ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 1, с. 49–53

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИВИНИЛИВОГО СПИРТА

© 2021 г.
С. Р. Аллаяров[a], *, А. В. Акимов[a], Д. А. Диксон[b], **, У. Ю. Аллаярова[a], Д. В. Мишенко[a], И. А. Фролов[a]

[a] *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия*
[b] *Алабамский университет, Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США*
**E-mail: sadush@icp.ac.ru*
***E-mail: dadixon@ua.edu*

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.
После доработки 24.09.2020 г.
Принята к публикации 26.09.2020 г.

В ходе γ-облучения при 77 K в поливиниловом спирте накапливаются алкильные радикалы, образующиеся при отрыве атома водорода и анион радикалы, возникающие в результате присоединения электронов к ацетатной группе, остающейся после омыления поливинилацетата в процессе получения на его основе поливинилового спирта. При радиолизе поливинилового спирта при 300–341 K в спектре ЭПР кроме триплета алкильных радикалов регистрируются полиенильные радикалы с синглетным спектром.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, гамма-облучение, парамагнитные центры, ЭПР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119321010034

Поливиниловый спирт (**ПВС**) представляет собой водорастворимый полимер с превосходной биосовместимостью, устойчивостью к органическим растворителям, термостабильностью и хорошими адгезионными свойствами. Эти свойства делают ПВС и композиты на его основе ПВС, полезными для целого ряда технологий [1–3], включая оптические и биомедицинские материалы, сорбенты, ионообменные, газоразделительные мембраны, а также защитные и связующие покрытия [4]. Воздействие на полимеры высокоэнергетических пучков все более широко используется для снижения бактериального загрязнения фармацевтических продуктов или пищевых продуктов [5]. Использование ионизирующего излучения для улучшения свойств ПВС представляет интерес, поскольку ПВС и его композиты используются в упаковочной промышленности. Следует отметить, что гидрогели на основе ПВС в силу ряда уникальных свойств используются в различных областях медицины и биотехнологии [6]. Их обычно получают посредством радикальной полимеризации низкомолекулярных мономеров в присутствии бифункционального сшивающего агента, либо сшивкой высокомолекулярных полимеров низкомолекулярными многофункциональными сшивающими агентами. В обоих случаях существенной проблемой является очистка готовых гидрогелей от токсичных низкомолекулярных веществ (мономеров и/или сшивающих агентов). Данный факт значительно увеличивает риск возможных осложнений при использовании готовых гидрогелей с живыми объектами, а также снижает спектр возможных применений этих полимерных систем, например, исключает возможность формирования гидрогеля *in vivo*. Одним из возможных способов устранения этого недостатка в гидрогелях или ряда других недостатков, имеющихся в композитах с использованием ПВС, является использование радиационного облучения как для формирования сетчатой структуры ПВС, так и усиление взаимосвязи между компонентами композита и макромолекул ПВС путем создания химических связей в ходе радиационно-химических процессов. Преимуществом такого подхода является отсутствие в реакционной системе токсичных низкомолекулярных веществ (мономеров или сшивающих агентов) а также отсутствие необходимости применения нагрева или других воздействий для изготовления конечного продукта.

Известно [7], что в ходе облучения высокомолекулярных соединений одновременно может протекать деструкция, сшивание и разветвление макромолекул. На радиолиз ПВС существенно влияет условие облучения, определяющее вероятность преимущественного протекания дегидрата-

ции, сшивки, деструкции или разветвления макромолекулы [8–10], в результате чего может получиться радиационно-модифицированный полимер с различными физико-химическими свойствами.

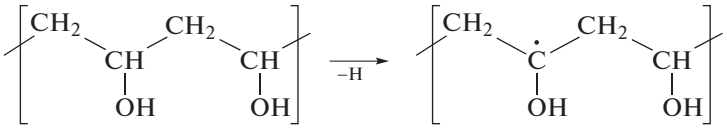
Целью настоящего сообщения является ЭПР исследование механизма образования парамагнитных центров в ходе γ-облучения ПВС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошок промышленного ПВС без дополнительной очистки. Радиолиз ПВС γ-лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН при мощности дозы γ-облучения 3 Гр/с. Данные ЭПР спектроскопии были получены на спектрометре Bruker Elexys II E500, работающим в X диапазоне 9.386811 ГГц, CW-непрерывного излучения. Азотный проточный криостат поизводства Bruker использовался для охлаждения образцов до температуры 94 K. Частота модуляции была 100 кГц, амплитуда модуляции 0.5 Гс и микроволновая мощность 0.625 мВт были достаточно низкими для того, чтобы избежать уширения линий и эффекта насыщения.

