КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 3, с. 233–239

УДК 541.141/141.2:544.527:544.032.6

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ЕГО ОБЛУЧЕНИИ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ

© 2025 г. Н. В. Некрасова*, О. А. Хлебникова, В. А. Ломовской, В. В. Высоцкий, А. Д. Крот**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, 119071 Россия

**e-mail: Natalianek@yandex.ru*

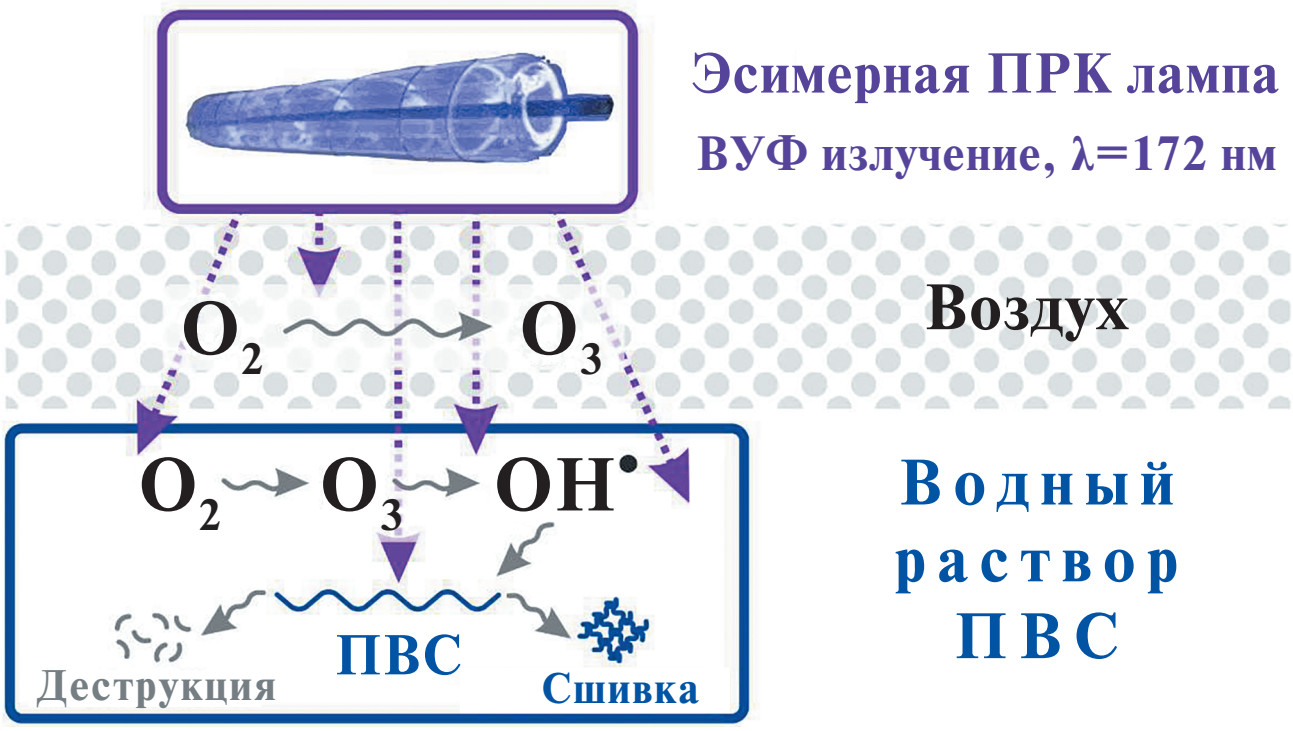
***e-mail: ol-khlebnikova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2024 г.
После доработки 03.04.2025 г.
Принята к публикации 05.04.2025 г.

