

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Л. Н. Студеникина, С. Ю. Домарева, П. С. Репин,
Н. В. Зуева, А. В. Матвеева, А. А. Мельников

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет инженерных технологий», Воронеж, Россия*

Ключевые слова: гидролиз; деструкция; композиты; компостируемый пластик; поливиниловый спирт; полисахариды; ферментативная обработка.

Аннотация: Проведен аналитический обзор особенностей гидро- и биодеструкции поливиниловых спиртов (ПВС). Исследовано поведение в водной среде ПВС двух торговых марок, отличающихся остаточным содержанием винил-ацетатных (ВА) групп и, как следствие, – степенью гидролиза, крахмалонаполненных композитов на их основе, а также модифицированного («сшитого») борной кислотой ПВС с высоким содержанием ВА-групп. Установлено, что в естественных условиях окружающей среды (водная среда с $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) подвергаются гидролитической деструкции только ПВС с высоким содержанием ВА-групп (более 10 – 15 %) и композиты на его основе.

Поливиниловый спирт (ПВС) давно применяется в различных отраслях промышленности и народного хозяйства, однако в последнее время привлекает исследователей в качестве перспективного материала для получения биоразлагаемых пластиков, так как это один из немногих синтетических полимеров, способных к гидролитической и ферментативной деструкции. Преимуществом ПВС перед прочими биоразлагаемыми пластиками является также то, что он производится в РФ из отечественного сырья.

Студеникина Любовь Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, e-mail: lubov-churkina@yandex.ru; Домарева Светлана Юрьевна – магистрант; Репин Павел Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств; Зуева Наталья Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии бродильных и сахаристых производств; Матвеева Анна Владимировна – студент; Мельников Александр Александрович – студент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия.

Однако следует учитывать, что промышленность выпускает ПВС различных марок, отличающихся молекулярной массой и остаточным содержанием винилацетатных групп (**ВА**-групп), и, как следствие, степенью гидролиза и эффективностью биодеструкции [1].

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

Поливиниловый спирт признан одним из очень немногих виниловых полимеров, подверженных окончательной биодegradации в присутствии акклиматизированных микроорганизмов [3]. Однако биодеструкция данного полимера носит сложный характер и лимитируется некоторыми факторами. Авторы [4] делают вывод, что конечная биодegradация ПВС в значительной степени зависит от микробиоценоза окружающей среды, в которую он попадает. В работе [5] отмечено, что в незагрязненных ПВС природных средах адаптированные бактерии могут отсутствовать; сделан вывод, что ПВС по существу не поддается естественному биологическому разложению. Имеются данные, что во многих случаях растворенный в городских канализационных стоках ПВС проходит через очистные сооружения без изменений, однако если имеет место его постоянное поступление в аэротенки, то наблюдается адаптация микробиоценоза активного ила к данному веществу, например, в присутствии хорошо адаптированной микрофлоры очистных сооружений бумажной фабрики дegradация ПВС протекала со скоростями, сопоставимыми с биодеструкцией целлюлозы [5].

Как и большинство полимеров (например, полиолефины, полистиролы и полиакрилаты), ПВС имеет углерод-углеродную односвязную основу. Однако он также обладает 1,3-диольной структурой, которая распространена в природных углеводах. Неудивительно, что биодegradация ПВС начинается путем ферментативной атаки на эти 1,3-диольные повторяющиеся единицы с помощью экзоферментов, с образованием смеси ацетокси-гидрокси и гидрокси жирных кислот. При внутриклеточном ферментативном деацетилировании они могут быть дополнительно метаболизированы с помощью классического пути β -окисления и цикла Кребса. Данный механизм является общим для всех ПВС-деградирующих микроорганизмов [6]. Среди деградирующих штаммов многие виды можно найти в родах *Pseudomonas* и *Sphingomonas* [7].

Таким образом, путь ферментативной биодegradации ПВС можно представить в виде цепочки: ПВС \rightarrow кетоны, жирные кислоты, спирты \rightarrow уксусная кислота, водород, углекислый газ, метан (либо минерализация).