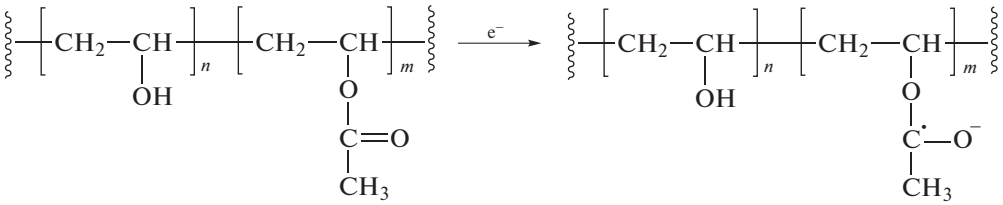
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ спектров ЭПР γ-облученного при 77 K ПВС осложнен из-за наложения спектров нескольких парамагнитных центров различной формы и ширины линий СТС (рис. 1а). На нем можно выделить триплетный спектр с расщеплением 3.53 мТ радикалов (**I**) и дублетный с расщеплением 2.86 мТ анион радикалов (**II**). Алкильные радикалы (**I**) образуются при отрыве атома водорода от макромолекулы ПВС [9, 11, 12]:



(I)

С увеличением дозы облучения при 77 K спектр ЭПР γ-облученного ПВС изменяется, повышается доля радикалов (**I**) и сужается центральная компонента их триплетного спектра (рис. 1а–1в). Последнее связано с уменьшением с дозой облучения доли анион радикалов (**II**), дублетный спектр которых налагаются в центральную компоненту триплета радикалов (**I**). Приведенный на рис. 1 дублетный спектр с расщеплением 2.86 мТ (спектр (г)), приписываемый к анион-радикалу (**II**), получен при вычитании спектра образца полимера, облученного дозой 1200 кГр (спектр (в)), из спектра образца, облученного дозой 100 кГр (спектр (а)). Этот спектр обусловлен анион-радикалами, образующимися в результате присоединения радиолитических электронов к ацетатным группам, оставшимся после омыления поливинилацетата в процессе получения на его основе ПВС:



(II)

Аналогичный спектр ЭПР анион-радикалов в ПВС описан также в работах [11, 13]. Кроме дублетного и триплетного сигнала в спектре облученного при 77 K полимера регистрируется дублет с расщеплением 50.5 мТ (спектр (а), рис. 1), приписываемый к стабилизированным радиолитическим атомам водорода. В результате наложения дублетного спектра радикалов (**II**) на триплетный спектр радикалов **I** происходит заметное усиление интенсивности центральной компоненты триплета, и при дозе облучения 100 кГр соотношение интенсивностей компонент триплета составляет 1 : 4.4 : 1. Причем такое наложение спектров практически не влияет на эффективную ширину центральной компоненты триплета, она остается постоянной в пределах 1.66 ± 0.06 мТ при дозах облучения 100–1200 кГр. Однако с повышением дозы облучения при 77 K снижается интенсивность центральной компоненты, и при дозе облучения 1200 кГр распределение интенсивностей

