, кормов и пр. [3].

При этом следует учитывать, что температура растворения ПВС в воде варьируется в зависимости от количества остаточных винилацетатных (ВА) групп. Полностью гидролизованный ПВС является высококристаллическим и растворяется только в горячей воде ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), в то время как частично гидролизованный ПВС менее кристаллический и обычно растворим в холодной воде ($<10\text{ }^{\circ}\text{C}$), это явление определяется двумя противодействующими влияниями гидроксильных групп: с одной стороны, многие ОН-группы вызывают высокое сродство ПВС к воде, с другой стороны, сильная водородная связь между внутри- и межмолекулярными ОН-группами ПВС может значительно препятствовать его растворимости в воде. Таким образом, материалы на основе полностью гидролизованного ПВС значительно более устойчивы к абиотическим факторам окружающей среды [4].

Также нельзя не отметить, что даже при хорошей растворимости в холодной воде вопрос о биодеструкции ПВС в настоящее время не до конца изучен. Некоторые скрининговые тесты показывают его устойчивость к естественному биоценозу водоемов, почв и очистных сооружений [5]. При этом авторы [6] утверждают, что отрицательные результаты скрининговых тестов на биодеструкцию ПВС не противоречат данным о его хорошей биодеградируемости, так как зависят от конкретных стратегий проектирования полимеров и композитов под тот или иной спектр применения. В силу определенных требований к физико-химическим свойствам материала для различных областей применения, которые достигаются с помощью различных вариантов химической модификации ПВС, может повышаться его стойкость к воздействию факторов окружающей среды, вплоть до потери способности к биодеструкции.

Компаундирование ПВС с органическими и неорганическими наполнителями позволяет не только снизить стоимость материала, но и улучшить эксплуатационные показатели – прочность, водостойкость, а также придать материалу новые свойства, например электропроводность [7]. Наиболее часто компаундирование ПВС осуществляют с крахмалом, что обусловлено его дешевизной, доступностью и прекрасной совместимостью двух данных полимеров.

Пластифицированные смеси «ПВС/крахмал» используются более 30 лет в медицинской и упаковочной отраслях [8]. В настоящее время исследования в области компаундирования ПВС и крахмала идут в направлении повышения механических, термических и барьерных свойств композита с помощью введения в матрицу наноразмерных частиц различной природы [9, 10].

Известны работы по компаундированию ПВС с декстрином [11, 12] и пектином [13, 14] для получения биологически активной упаковки продуктов различных отраслей пищевой промышленности (при этом материалу можно придать свойства «индикаторной упаковки», реагирующей изменением окраски на несвежесть пищевых продуктов), а также для применения в качестве носителя лекарственных средств, лечебных покрытий кожи и пр.

Введение в ПВС волокнистых частиц, нерастворимых в воде при жидкофазном компаундировании, позволяет добиться эффекта армирующего наполнителя. Известны исследования по компаундированию ПВС и целлюлозы различной дисперсности, от наноразмерных до грубодисперсных частиц [15, 16], отмечена тенденция улучшения механических свойств материала при введении определенного количества целлюлозы. Клетчатка различных растительных культур также привлекательна для создания композитных материалов, учитывая, что зачастую она является побочным продуктом переработки в растениеводстве – лузга, шелуха, солома, кофейная гуща и проч. [17, 18].

Следует отметить, что большинство исследований в данной области проводятся с использованием одной марки ПВС и полисахарида (ПС) одного вида. Известно [19], что природа ПС оказывает существенное влияние на поведение композитов «ПВС-ПС» во влажной среде. Форма и размер частиц, их набухаемость, растворимость, взаимодействие с молекулами ПВС будут определять структуру и свойства композита. При этом содержание в ПВС винилацетатных групп является важнейшим фактором, определяющим поведение материала, особенно во влажной среде. Таким образом, возникает научно-практический интерес сравнительной оценки влияния степени гидролиза ПВС и природы полисахарида на свойства композитов, среди которых для упаковочной отрасли наиболее важными являются: внешний вид, прозрачность, прочность в сухом и влагонасыщенном состоянии, степень влагонасыщения (сорбционная емкость) и др.

Цель работы – сравнительный анализ и выявление закономерностей поведения композитных материалов на основе ПВС различной степени гидролиза при жидкофазном совмещении с частицами ПС различной природы средней и грубой дисперсности.