При облучении 5% водного раствора поливинилового спирта вакуумным ультрафиолетовым излучением (ВУФ) с длиной волны 172 нм обнаружено, что происходит изменение структуры раствора с образованием сшитых фрагментов полимера, невзирая на то, что глубина проникновения ВУФ в раствор является незначительной.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, водные растворы, структурообразование, сшивка, ультрафиолетовое облучение, вакуумный ультрафиолет, озон

DOI: 10.31857/S0023291225030055, **EDN:** TAMDVG



ВВЕДЕНИЕ

Поливиниловый спирт (ПВС) в силу своих уникальных свойств используется в различных областях медицины, биотехнологии, робототехники и т.д. Одним из перспективных направлений использования ПВС является создание полимерных матриц в водном растворе. Удобными способами структурирования ПВС являются физические методы: ультрафиолетовое (УФ)-облучение, гамма-облучение, облучение электронами и нейтронами, благодаря легкости управления, отсутствию необходимости добавления сшивающих агентов, а также одновременной стерилизации материала.

Достаточное количество работ посвящено влиянию ближнего ультрафиолета на структурирование растворов поливинилового спирта, так как конечные свойства материалов зависят от структуры макромолекул и в растворе, и на ранних стадиях гелеобразования [1–5]. При облучении водных растворов ПВС ближним УФ-светом одним из важнейших факторов является образование озона в воздухе над раствором и в водном растворе из растворенного кислорода, что приводит к изменению pH раствора [6]. pH влияет как на деградацию ПВС – скорость фотодеградации под воздействием УФ-излучения была самой высокой при экстремальных значениях pH [7], так и на конформацию молекулы ПВС в результате перестройки гидратной оболочки гидроксил-аниона.

В меньшей степени изучено влияние вакуумного ультрафиолета (ВУФ) на структурообразование в растворах поливинилового спирта. В основном это работы по влиянию такого излучения на шероховатость поверхности твердых пленок полимеров [8, 9, 10]. Возможно, это связано с быстрым поглощением его в воздушной атмосфере и в воде. Эффективный транспорт вакуумного ультрафиолетового излучения при атмосферном давлении возможен лишь на небольшое расстояние. Коэффициент поглощения для длин волн в районе $\lambda \sim 172$ нм обеспечивает 90%-е поглощение слоем воды толщиной в 10^{-3}–10^{-4} см [11].

Также известно, что при облучении молекул воды излучением с длиной волны $\lambda < 190$ нм происходит фотолиз воды. Основными реакциями разложения воды под действием ВУФ излучения являются [12, 13]:

$$H_2O + h\nu \rightarrow {}^*OH + H^+$$

$$H_2O + h\nu \rightarrow {}^*OH + H^+ + e^-$$

В работах [14, 15] рассчитаны концентрации продуктов разложения дистиллированной воды, находящейся в жидкой и газообразной фазах, под действием вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения ($\lambda = 172$ нм). Показано, что под действием ВУФ излучения эффективно нарабатывается высокореактивный радикал *OH, являющийся мощным окислителем. Радикал ${}^*OH$ вызывает ряд реакций, приводящих как к деструкции, так и к сшивке полимера в растворе [2, 16, 17].

Работы по УФ-сшивке полимера в растворе проводились для облучения с длиной волны 254 нм [2], которое проникает в объем раствора, но источник облучения (лампа ПРК) содержит в своем спектре достаточно много длинноволновых компонент, что приводит к заметному нагреву и усыханию облучаемого раствора. Эксимерная ВУФ-лампа практически не дает нагрева раствора и обладает значительно более узким спектром.

Целью данной работы является исследование структурообразования в водных растворах поливинилового спирта при воздействии на него ультрафиолетового излучения с длиной волны 172 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На данном этапе исследования проводили с 5% водным раствором ПВС. Выбор концентрации был обусловлен тем, что, согласно [1], начиная с критической концентрации полимера 4% в водном растворе ПВС возникает флуктуационная сетка. Для приготовления растворов использовался гранулированный ПВС фирмы Sandy, марка 16/1 ($M_w = 5 \times 10^4$), вязкость 4% раствора ПВС при 20°C (DIN53015) – 15 мПа·с, степень гидролиза (степень омыления) – 88%.