В водных аэробных средах биодegradация ПВС происходит параллельно с его растворимостью в воде [8]. Авторы работы [9] продемонстрировали биоразлагаемость ПВС в анаэробных условиях, используя речные отложения и анаэробно обработанный активный ил, а полученный в исследовании [10] микробный консорциум был способен к дegradации ПВС как в денитрифицирующих, так и аэробных условиях.

В некоторых литературных источниках прослеживаются противоречия по вопросу эффективности биодegradации ПВХ. Однако авторы [3] утверждают, что положительные результаты скрининговых тестов на биодegradацию ПВХ сами по себе не противоречат данным о его плохой биодegradируемости. Это связано с тем, что существует очень широкий спектр применений данного полимера с определенными требованиями к физико-химическим свойствам, которые достигаются с помощью различных стратегий проектирования полимеров. Не все ПВХ одинаково растворимы в воде, при этом они не одинаково биоразлагаемы. Некоторые области применения ПВХ с более низкой растворимостью в воде действительно могут демонстрировать менее благоприятный профиль биодegradации [3].

Также известно, что модификация ПВХ наполнителями и добавками изменяет структуру макромолекул, в частности стереорегулярность и связанную с ней кристалличность [11], а «сшивка» макромолекул ПВХ при технологической обработке может приводить к снижению растворимости и диффузии ферментов в материал [12], что уменьшает скорость биодegradации.

Утилизация материалов методом компостирования требует совершенно четкого понимания условий и сроков их биодеструкции, так как от этого зависит качество получаемого компоста. В нормативном документе ГОСТ Р 57432–2017 классифицируются условия компостирования на пресноводные аэробные, морские аэробные, анаэробные, почвенные, промышленный компост и домашний компост. Исследование эффективности гидролитической и ферментативной дegradации ПВХ, особенно подвергаемого различным видам модификации (сшивке, наполнению и пр.), в настоящее время является актуальной научно-практической задачей.

Следует отметить, что в настоящее время существует несколько методов оценки биодеструкции полимерных материалов, они подразделяются по следующим классификационным признакам [13]: условиям проведения испытаний (лабораторные и натурные), продолжительности (длительные и экспресс-методы); уровню регламентации (стандартные и нестандартные); определяемому параметру биоразлагаемости материала (потери массы, деформационно-прочностным показателям, изменению макро-и/или микромолекулярной структуры и др.) либо составу и свойствам биологической системы, в которой протекает биодеструкция (дыхательной активности, кислотности, химического и микробиологического состава почвы или другой биосреды и т.п.).

Лабораторные методы оценки биодеструкции [13]:

1. Испытание на грибостойкость (микологический тест). Полимерные образцы заражают водной суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития, грибостойкость количественно характеризуют по визуальным признакам развития микромицетов на поверхности через заданный промежуток времени. Следует отметить, что факта развития грибов на поверхности материала недостаточно, чтобы говорить о полном биоразложении, так как микромицеты могут использовать для питания доступные вещества (например, наполнители-полисахариды), не разрушая при этом синтетическую полимерную матрицу композита.

2. Инкубирование с бактериями-деструкторами (оценочные параметры: уменьшение массы образцов и изменение молекулярной массы полимера). Основной недостаток метода – несоответствие параметров теста с реальными условиями окружающей среды.

3. Газовыделение (метод Штурма). Базируется на изучении кинетики выделения CO_2 из системы, содержащей погруженный в суспензию микроорганизмов-деструкторов образец испытываемого полимера/композита. Недостатки метода: низкая воспроизводимость, невозможность оценки воздействия на материал сложных ассоциаций микроорганизмов и биологических сред, моделирующих естественные условия, длительность испытаний.

4. Почвенный тест. Образцы помещают в почву определенного биохимического состава, температуры и влажности. Оценивают изменения свойств материала и качество почвы через определенные промежутки времени. Основной недостаток – длительность процесса.

5. Компостирование. Компост является чрезвычайно активной биологической средой, обычно содержит несколько сотен видов бактерий и несколько десятков видов грибов. Тест аналогичен почвенному.