Материалы и методы

Объектами исследования были выбраны 2 марки ПВС: 17–99 (содержание ВА-групп 1 мас.%, вязкость 26.0–35.0 мПа·с) и 17–88 (содержание ВА-групп 12 мас.%, вязкость 20.0–26.0 мПа·с), и 4 вида полисахаридов: КК – крахмал кукурузный, МЦ – микроцеллюлоза (древесная, лиственных пород), Д – декстрин кукурузный, КФ – клетчатка кофейного зерна.

Методом жидкофазного компаундирования были приготовлены 16 экспериментальных образцов. Для удобства образцам были присвоены номера согласно табл. 1.

Композиты получали путем наполнения 5 % раствора ПВС дисперсией ПС при температуре 20–25 °С в соотношениях ПВС: ПС, соответственно, 75:25 и 50:50 мас.%, с добавлением в смесь пластификатора – глицерина, в количестве 10 мас.% от массы (ПВС+ПС). Гомогенизацию смеси осуществляли с помощью интенсивного перемешивания лопастной мешалкой

Таблица 1. Рецептурная нумерация экспериментальных образцов

Table 1. Prescription numbering of experimental samples

Марка ПВС	ПВС 17–88								ПВС 17–99							
Содержание ПС	25 мас.%				50 мас.%				25 мас.%				50 мас.%			
Природа ПС	КК	МЦ	Д	КФ	КК	МЦ	Д	КФ	КК	МЦ	Д	КФ	КК	МЦ	Д	КФ
№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

в течение 5 минут. Далее суспензии отливали на подложки размером 9.5x7 см и обезвоживали на воздухе в течение 24–48 часов.

Светопропускание композитов оценивали по стандарту ISO 13468-1:2019 с помощью однолучевого спектрофотометра UV/VIS, прочностные показатели – по ГОСТ 11262–17 с помощью разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением «Stretch Test», водопоглощение определяли по ГОСТ 4650–2014, сорбцию водяного пара – по изменению массы предварительно обезвоженных образцов, помещенных в эксикатор с водой.

Результаты и обсуждение

Выбранные для исследования наполнители представляют собой (рис. 1): Д – среднесперсные зернистые частицы размером 1–5 мкм, КК – грубодисперсные зернистые частицы размером 10–30 мкм, МЦ – грубодисперсные волокнистые частицы размером 30–500 мкм, КФ – грубодисперсные частицы неправильной формы размером 100–500 мкм. Надо отметить, что среди исследуемых полисахаридов декстрин обладает способностью растворяться в воде при температуре 20 °С.

Взаимодействие молекул ПВС между собой при обезвоживании раствора в присутствии частиц наполнителя, а также взаимодействие ПВС и ПС обуславливают особенности молекулярной и надмолекулярной структуры композита. Для ПВС марки 17–99, имеющего минимум ответвлений основной цепи, при обезвоживании раствора полимера релаксационные процессы обеспечивают формирование плотной упаковки молекул, в отличие от ПВС марки 17–88, у которого большое количество ответвлений в виде ацетатных групп обеспечивает «рыхлость»

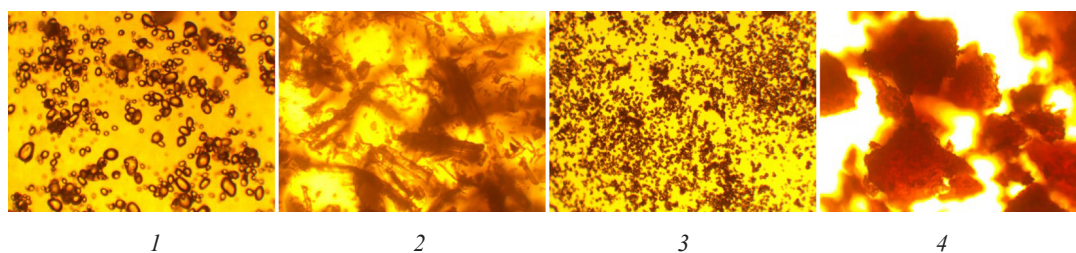


Рис. 1. Микрофотографии частиц полисахаридов-наполнителей (увеличение в 100 раз): 1) крахмал, 2) микроцеллюлоза, 3) декстрин, 4) клетчатка кофейного зерна

Fig. 1. Micrographs of polysaccharide filler particles (magnification by 100 times): 1) starch, 2) microcellulose, 3) dextrin, 4) fiber of coffee beans

структуры, снижающую степень кристалличности полимера. При введении грубодисперсных наполнителей, которые распределяются по полимерной матрице на некотором расстоянии друг от друга, образуются области концентрирования молекул ПВС, взаимодействующих друг с другом по вышеописанным закономерностям. Этим объясняется наличие внешних дефектов композитов «ПВС_{17–99} – ПС» (рис. 2), в первую очередь – «сжатие» материала, проявляющееся в различной степени в зависимости от природы наполнителя.