Для получения водного раствора ПВС гранулы ПВС предварительно заливались деионизированной водой (18 МОм·см, pH 5.5) и оставлялись для набухания в течение 24 ч. Затем раствор медленно нагревали до $T = 95$°C, тщательно при этом перемешивая до полного растворения гранул. 10 мл 5% свежеприготовленного водного раствора ПВС облучалось в открытой чашке Петри диаметром 5 см высотой 0.5 см под модулем из двух эксимерных ламп, излучающих континуум с максимумом интенсивности на 172 нм (7.2 эВ), полуширина которого составляет ~ 15 нм. Расстояние от шасси до поверхности раствора составляло не более 3 мм.[1]

На рис. 1 представлен спектр лампы. Облучение проводилось в атмосферном воздухе. Температура окружающей среды поддерживалась 20°C, в этих условиях термическое воздействие было несущественно. Интенсивность падающего ультрафиолетового излучения определялась измерителем УФ-излучения фирмы OPHIR (Израиль) и составляла 13 Вт/см^2.

Вязкость растворов измерялась сразу же после облучения при 20°C при помощи капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1.32 мм. Ошибка измерений рассчитывалась из предположения нормального распределения

[1] https://chromdet.ru/ru/produktsiya/sources-of-radiation/eksimernyye-lampy

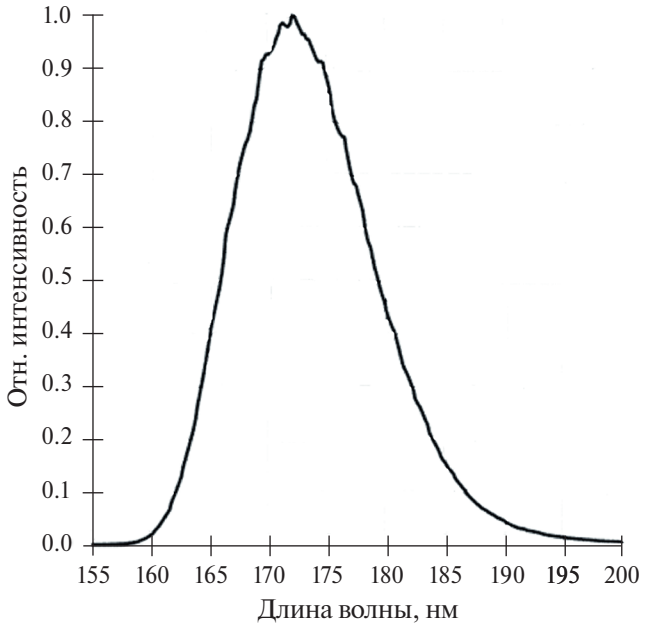


Рис. 1. Спектр используемой лампы.

погрешностей. Количество измерений для каждой позиции было равно 5. Доверительный интервал определялся с вероятностью 0.95. Относительная ошибка при этом составляла не более 1.6%. Это находится в пределах диапазона погрешности метода (относительная погрешность измерений при использовании капиллярного вискозиметра составляет 0.1–2.5%).

Объем раствора до и после облучения контролировался при помощи дозатора Ленпипет 1–5 мл.

Образование в растворе крупных частиц отслеживалось методом динамического рассеяния света (ДРС) при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) (длина волны излучения лазера 633 нм), описанного в работе [18].

Регистрацию колебательных спектров образцов выполняли с использованием ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 (ООО НПФ «Симекс», Россия). Спектры пленок регистрировали с использованием приставки НПВО (алмаз) в диапазоне 4000–600 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$.

Гамма-облучение растворов ПВС производилось в запаянных стеклянных пробирках объемом 20 мл, концентрация раствора 1 и 5%. Облучение проводилось при поглощенных дозах 20 и 50 кГр на радиационной гамма-установке НИИТФА с источником ^{60}Co (кобальт-60), активностью 250 кКи, сухим хранилищем радиоактивного источника и автоматизированной системой управления. Поглощенная доза в требуемом диапазоне от 25.0 до –50.0 кГр рассчитывалась и контролировалась по времени облучения. Полученная доза каждого образца контролировалась индивидуальными пленочными дозиметрами СО ПД(Ф) Р-5/50.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 видно, что при малых временах облучения ВУФ вязкость раствора меняется мало. Однако после облучения в интервале времени от 60 до 100 мин вязкость повышается примерно на 20%, спадает практически до вязкости первоначального раствора при 120 мин облучения, затем снова начинает расти. При облучении выше 150 мин раствор становится слишком вязким, чтобы возможно было производить измерения при помощи капиллярного вискозиметра, хотя текучесть и сохранялась.