Цель работы – оценка гидролитической и ферментативной деструкции ПВС различных торговых марок, отличающихся остаточным содержанием ВА-групп, а также ПВС, модифицированных («сшитых») борной кислотой, и композитов состава «ПВС : крахмал».

Объекты исследования:

1) пленки немодифицированных ПВС торговых марок: образец № 1 – Kuragay Poval 3-83 (высокое содержание ВА-групп, быстрорастворим в холодной воде), образец № 2 – ПВС-1799 (низкое содержание ВА-групп, нерастворим в холодной воде), пластифицированные глицерином, полученные методом полива из 5%-го раствора с последующим обезвоживанием на воздухе;

2) пленки ПВС, марки Kuragay Poval 3-83 (далее ПВС-Kur.), модифицированного борной кислотой в различном количестве (образцы № 3, 4, 5);

3) пластины композитов «ПВС : крахмал» (при соотношении 30:70, 50:50, 70:30 масс.%, на основе ПВС-Kur. (образцы № 6, 7, 8) и ПВС-1799 (образцы № 9, 10, 11)), полученные жидкофазным совмещением немодифицированного пластифицированного ПВС и дисперсии полисахарида с последующим обезвоживанием на воздухе.

Процесс сшивки ПВС борной кислотой проводили следующим образом: 100 мл раствора 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 3), 25 мл (образец 4), и 50 мл (образец 5) 3%-го раствора борной кислоты, рН 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.

Методы исследования: водорастворимость пленок оценивали визуально при экспозиции в воде, степень водопоглощения (набухаемость по массе) определяли по ГОСТ 4650–2014, прочностные показатели – по ГОСТ 11262–2017 (разрывная машина РМ-50 с программным обеспечением Stretch Test).

Способность к гидролитической деструкции является важным (хотя и не обязательным) фактором для биоразлагаемости полимеров. В таблице 1 представлены результаты оценки растворимости в воде с температурой 20 °С (что приближено к естественным природным условиям) модифицированных и немодифицированных пленок выбранных для исследования марок ПВС и композитов на их основе (время экспозиции для образцов, не подвергаемых гидродеструкции, составляло 6 мес.)

При биологической деструкции взаимодействие полимеров с микроорганизмами начинается, как правило, с гидролитического ферментативного разложения полимерной цепи. Поскольку ферменты огромны, они не могут сразу проникнуть в полимерную матрицу, и биораспад полимеров начинается с поверхности. Скорость биодеструкции в данном случае ограничена скоростью диффузии ферментов в объем полимерного изделия [12, 14]. В случае с композитными материалами важное значение для скорости биоразложения (ферментативно-гидролитической деструкции) имеет природа наполнителя и технологических добавок, структурные особенности (в первую очередь пористость) и наличие/отсутствие физико-химического взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей [14]. Например полисахаридные наполнители и некоторые пластифицирующие добавки обеспечивают капиллярное проникновение влаги в объем композита, что повышает скорость деструкции.

Для оценки эффективности диффузии влаги в исследуемые образцы пленок ПВС и композитов «ПВС : крахмал» определяли степень водопоглощения при непосредственной экспозиции в воде для образцов на основе ПВС-1799 и кинетику сорбции водяных паров для образцов на основе ПВС-Кур. (так как пленки ПВС-Кур. растворяются при непосредственной экспозиции). На рисунке 1 представлены полученные кинетические зависимости, из которых видно, что с повышением содержания крахмала в композите наблюдается снижение степени водопоглощения и сорбции водяного пара для обеих марок ПВС. Это связано, во-первых,

Таблица 1

Растворимость в воде экспериментальных образцов

Номер образца	ПВС-Кур.	ПВС-1799
<i>Немодифицированные пленки ПВС</i>		
1, 2	Растворяется ~ за 10 мин	Не растворяется
<i>Сшитые борной кислотой пленки ПВС</i>		
3	Не растворяется	Испытания не проводились
4		
5		
<i>Композиты «ПВС : крахмал»</i>		
6, 9 (70 : 30 масс.%)	Растворяется ~ за 15 мин	Не растворяется
7, 10 (50 : 50 масс.%)	Растворяется ~ за 20 мин	
8, 11 (30 : 70 масс.%)	Растворяется ~ за 30 мин	