На рис. 2 для верхнего ряда образцов, полученных на основе ПВС 17–88, отмечается отсутствие искажения размера и формы образцов от заданных параметров для всех исследуемых наполнителей. Для нижнего ряда образцов (на основе ПВС 17–99) степень деформации («сжатия») коррелирует с размером частиц наполнителя, повышаясь в ряду Д→КК→МЦ→КФ, и составляет при наполнении 25 мас.% соответственно 2, 23, 28, 47 %, при наполнении 50 мас.% – 7, 16, 19, 46 % (рассчитанная как разница площади подложки для отливки и площади полученного при обезвоживании материала). При жидкофазном компаундировании ПВС с низким содержанием ВА-групп и декстрина происходит частичное растворение наполнителя, при этом обладая небольшим размером и распределяясь равномерно в полимерной матрице, молекулы декстрина препятствуют сближению молекул ПВС, выполняя частично функции пластификатора и устраняя эффект «сжатия».

Структурные особенности композитных материалов косвенно можно оценить через способность к светопропусканию. На рис. 3 представлены графики зависимости коэффициента пропускания света от длины световой волны для экспериментальных образцов № 1–№ 16. Необходимо отметить, что светопропускание пленки ПВС без наполнителя для марок 17–88 и 17–99 составляет 90 и 88 % соответственно (более плотная структура ПВС 17–99 немного снижает его светопропускание).

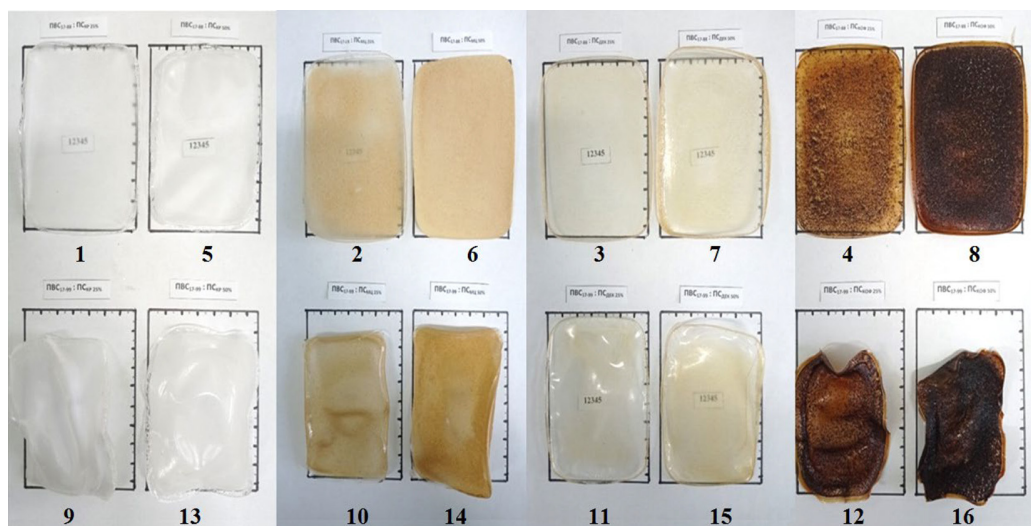


Рис. 2. Влияние природы наполнителя на степень деформации образцов при обезвоживании (цифры обозначают номер образца)

Fig. 2. The influence of the nature of the filler on the degree of deformation of the samples during dehydration (numbers indicate the sample number)

Из рис. 3 видно, что среди исследуемых образцов максимальным светопропусканием обладают композиты, содержащие в качестве наполнителя декстрин, для которых коэффициент светопропускания (T) в области видимого света составляет от 70 до 80 % (для высоконаполненных композитов несколько снижается), приближаясь к светопропусканию чистого ПВС, что объясняется не только гомогенностью системы, но и тем фактом, что пленки из декстрина сами по себе хорошо пропускают свет. Полученные результаты согласуются с данными исследования [11], в котором также установлены хорошие оптические свойства композиций «ПВС-декстрин». Образцы, наполненные крахмалом, демонстрируют разброс коэффициента T от 5 до 25 %, отмечена тенденция снижения светопропускания для более гидролизованного ПВС с более высокой степенью заполнения. Наполнение ПВС