Под влиянием ионизирующего излучения из кислорода воздуха, а также растворенного в воде кислорода возникает озон, который вызывает в растворе ряд радикальных реакций [16], и в первую очередь изменяет pH воды [19], что, в свою очередь, влияет на конформацию молекулы растворенного полимера и, соответственно, на вязкость раствора полимера. Как было показано в работе [6], продолжительное УФ-облучение приводит к снижению pH воды и образованию кислой среды. Аналогичная ситуация наблюдается и при ВУФ-облучении.

В точках 0, 90, 120, 150 мин были проведены измерения методом динамического рассеяния света. Можно заметить, что при облучении в течение 90 мин количество частиц с размером 100 нм возрастает. При дальнейшем облучении в течение 120 и 150 мин виден рост интенсивности для частиц размером 10 000 нм и выше, что свидетельствует о появлении в растворе гораздо более крупных частиц, что коррелирует с увеличением кинематической вязкости раствора (рис. 2).

Возникает вопрос о природе образующихся частиц. Как было показано в работе [6], это могут быть мицеллы, возникающие в результате перестройки гидратных оболочек групп OH поливинилового спирта на фоне изменения pH раствора. С другой стороны, существует и вероятность образования

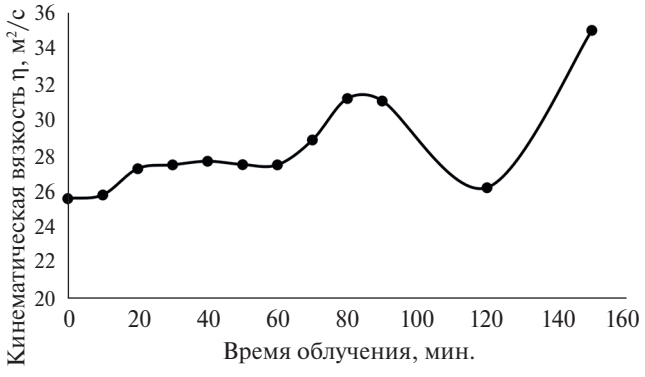


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости 5% раствора ПВС от времени облучения.

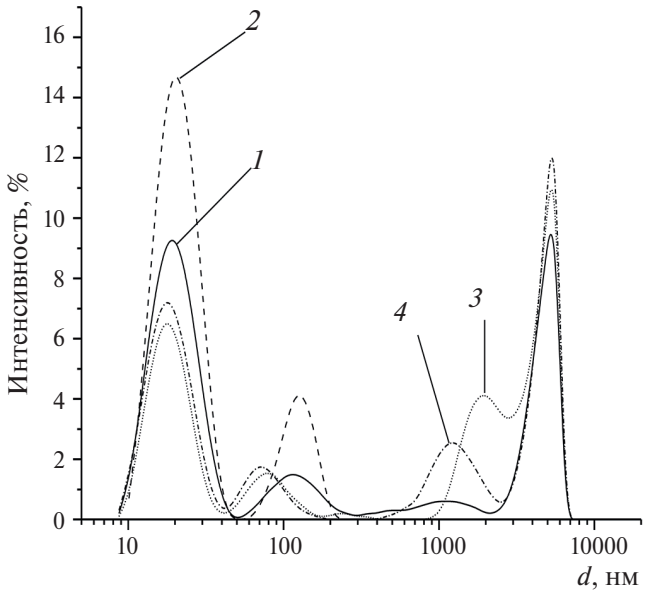


Рис. 3. Изменение размера частиц в 5% растворе ПВС в зависимости от времени облучения. *1* – 0 мин, *2* – 90 мин, *3* – 120 мин, *4* – 150 мин.