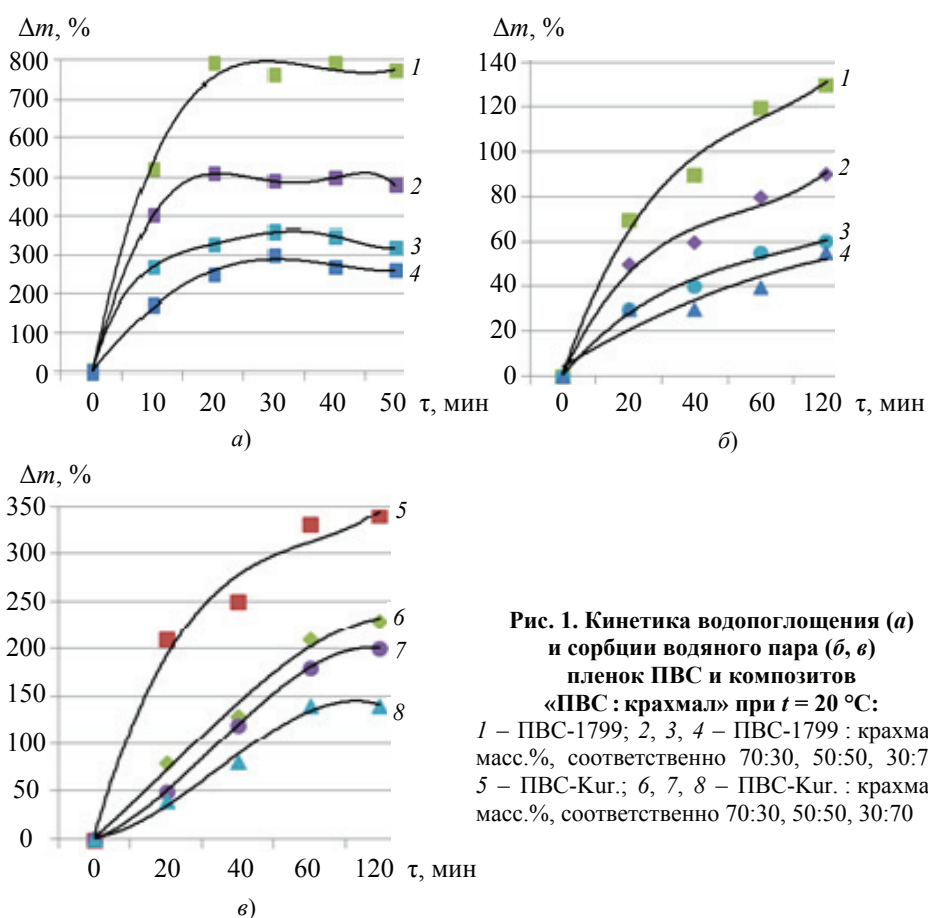


Рис. 1. Кинетика водопоглощения (а) и сорбции водяного пара (б, в) пленок ПВХ и композитов «ПВХ : крахмал» при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 – ПВХ-1799; 2, 3, 4 – ПВХ-1799 : крахмал, масс.%, соответственно 70:30, 50:50, 30:70; 5 – ПВХ-Кур.; 6, 7, 8 – ПВХ-Кур. : крахмал, масс.%, соответственно 70:30, 50:50, 30:70

со снижением содержания в материале более гидрокопичного компонента – ПВХ, а также с молекулярно-структурными особенностями композита, так как крахмал способен взаимодействовать с ПВХ по гидроксильным группам, обеспечивая повышение плотности упаковки надмолекулярных образований, что снижает диффузию влаги и скорость гидро- и бидеструкции.

Температура начала гидролитической деструкции ПВХ и материалов на его основе является очень важным показателем для прогнозирования поведения материала в естественных природных или искусственных антропогенных условиях, абиотические факторы которых варьируются в широких пределах. Например, температура воды в природном водоеме не превышает $15...20\text{ }^{\circ}\text{C}$, городской канализации – достигает $30...40\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в условиях компостирования – поднимается до $50...60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, материалы из ПВХ, гидро разлагаемые в искусственных условиях, могут не разлагаться в естественных условиях.