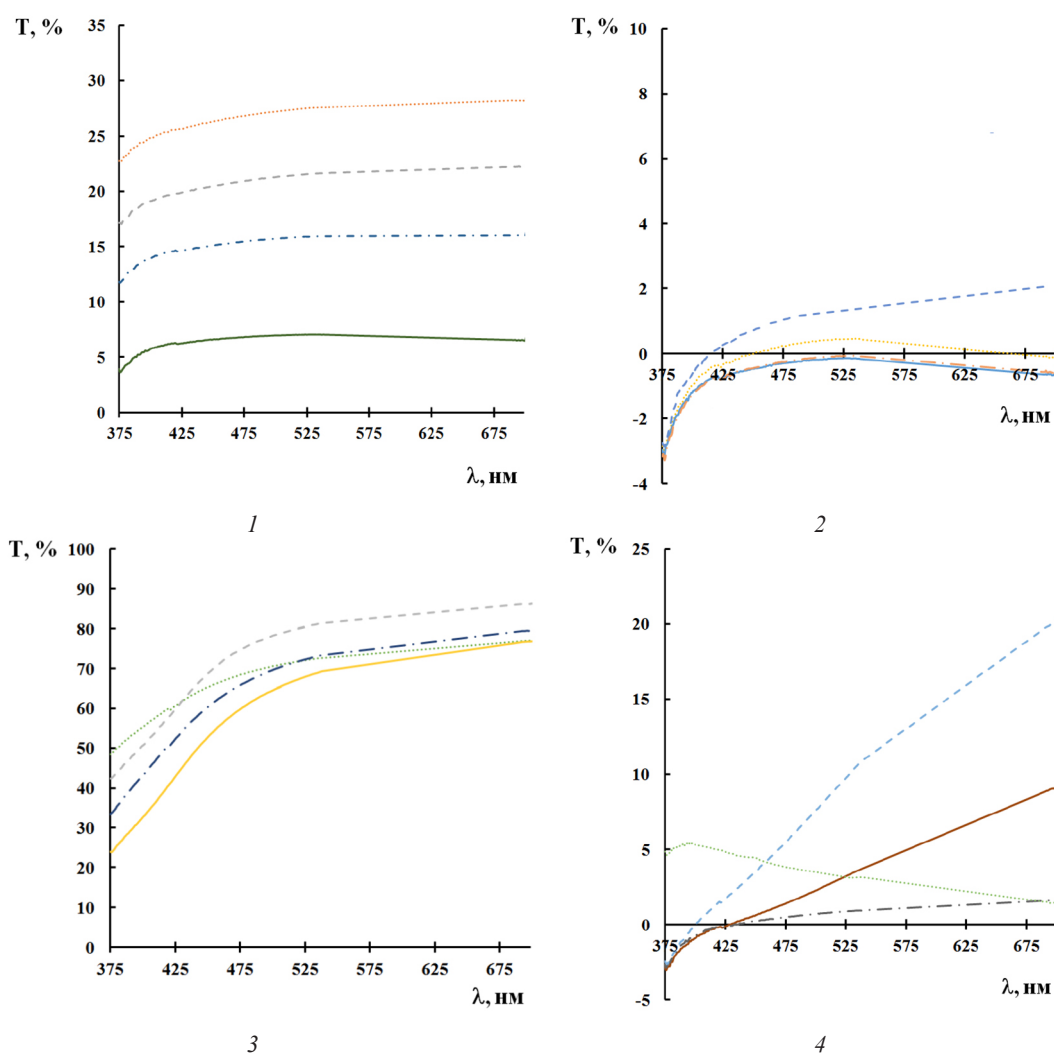


Рис. 3. Светопропускание (T ,%) образцов «ПВС: ПС» в зависимости от природы наполнителя: 1) «ПВС-КК», 2) «ПВС-МЦ», 3) «ПВС-Д», 4) «ПВС-КФ»

Fig. 3. Light transmission (T ,%) of “PVA: PS” samples depending on the nature of the filler: 1) starch, 2) microcellulose, 3) dextrin, 4) fiber of coffee beans

волокнами МЦ и частицами КФ в количестве 50 мас.% снижает светопропускание композитов до нуля.