сшитых структур [2, 17, 20] в результате образования в растворе OH^*-радикала, вступающего во взаимодействие с полимером. Это приводит к образованию в растворе углерод-углеродной и углерод-кислородной сшивки [2, 16, 20]. С целью определения вероятной природы структур в растворе были проведены ИК-исследования растворов в точках 0, 90, 120, 150 и 300 мин. облучения.

Спектры ИК для 0, 90 и 120 мин. практически совпадают, хотя данные ДСР и вязкости показывают разницу как по вязкости, так и по дисперсности системы. Судя по ИК-спектрам, можно сделать вывод, что изменений в структуре полимера здесь не происходит, а изменения в кривой вязкости связаны в данных точках исключительно с перестройкой гидратных оболочек в системе и изменением конформации молекулы ПВС.

ИК-спектр для 150 и 300 мин облучения резко отличается. Во-первых, полоса 3600–3000, отвечающая за колебания ОН, становится гораздо уже, то есть в растворе в результате структурообразования происходит ограничение валентных колебаний воды, связанной с ОН-группами ПВС [6]. Также полностью исчезают полосы 1650 и 1560. Полоса 1660 соотносится как с колебаниями концевых

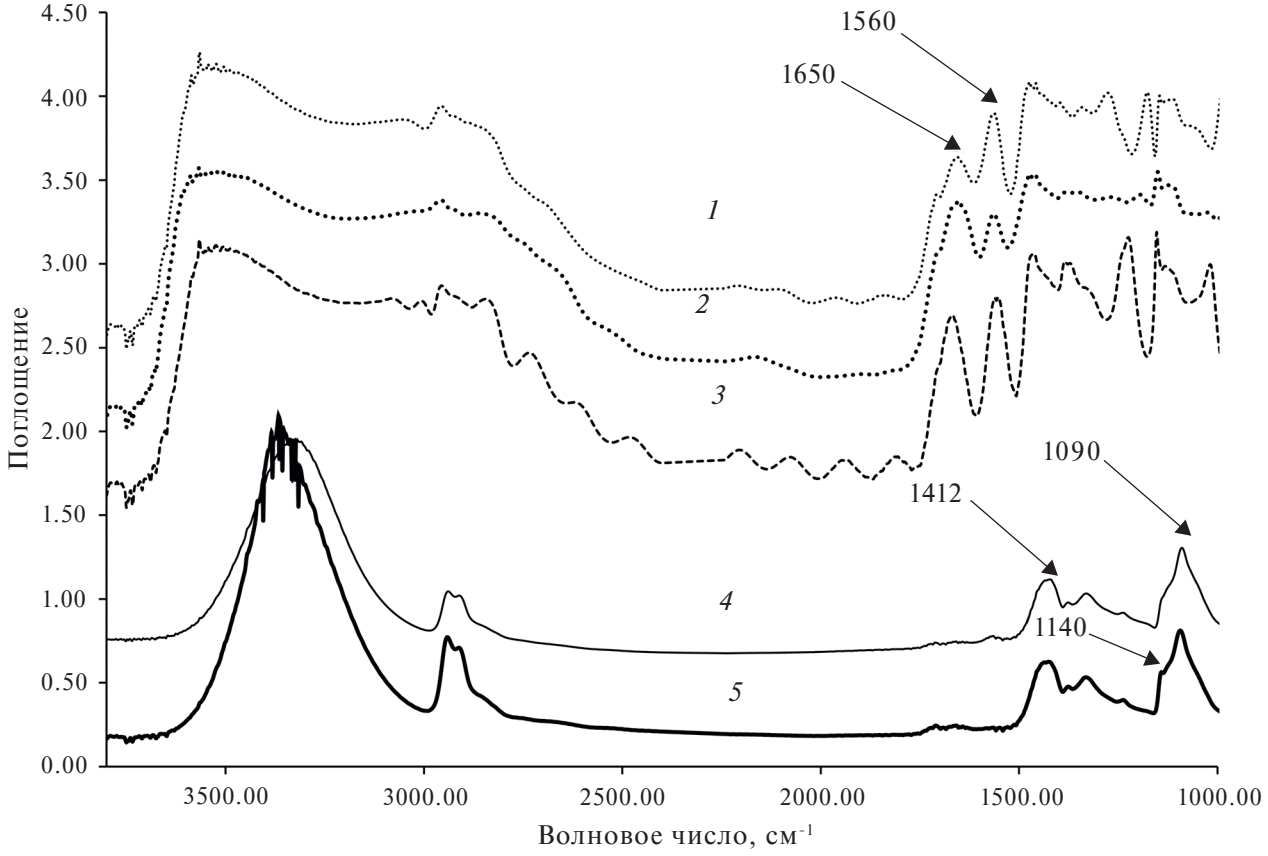


Рис. 4. ИК-спектры 5% растворов ПВС при времени облучения ВУФ 172 нм в течение 0 (*1*), 90 (*2*), 120 (*3*), 150 (*4*), 300 (*5*) мин.

винильных групп, так и с гидроксилами связанной воды (1660) [21]. Исчезновение этих полос может быть связано со сшивкой полимера и выталкиванием воды из его структуры [22, 23]. Становится намного более выраженной полоса при 1090 $см^{-1}$, характерная для блочного полимера [24]. Выраженная полоса 1422 связана, скорее всего, с колебаниями ОН-группы [10, 22, 25]. При 300 мин облучения начинает более четко проявляться пик кристалличности 1146.