Влияние температуры на степень набухания пленки и композита на основе ПВХ-1799 отражено на рис. 2, из которого видно, что повышение температуры более $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к постепенному вымыванию полимера при экспозиции, причем в случае композитного материала – эффект вымывания намного менее выражен за счет взаимодействия крахмала

и ПВС. При повышении температуры воды вплоть до 50 °С (условия компостирования или канализации) все исследуемые образцы сохраняли целостность формы, не подвергаясь гидродеструкции.

Для снижения экологических рисков на практике лучше применять материалы на основе ПВС, подвергаемых гидродеструкции при естественной температуре окружающей среды, однако их эксплуатационные свойства не всегда удовлетворяют потребностям рынка (слишком низкая влагостойкость). Поиск оптимального соотношения «потребительские свойства/эффективность биодеструкции» в настоящее время является актуальной научно-практической задачей. Одним из способов повышения влагостойкости ПВС с высоким содержанием ВА-групп является «сшивка», которую можно осуществлять физическими и химическими способами, одним из которых является обработка раствора ПВС боратами, способными связывать молекулы ПВС посредством реакции «ди-диол». На рисунке 3 отражено влияние сшивки ПВС-Кур. борной кислотой на кинетику набухаемости.

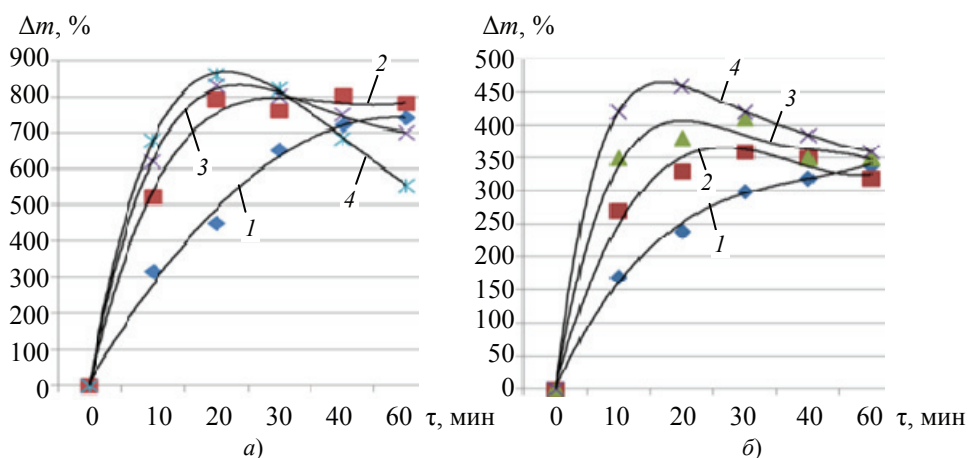


Рис. 2. Кинетика набухаемости в воде (по массе) пленки ПВС-1799 (а) и композита «ПВС-1799 : крахмал» (б) в зависимости от температуры воды, °С: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40

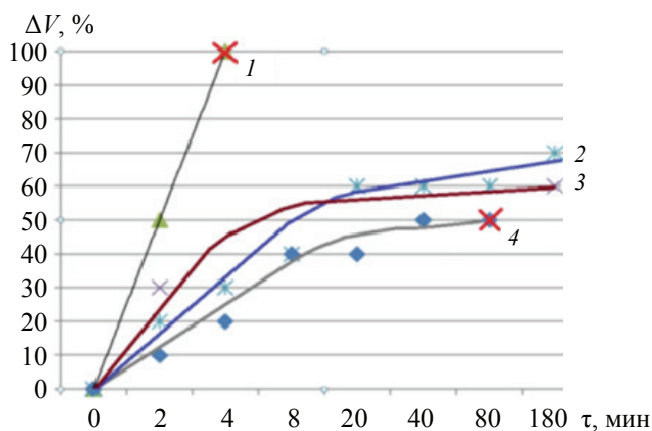


Рис. 3. Влияние сшивки ПВС-Кур. борной кислотой на кинетику набухаемости ΔV образцов, №: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5

При экспозиции в воде ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) модифицированного борной кислотой ПВС наблюдали для образцов № 3 и № 4 набухание без растворения (время экспозиции 1 месяц), что согласуется с известными данными – сшитые гелеобразующие полимеры сохраняют способность набухать, но теряют способность растворяться. Однако образец № 5, модифицированный максимальным количеством борной кислоты, подвергся растворению за 3 часа экспозиции в воде (для сравнения – немодифицированный ПВС растворился за 10 минут экспозиции, что отражено на графике обрывом кривых 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.