От плотности упаковки макромолекул зависит также и сорбционная емкость композитов «ПВС-ПС» по отношению к воде, так как «рыхлость» молекулярной структуры обуславливает эффективность диффузии молекул воды в объем материала за счет сил капиллярного всасывания. После проникновения воды в объем композита последующая сольватация (набухание) зависит от количества активных групп в полимерной системе, обеспечивающих образование водородных связей между молекулами воды и активными группами полимеров. Надо отметить, что гигроскопичность ПВС превышает гигроскопичность исследуемых ПС, поэтому с повышением степени наполнения композитов их влагопоглощение снижается (с различной интенсивностью в зависимости от количества ВА-групп в ПВС и природы ПС).

При оценке сорбционной емкости исследуемых композитов определяли кинетику водопоглощения для материалов на основе ПВС 17–99 (непосредственной экспозицией лабораторных образцов в виде пластинок размером 10x10 мм в воде с температурой 20 °С), а для материалов на основе ПВС 17–88 – кинетику сорбции водяных паров (так как при непосредственной экспозиции в воде образцы на его основе растворяются). На рис. 4–5 представлены полученные кинетические зависимости, из которых видно, что диффузные и сольватационные процессы наиболее интенсивны в системах «ПВС-Д» и наименее – в системах «ПВС-МЦ», разница набухаемости для указанных композитов в среде жидкой воды и в среде водяного пара достигает 200 % и 20 % соответственно, что, видимо, связано с развитой внутренней структурой полимерной системы «ПВС-Д» и доступности большого количества способных к сольватации групп. Отмечено также, что композиты на основе высокогидролизованного ПВС, наполненные декстрином и микроцеллюлозой, имеют весьма незначительные отклонения значений водопо-

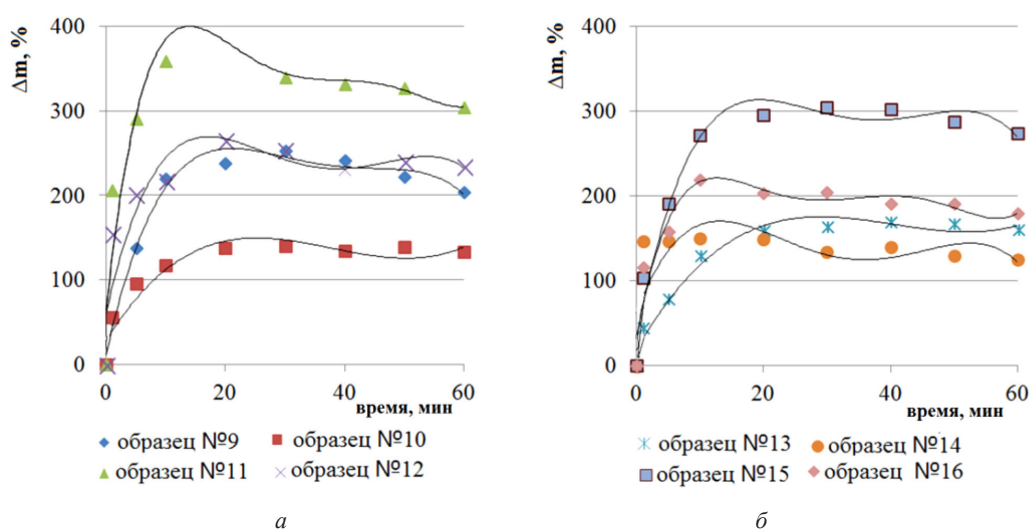


Рис. 4. Кинетика водопоглощения композитов на основе ПВС марки 17–99 при степени наполнения полисахаридами: а) 25 мас.%, б) 50 мас.%

Fig. 4. Kinetics of water absorption of composites based on PVA grade 17–99 at the degree of filling with polysaccharides: a) 25 wt.%, b) 50 wt.%