Сшивка ПВС в растворе может происходить как по интермолекулярному, так и по интрамолекулярному типу [22]. На рис. 5 для сравнения приведены ИК-спектры геля ПВС, полученные в результате γ-облучения и сшитых по и интер- и интрамолекулярному типу, а также спектр ПВС после 300 мин облучения ВУФ с длиной волны 172 нм.

Как видно, при интрамолекулярной сшивке на ИК-спектре также исчезает полоса 1650. Это объясняется тем, что образующийся полимер «выталкивает» молекулы воды, в отличие от интермолекулярной сшивки, когда полимер образует трехмерную сетку, захватывая молекулы воды в ячейки [23]. Спектр для 300 мин облучения ВУФ длиной волны 172 нм полностью совпадает со спектром ПВС, сшитого по интрамолекулярному типу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении ультрафиолетом растворов ПВС имеет место сшивка полимера. При облучении УФ с длиной волны 254 нм процесс происходит в объеме раствора, в то время как УФ с длиной волны 172 нм проникает в раствор очень незначительно, так что процессы сшивки имеют место лишь в очень небольшом приповерхностном слое. Тем не менее данные вискозиметрии, ДРС и ИК-спектроскопии показывают, что в растворе происходит образование определенных структур. На первой стадии в растворе, как и в случае облучения УФ с длиной волны 254 нм [6], происходит перестройка гидратных оболочек ОН-групп поливинилового спирта, а в дальнейшем имеет место сшивка полимера по интрамолекулярному типу.

БЛАГОДАРНОСТИ

Колебательные спектры регистрировали с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