Считается, что ферментативная обработка способна ускорить деструкцию полимерных материалов. На рисунке 4 показано влияние ферментативной обработки экзоферментом α -амилазой крахмалонаполненного ПВС марки 1799 со степенью наполнения 30, 50 и 70 масс.% на изменение прочности при разрыве в водной среде (по сравнению с необработанными образцами). Установлено, что ферментативная обработка приводит к снижению прочностных показателей композитов в водной среде на 15 – 20 % по сравнению с необработанными образцами, что свидетельствует о проникновении фермента в объем материала, однако полной деструкции материалов не происходит. Полученные данные согласуются с ранее опубликованными сведениями о том, что ПВС с низким содержанием ВА-групп не подвергается деструкции в естественных биосредах, даже при высоком наполнении полисахаридами, например целлюлозой [15].

Таким образом, установлено, что:

– в естественных условиях окружающей среды (водная среда с $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) подвергаются гидролитической деструкции только ПВС с высоким содержанием ВА-групп (более 10 – 15 %) и композиты на его основе;

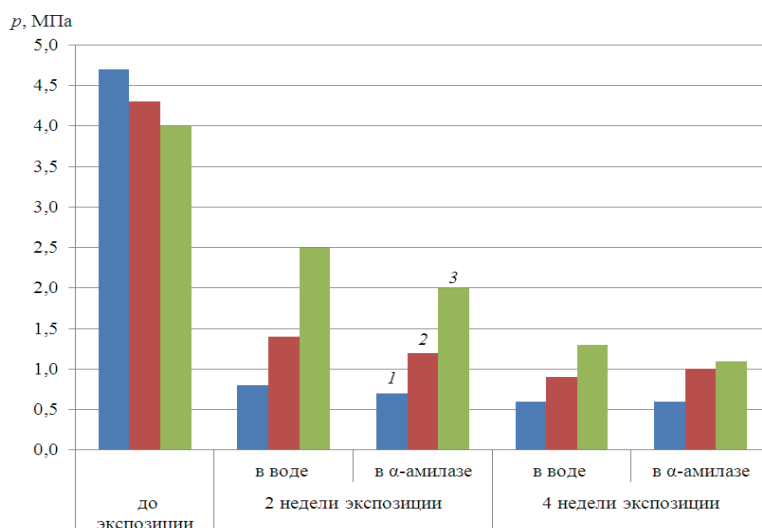


Рис. 4. Влияние ферментативной обработки на изменение прочностных показателей крахмалонаполненного ПВС-1799 для образцов, №:

1 – 9; 2 – 10; 3 – 11

- диффузия воды (и водяных паров) в объем композита «ПВС : крахмал» снижается с увеличением содержания крахмала;
- компаудирование ПВС с крахмалом делает материал более устойчивым в водной среде при повышении температуры;
- «сшивка» ПВС с высоким содержанием ВА-групп борной кислотой может сопровождаться полной потерей водорастворимости в естественных условиях, однако эффект наблюдается до определенной концентрации бората, после достижения которой полимер вновь становится водорастворимым;
- ферментативная обработка α -амилазой крахмалонаполненного ПВС с низким содержанием ВА-групп приводит к снижению прочностных показателей композитов в водной среде на 15 – 20 % по сравнению с необработанными образцами, что свидетельствует о проникновении фермента в объем материала