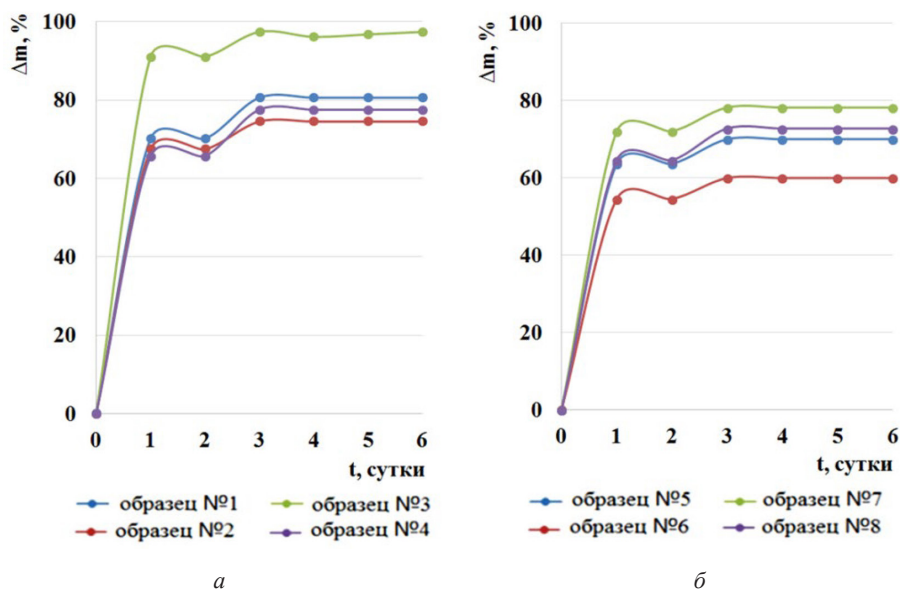


Рис. 5. Кинетика сорбции водяного пара композитами на основе ПВХ марки 17–88 при степени наполнения полисахаридами: а) 25 мас.%, б) 50 мас.%

Fig. 5. Kinetics of water vapor sorption by composites based on PVA grade 17–88 at the degree of filling with polysaccharides: a) 25 wt.%, b) 50 wt.%

глощения для 25 и 50 мас.% наполнения, т.е. снижение содержания ПВХ в системе компенсируется повышением содержания ПС. В композитах на основе низкогидролизованного ПВХ с повышением наполнения от 25 до 50 мас.% влагопоглощение снижается в среднем на 5, 10, 15 и 20 % соответственно для систем «ПВХ-КФ», «ПВХ-КК», «ПВХ-МЦ», «ПВХ-Д».

Влагопоглощение композитов «ПВХ-ПС» сопровождается резким изменением физико-механических свойств материала, что связано с пластифицирующим действием воды на ПВХ и последующим гелеобразованием. На рис. 6–7 показаны графические результаты оценки прочностных показателей композитов в сухом и влагонасыщенном состоянии (паронасыщенном – для образцов на основе ПВХ 17–88 и водонасыщенном – для образцов на основе ПВХ

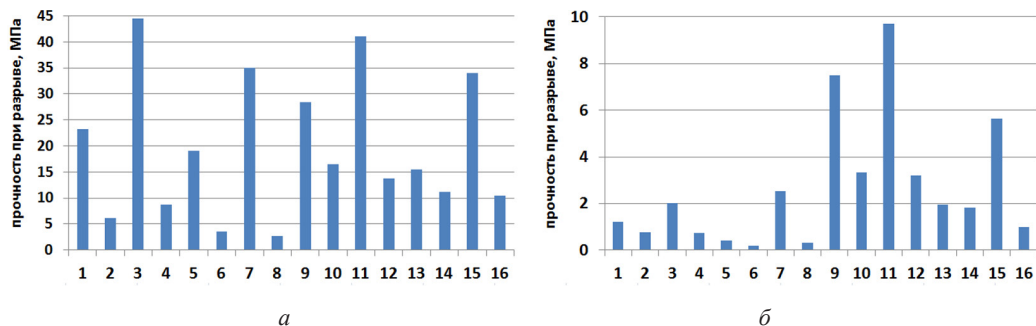


Рис. 6. Прочность при разрыве (МПа) для образцов № 1–№ 16: а) в сухом состоянии, б) во влагонасыщенном состоянии

Fig. 6. Tensile strength (MPa) for samples No. 1–No. 16: a) in a dry state, b) in a moisture-saturated state

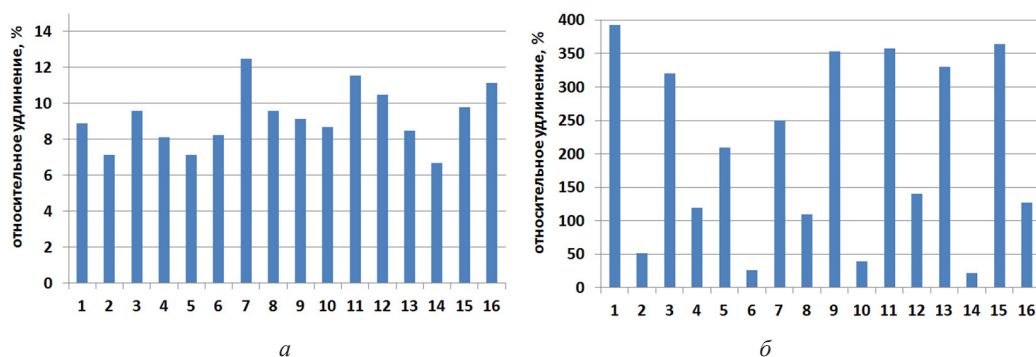


Рис. 7. Относительное удлинение при разрыве (%) образцов № 1–№ 16 а) в сухом состоянии, б) во влагонасыщенном состоянии