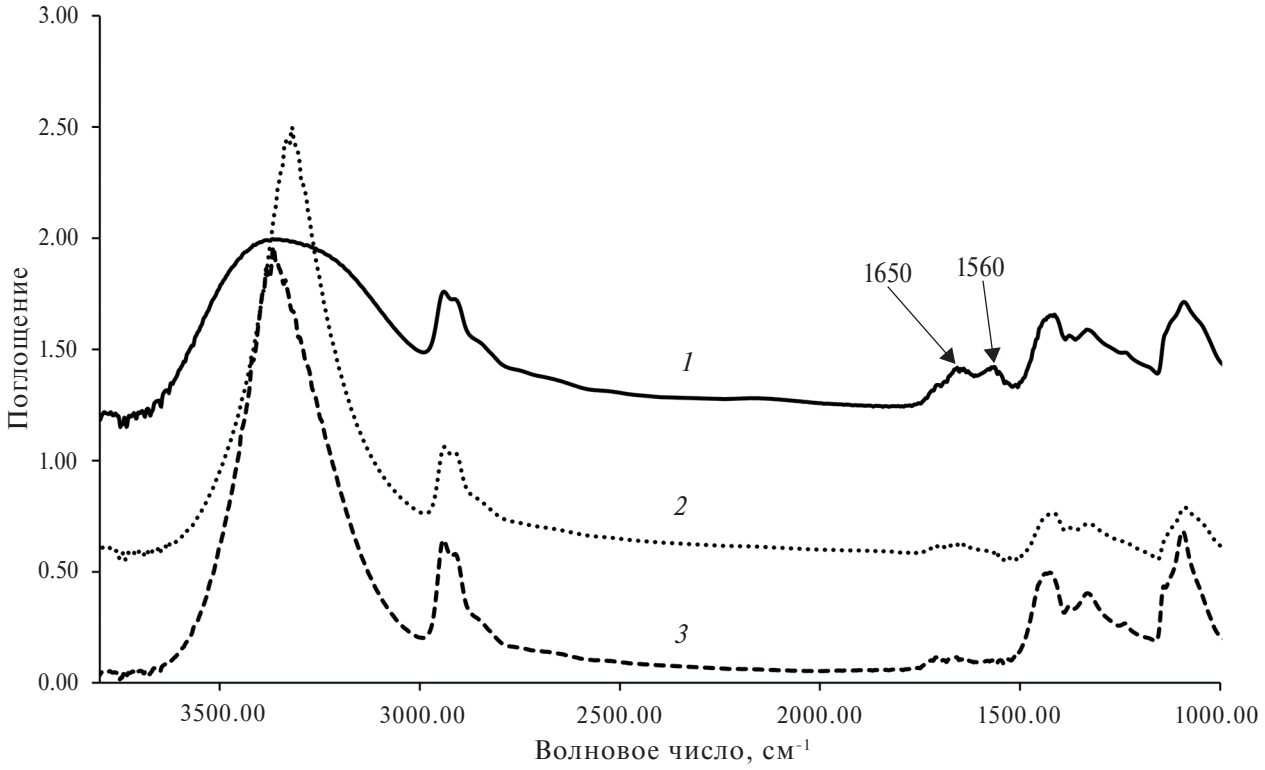


Рис. 5. ИК-спектры ПВС, сшитого гамма-облучением по интермолекулярному типу (*1*), интрамолекулярному типу (*2*) и после облучения ВУФ с длиной волны 172 нм (*3*).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D.* Процессы структурообразования в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1035–1039.
2. *Асулян Л.Д., Гавриков А.С., Арляпов В.А., Алферов В.А.* Модификация поливинилового спирта УФ-облучением для получения рецепторных элементов биосенсоров // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2017. № 1. С. 12–23.
3. *Vijayalakshmi S.P., Giridhar Madra.* Photodegradation of poly(vinyl alcohol) under UV and pulsed-laser irradiation in aqueous solution // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. № 2. P. 958–966.
   https://doi.org/10.1002/app.23736
4. *Kaczmarek H., Podgorski A.* The Effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorilonnite // J. Photochem. Photobiol. 2007. V. 191. № 2–3. P. 209–215.
   https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.04.025
5. *Lin C.-C., Lee L.-T.* Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution using UV/oxidant process // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 569–574.
   https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.020
6. *Некрасова Н.В., Хлебникова О.А., Ломовской В.А., Кадыко М.И., Высоцкий В.В., Галушко Т.Б., Казберов Р.Я.* Исследование поведения водных растворов поливинилового спирта под воздействием ультрафиолетового излучения // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 1. С. 71–76.
   https://doi.org/10.31857/S0023291222600584
7. *Sun W.H., Chen L.J., Tian J.P., Wang J.L., He S.J.* Radiation-induced decomposition and polymerization of polyvinyl alcohol in aqueous solutions // Env. Eng. Manage. J. 2013. V. 12. № 7. P. 1323–1328.
   http://doi.org/10.30638/eemj.2013.162
8. *Митрофанов А.В., Карбань О.В., Сугоняко А., Любомска М.* Исследование поверхности пленок из полиэтиленфталата, модифицированных вакуумно-ультрафиолетовым облучением на воздухе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 7. С. 30–38.
9. *Гасанов С.К., Ястребинский Р.Н., Павленко В.И.* Использование вакуумного ультрафиолета для уменьшения шероховатости поверхности полимерных композитов // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 11–14.
10. *Tanaka S., Naganuma Y., Kato C., Horie K.* Surface modification of vinyl polymers by vacuum ultraviolet light irradiation // J. Photopolym. Sci. Technol. 2003. V. 16. № 2. P. 165–170.
    https://doi.org/10.2494/photopolymer.16.165
11. *Weeks J.L., Meaburn G.M.A.C., Gordon S.* Absorption coefficient of liquid water and aqueous solutions in the far ultraviolet // Rad. Research. 1963. V. 19. № 3. P. 559–567.
    https://doi.org/10.2307/3571475
12. *Heit G., Neuner A., Saugy P.-Y., Braun A.M.* Vacuum-UV (172 cm) actinometry. The quantum yield of the photolysis of water // J. Chem. Phys. A. 1998. V. 102. № 28. P. 5551–5561.