Список литературы

1. Особенности высоконаполненных композитов на основе различных марок поливинилового спирта / Л. Н. Студеникина, С. Ю. Домарева, Ю. Е. Голенских, А. В. Матвеева // Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. – 2021. – Т. 83, № 1 (87). – С. 316 – 322. doi: 10.20914/2310-1202-2021-1-316-322
2. Справочник по пластическим массам : в 2 томах / Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, В. И. Елисева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1975. – Т. 1. – 448 с.
3. Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules / D. Byrne, G. Boeije, I. Croft [et al.] // Tenside Surfactants Detergents. – 2021. – Vol. 58, No. 2. – P. 88 – 96. doi: 10.1515/tsd-2020-2326
4. Biodegradation of Poly (vinyl alcohol) Based Materials / E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone, R. Solar // Progress in Polymer Science. – 2003. – Vol. 28, No. 6. – P. 963 – 1014. doi: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1
5. Julinová, M. Water-Soluble Polymeric Xenobiotics – Polyvinyl Alcohol and Polyvinylpyrrolidone – and Potential Solutions to Environmental Issues: A Brief Review / M. Julinová, L. Vaňharová, M. Jurca // Journal of Environmental Management. – 2018. – Vol. 228. – P. 213 – 222. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010
6. Solaro, R. Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) with Different Molecular Weights and Degree of Hydrolysis / R. Solaro, A. Corti, E. Chiellini // Polymers for Advanced Technologies. – 2000. – Vol. 11, No. 8-12. – P. 873 – 878. doi: 10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12<873::AID-PAT35>3.0.CO;2-V
7. Isolation and Characterization of a Novel Poly(Vinyl alcohol)-Degrading Bacterium, *Sphingopyxis* sp. PVA3 / A. Yamatsu, R. Matsumi, H. Atomi, T. Imanaka // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2006. – Vol. 72. – P. 804 – 811. doi: 10.1007/s00253-006-0351-4
8. Oxo-Biodegradable Polymers – Effect of Hydrolysis Degree on Biodegradation Behaviour of Poly(Vinyl Alcohol) / E. Chiellini, A. Corti, G. Del Sarto, S. D'Antone // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol. 91, No. 12. – P. 3397 – 3406. doi: 10.1016/j.polyimdegstab.2006.05.021
9. Matsumura, S. Anaerobic Biodegradability of Polyvinyl Alcohol / S. Matsumura, H. Kurita, H. Shimokobe // Biotechnology Letters. – 1993. – Vol. 15, No. 7. – P. 749 – 754.
10. Polyvinyl Alcohol Biodegradation under Denitrifying Conditions / H. Marušincová, L. Husárová, J. Ržička [et al.] // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2013. – Vol. 84. – P. 21 – 28. doi: 10.1016/J.IBIOD.2013.05.023

11. Лазарева, Т. Г. Пленочные материалы на основе поливинилового спирта и поликислот / Т. Г. Лазарева, И. А. Ильющенко, И. Ф. Алимов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 1994. – Т. 36, № 9. – С. 1481 – 1485.

12. Моргачева, А. А. Гидрогели на основе модифицированного поливинилового спирта и модифицированного 2-гидроксиэтилкрахмала : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / А. А. Моргачева. – М., 2019. – 16 с.

13. Крутько, Э. Т. Технология биоразлагаемых полимерных материалов : учеб.-метод. пособие / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2014. – 105 с.

14. Влияние природы наполнителя на свойства композита «поливиниловый спирт : полисахарид» / Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин, В. О. Иушин, А. А. Мельников // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 111 – 118. doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3226

15. Biodegradation of Polyvinyl Alcohol-Based Binary Composites / L. N. Studenikina, V. I. Korchagin, L. V. Popova, P. N. Savvin // *Journal of Siberian Federal University Chemistry.* – 2021. – Vol. 14, No. 1. – P. 111 – 119. doi: 10.17516/1998-2836-0221

References

1. Studenikina L.N., Domareva S.Yu., Golenskikh Yu.Ye., Matveyeva A.V. [Features of highly filled composites based on various grades of polyvinyl alcohol], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2021, vol. 83, no. 1 (87), pp. 316-322, doi: 10.20914/2310-1202-2021-1-316-322 (In Russ., abstract in Eng.)