Fig. 7. Elongation at break (%) of samples No. 1–No. 16: a) in a dry state, b) in a moisture-saturated state

17–99). Отмечена закономерность снижения предела прочности образцов в сухом состоянии в ряду «ПВС-Д» → «ПВС-КК» → «ПВС-МЦ» → «ПВС-КФ», независимо от марки ПВС и степени наполнения (рис. 6а), причем прочность композитов, наполненных декстрином в $1,5 \div 2$ раза выше прочности крахмалонаполненных образцов (независимо от марки ПВС). При этом относительное удлинение при разрыве для всех образцов в сухом состоянии составляет от 7 до 13 %, т.е. находится примерно на одном уровне (рис. 7а).

Предел прочности образцов на основе ПВС 17–88 после влагонасыщения снижается в среднем в $10 \div 20$ раз, а для композитов на основе ПВС 17–99 в $3 \div 7$ раз. Влияние природы ПС на прочность влагонасыщенных композитов аналогично их влиянию на прочность материалов в сухом состоянии. При этом для влагонасыщенных образцов, наполненных декстрином и крахмалом, благодаря межмолекулярному взаимодействию матрицы и наполнителя, наблюдается значительное увеличение относительного удлинения при разрыве по сравнению с композитами «ПВС-МЦ» и «ПВС-КФ» (рис. 7б). Полученные данные также согласуются с известными положениями о влиянии размера частиц наполнителя на механические свойства полимеров. Авторами [20] отмечается, что потеря прочности наполненных полимерных систем связана с формой пор, образующихся при отслоении частиц наполнителя, для частиц размером менее 60 мкм образуются преимущественно овальные поры, которые не приводят к существенной потере прочности, для частиц размером более 100 мкм образуются ромбовидные дефекты, развитие которых проявляется в виде растущих клиновидных микротрещин, что приводит к разрушению материала.

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что жидкофазное наполнение грубодисперсными полисахаридами высокогидролизованых ПВС может сопровождаться значительным дефектообразованием композитов («сжатием»), что не наблюдается для материалов на основе низкогидролизованых ПВС; среди исследуемых материалов композиты состава «ПВС-декстрин» обладают максимальной гомогенностью, светопропусканием, сорбционной емкостью и прочностью, также довольно высокие показатели демонстрирует крахмало-

наполненный ПВС, при этом декстрин и крахмал обеспечивают сохранение прочности и эластичности композитов при влагонасыщении; наполнение ПВС грубодисперсной клетчаткой значительно снижает прочностные показатели материала, особенно во влажной среде. Представляет интерес дальнейшее исследование по комбинированию наполнителей различной природы при получении водорастворимых материалов на основе ПВС с учетом особенностей влияния природы ПС на свойства композитов и получения возможного синергетического эффекта.