    https://doi.org/10.1021/jp980130i
13. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М: Энергоиздат. 1982. 201 с.
14. *Зверева Г.Н.* Исследование разложения воды вакуумным ультрафиолетовым излучением // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108. № 6. С. 963–970.
15. *Зверева Г.Н.* Использование вакуумного ультрафиолетового излучения для получения высокореактивных радикалов // Оптический журнал. 2012. Т. 79. № 8. С. 45–54.
16. *Валиева А.Ф.* Кинетика и механизм окисления поливинилового спирта в водной среде. Автореферат диссертации кандидата химических наук. Уфа. 2007. 23 с.
17. *Зимин Ю.С., 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.
18. *Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Гусельникова А.В., Ролдугин В.И.* О возможности определения концентрации наночастиц методом динамического светорассеяния // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 6. С. 728–733.
19. *Нго К.К., Григорьев Е.И., Петухов А.А.* Взаимодействие озона с дистиллированной водой // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 1. С. 49–52.
20. *Гришина А.Д.* Исследование методом ЭПР первичных радикальных продуктов радиолиза поливинилового спирта // Доклады Академии наук СССР. 1965. Т. 150. № 4. С. 809–812.
21. *Смирнов Л.Н., Куликова И.И., Платонова Н.В.* Инфракрасные спектры поливинилового спирта // Высокомолекулярные соединения. 1967. Т. (А) IX. № 11. С. 2515–2520.

22. *Wang B., Mukataka S., Kodama M., Kokufuta E.* Viscometric and Light scattering Studies on microgel formation by γ-Ray irradiation to aqueous oxygen-free solutions of poly(vynil alcohol) // Langmuir. 1997. V. 13. № 23. P. 6108–6114.
https://doi.org/10.1021/la970599p

23. *Charlesby A., Alexander P.* Recutilacion des polymers en solution aquese par les rayonnes gamma // Journal de Chimie Physique. 1955. T. 52. № 9. P. 699–709.

24. *Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ларионова Н.В., Глазковский Ю.В.*. Изучение строения гидрогелей поливинилового спирта методом ИК-спектроскопии // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1999. Т. 41. № 5. С. 891–894.

25. *Larkin P.* Infrared and Raman spectroscopy principles and spectral interpretation. Elsevier. 2011. 239 pp.

PROCESSES OF STRUCTURE FORMATION IN AQUEOUS POLY(VINYL ALCOHOL) SOLUTIONS UNDER VACUUM ULTRAVIOLET IRRADIATION

N. V. Nekrasova, O. A. Khlebnikova, V. A. Lomovskoy, V. V. Vysotskiy, A. D. Krot

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

Upon irradiation of a 5% aqueous solution of polyvinyl alcohol with vacuum ultraviolet radiation (VUV) with a wavelength of 172 nm, it was found that a change in the structure of the solution occurs with the formation of crosslinked fragments of the polymer, despite the fact that the penetration depth of VUV into the solution is insignificant.

Keywords: polyvinyl alcohol, aqueous solutions, structure formation, cross-linking, ultraviolet irradiation, vacuum ultraviolet, ozone