2. Katayev V.M., Popov V.A., Yeliseyev V.I. [Eds.] *Spravochnik po plasticheskim massam: v 2 tomakh* [Handbook of plastics: in 2 volumes], Moscow: Khimiya, 1975, vol. 1, 448 p. (In Russ.)

3. Byrne D., Boeije G., Croft I. [et al.] Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules, *Tenside Surfactants Detergents*, 2021, vol. 58, no. 2, pp. 88-96, doi: 10.1515/tsd-2020-2326

4. Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Solar R. Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) Based Materials, *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, no. 6, pp. 963-1014, doi: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1

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, vol. 228, pp. 213-222, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010

6. Solaro R., Corti A., Chiellini E. Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) with Different Molecular Weights and Degree of Hydrolysis, *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, vol. 11, no. 8-12, pp. 873-878, doi: 10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12<873::AID-PAT35>3.0.CO;2-V

7. Yamatsu A., Matsumi R., Atomi H., Imanaka T. Isolation and Characterization of a Novel Poly(Vinyl alcohol)-Degrading Bacterium, *Sphingopyxis* sp. PVA3, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, vol. 72, pp. 804-811, doi: 10.1007/s00253-006-0351-4

8. Chiellini E., Corti A., Del Sarto G., D'Antone S. Oxo-Biodegradable Polymers - Effect of Hydrolysis Degree on Biodegradation Behaviour of Poly(Vinyl Alcohol), *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, no. 12, pp. 3397-3406, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.021

9. Matsumura S., Kurita H., Shimokobe H. Anaerobic Biodegradability of Polyvinyl Alcohol, *Biotechnology Letters*, 1993, vol. 15, no. 7, pp. 749-754.

10. Marušincová H., Husárová L., Ržička J. [et al.] Polyvinyl Alcohol Biodegradation under Denitrifying Conditions, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, vol. 84, pp. 21-28, doi: 10.1016/J.IBIOD.2013.05.023
11. Lazareva T.G., Il'yushchenko I.A., Alimov I.F. [Film materials based on polyvinyl alcohol and polyacids], *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A* [High-molecular compounds. Series A], 1994, vol. 36, no. 9, pp. 1481-1485. (In Russ.)
12. Morgacheva A.A. *Extended abstract of candidate's of chemistry thesis*, Moscow, 2019, 16 p. (In Russ.)
13. Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R., Globa A.I. *Tekhnologiya biorazlagayemykh polimernykh materialov: uchebno-metodicheskoye posobiye* [Technology of biodegradable polymeric materials: teaching aid], Minsk: BG TU, 2014, 105 p. (In Russ.)
14. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Iushin V.O., Mel'nikov A.A. [Influence of the nature of the filler on the properties of the “polyvinyl alcohol : polysaccharide” composite], *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2021, vol. 21, no. 1, pp. 111-118, doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3226 (In Russ., abstract in Eng.)
15. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Popova L.V., Savvin P.N. Biodegradation of Polyvinyl Alcohol-Based Binary Composites, *Journal of Siberian Federal University Chemistry*, 2021, vol. 14, no. 1, pp. 111-119, doi: 10.17516/1998-2836-0221
-

Features of Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Materials Based on Polyvinyl Alcohol

**L. N. Studenikina, S. Yu. Domareva, P. S. Repin,
N. V. Zueva, A. V. Matveeva, A. A. Melnikov**

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Keywords: hydrolysis; destruction; composites; compostable plastic; polyvinyl alcohol; polysaccharides; enzymatic processing.

Abstract: An analytical review of the features of hydro- and biodegradation of polyvinyl alcohols (PVA) has been carried out. The behavior in the aquatic environment of PVA of two brands, differing in the residual content of vinyl acetate (VA) groups and, as a result, in the degree of hydrolysis, starch-filled composites based on them, as well as PVA modified (“cross-linked”) with boric acid with a high content of VA-groups. It has been established that under natural environmental conditions (aqueous environment with $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), only PVA with a high content of VA groups (more than 10–15 %) and composites based on it undergo hydrolytic degradation.

© Л. Н. Студеникина, С. Ю. Домарева, П. С. Репин,
Н. В. Зуева, А. В. Матвеева, А. А. Мельников, 2022