Список литературы / References

- [1] Choudhury R. R. et al. Eco-friendly method for preparation of cross-linked PVA/PAA thin films and membranes thereof for water treatment. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 2022. Vol. 31. No. 12. P. 1537–1550.
- [2] 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. № 21. С. 109–113. [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. No. 21. P. 109–113. (In Rus.)]
- [3] 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. [Getmanova V. M., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A. Regulation of solubility of composite materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Technological University* 2016. Vol. 19. No. 6. P. 96–99. (In Rus.)]
- [4] Studenikina L. N., Korchagin V. I., Popova L. V., Savvin P. N Biodegradation of polyvinyl alcohol-Based binary composites. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2021. 14(1). P. 111–119.
- [5] Julinová M., Vaňharová L., Jurca M. Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues. *A brief review. Journal of Environmental Management* 2018. No. 228. P. 213–222.
- [6] Byrne D. et al. Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. *Tenside Surfactants Detergents* 2021. vol. 58. No. 2. P. 88–96.
- [7] Widyaningrum B. et al. Preparation of a Conductive Cellulose Nanofiber-reinforced PVA Composite Film with Silver Nanowires Loading. *Nano-Structures&Nano-Objects* 2017. No. 31.
- [8] Zainab Waheed Abdullah, Yu Dong. Biodegradable and Water Resistant Poly(vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging. *Frontiers in Materials* 2019. Vol. 6:58.
- [9] Мирзоирова В. А., Мухамедиев М. Г. Получение биоразлагаемых композиционных пленок на основе крахмала и поливинилового спирта. *Universum: химия и биология* 2022. № 11–2 (101). [Mirzoirova V. A., Mukhamediev M. G. Production of biodegradable composite films based on starch and polyvinyl alcohol. *Universum: Chemistry and Biology* 2022. No. 11–2 (101). (In Rus.)]
- [10] Труфакина Л. М. Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта. *Известия ТПУ* 2014. № 3. С. 92–97. [Trufakina L. M. Properties of polymer composites based on polyvinyl alcohol. *TPU News* 2014. No. 3. P. 92–97. (In Rus.)]
- [11] Islamipour Z. et al. Biodegradable antibacterial and antioxidant nanocomposite films based on dextrin for bioactive food packaging. *J NanostructChem* 2022. No. 12. P. 991–1006.

[12] Ashraq Mohammed Kadim et al. Formation of PVA-PMMA-PAAm blend with various content of dextrin for drug delivery application. *Materials Today: Proceedings* 2021. Vol. 6.

[13] Reza Alipour et al. Skin wound healing acceleration by Ag nanoparticles embedded in PVA/PVP/Pectin/Mafenide acetate composite nanofibers. *Polymer Testing* 2019. Vol. 79.

[14] Криховец А. В., Слободяник В. Г. Упаковочные пленки с антибактериальными свойствами на основе поливинилового спирта. *Технология органических веществ: материалы 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием)*. Минск: БГТУ 2021. С. 310–312. [Krikhovets A. V., Slobodyanik V. G. Packaging films with antibacterial properties based on polyvinyl alcohol. *Technology of organic substances: materials of the 85th Scientific and Technical Conference of faculty, researchers and postgraduates (with international participation)*. Minsk: BSTU 2021. P. 310–312. (In Rus.)]

[15] Edi Syafrı et al. Effect of ultrafine grinding and ultrasonication duration on the performance of polyvinyl alcohol (PVA) agave gigantea cellulose micro fiber (CMF) bio-composite film. *Journal of Natural Fibers* 2023. Vol. 20(1).

[16] Houssine Khalili et al. Bio-Nanocomposite Films Based on Cellulose Nanocrystals Filled Polyvinyl Alcohol/Alginate Polymer Blend. *Journal of Fibers and Polymer Composites* 2022. Vol. 1(2). P. 77–96.

[17] Кузьмин А., Радайкина Е., Конаков А., Радж С. Биоразлагаемые композиты на основе поливинилового спирта, модифицированного растительными отходами. *Экология и промышленность России* 2023. Т. 27(9). С. 22–27. [Kuzmin A., Radaikina E., Konakov A., Raj S. Biodegradable composites based on polyvinyl alcohol modified with plant waste. *Ecology and industry of Russia* 2023. Vol. 27(9). P. 22–27. (In Rus.)]

[18] Seungjae Min et al. Gelatin/poly(vinyl alcohol)-based functional films integrated with spent coffee ground-derived carbon dots and grapefruit seed extract for active packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules* 2023. Vol. 231(8).

[19] Studenikina L. N., Korchagin V. I., Iushin V. O., Melnikov A. A. Influence of the filler nature on the properties of the composite “polyvinyl alcohol: polysaccharide”. *Sorption and chromatographic processes* 2021. Vol. 21. No. 1. P. 111–118.

[20] Десятков А. В., Пономарев Н. Р., Гончарук Г. П., Оболонкова Е. С., Будницкий Ю. М., Серенко О. А. Влияние размера частиц на механические свойства композитов на основе однородно деформирующегося полимера. *Успехи в химии и химической технологии* 2009. Т. 23. № 5. С. 32–35. [Desyatkov A. V., Ponomarev N. R., Goncharuk G. P., Obolonkova E. S., Budnitsky Yu. M., Serenko O. A. The effect of particle size on the mechanical properties of composites based on a uniformly deformable polymer. *Advances in chemistry and chemical technology* 2009. Vol. 23. No. 5. P. 32–35. (In Rus.)]