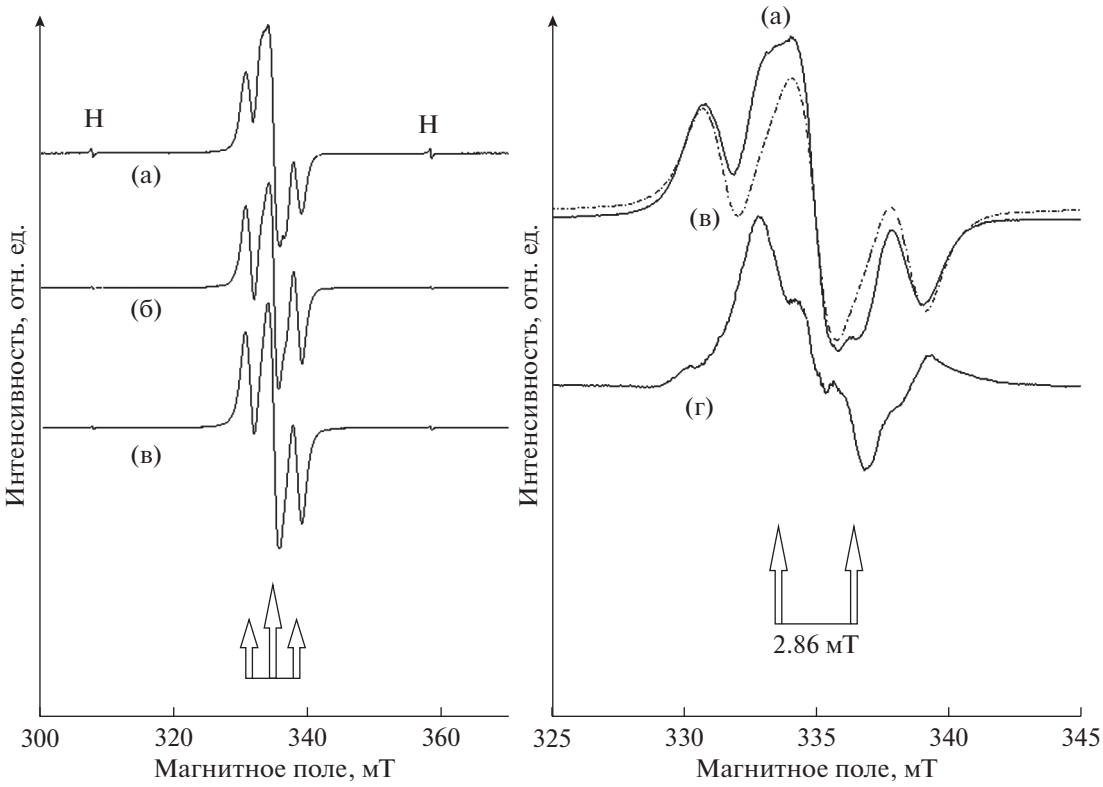


Рис. 1. Спектр ЭПР при 94 K образца ПВС, γ-облученного при температуре 77 K дозой 100 (а), 250 (б), 1200 кГр (в). Спектр (г) является разностью спектров, полученной вычитанием из спектра (а) спектра (в).

компонент триплета 1 : 2.3 : 1 практически совпадает с законом биномиального распределения интенсивностей в триплете 1 : 2 : 1. Следовательно, с увеличением дозы облучения при 77 K снижается доля анион-радикалов (**II**) в общем спектре ЭПР облученного ПВС.

Спектры ЭПР образцов ПВС, облученных при 300 и 341 K представлены на рис. 2. В них не регистрируется спектр анион-радикалов (**II**) и спектр, в основном, состоит из триплетного спектра радикалов (**I**) с расщеплением 3.53 мТ, как и спектр ПВС, облученного при 77 K. При повышении дозы облучения при 300 K от 250 до 1200 кГр соотношение интенсивности компонент триплета изменяется от 1 : 2.5 : 1 до 1 : 3.1 : 1 и уширяется эффективная ширина центральной компоненты триплета от 1.39 до 1.57 мТ. Еще больше усиление центральной компоненты триплета и дальнейшее уширение его центральной компоненты наблюдается в ходе облучения ПВС при 341 K. После облучения ПВС при 341 K дозой 1200 кГр соотношение интенсивностей триплета доходит до 1 : 4 : 1, а эффективная ширина центральной компоненты триплета уширяется до 1.75 мТ.

Как видно, в спектре образца ПВС, облученном дозой 1000 кГр при 341 K, интенсивность центральной компоненты триплета (1 : 4 : 1) более чем в полтора раза выше, чем в образце, облученном той же дозой при 77 K (1 : 2.3 : 1). Это связано с наложением на центральную компоненту триплета от радикалов (**I**) синглетной линии спектра ЭПР полиенильных радикалов (**III**). В результате, с одной стороны, усиливается центральная компонента триплета, с другой стороны, расширяется ее эффективная ширина. Для нахождения спектра ЭПР радикалов (**III**) было проведено вычитание из спектра образца ПВС, облученного дозой 1200 кГр при 341 K (рис. 2в), спектра полимера, облученного той же дозой при 77 K (рис. 2а). В полученной разнице спектров удается выделить синглет шириной 1.9 мТ (рис. 2г), который, видимо, является спектром ЭПР полиенильных радикалов (**III**), образующихся в ходе радиолиза ПВС при 300–341 K.

Вероятность образования полиенильных радикалов (**III**), как и следовало ожидать, возрастает с ростом температуры радиолиза до 300–341 K, приводящим к повышению вероятности образования сопряженных или одинарных двойных связей. До или после образования, а также одновременно с возникновением ненасыщенных связей в макромолекуле ПВС происходит отрыв атома водорода от молекулы полимера, что в комплексе приводят к возникновению полиенильных (**III**) или аллильных (**IV**) радикалов:

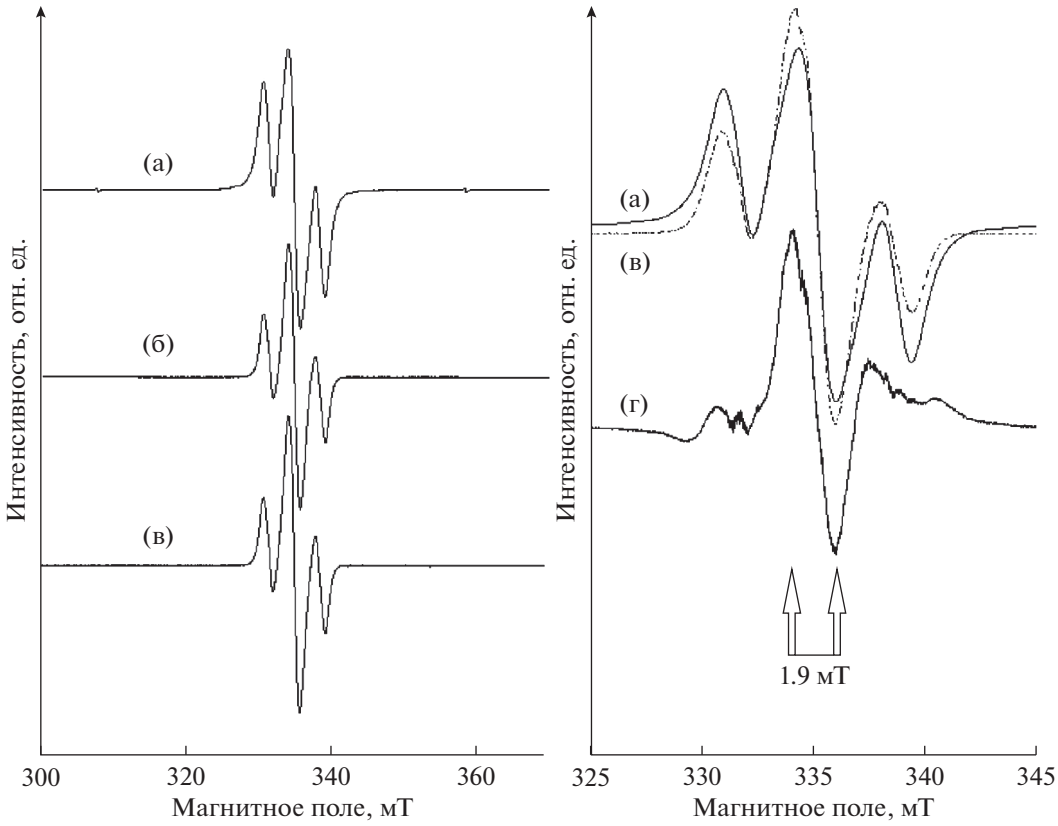
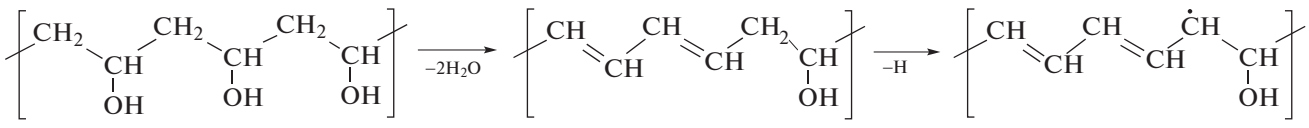
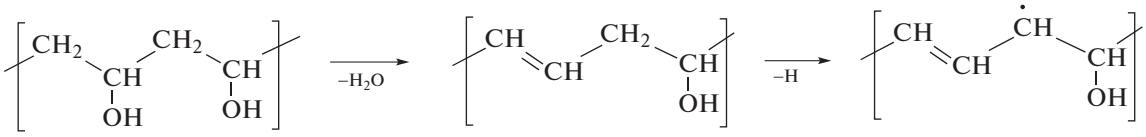


Рис. 2. Спектр ЭПР при 94K образца ПВС, γ-облученного дозой 1200 кГр при температуре 77 (а), 300 (б) и 341K (в). Спектр (г) является разностью спектров, полученной вычитанием из спектра (в) спектра (а).



(III)



(IV)

Таким образом, анализ спектров ЭПР свидетельствует о возможности протекания в ходе радиолиза ПВС радиационно-химических процессов с образованием алкильных радикалов (**I**), анион-радикалов (**II**), полиенильных радикалов (**III**) и атомов водорода. Необходимо отметить отсутствие в спектрах радиолизованного как при 77 K, так и при 300–341 K полимера сигнала от "концевых" алкильных радикалов $-CH_2-C^{\bullet}H_2$, которые должны образовываться при деструктивном разрыве C–C основной цепи ПВС. Кроме того, в спектре ЭПР облученного ПВС отсутствует "серединные" алкильные радикалы $-CH_2-C^{\bullet}H-CH_2-$, возникающие при отрыве от макромолекулы полимера OH-группы. Для серединных радикалов при регистрации спектров ЭПР как при 77 K, так и при 300 K, обычно характерны шестилинейные спектры с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой [14]. Отсутствие спектра концевых радикалов $-CH_2-C^{\bullet}H_2$ обычно характерно для радиолиза кар-

боцепных полимеров, и, видимо, связано с эффектом клетки, в которой образующиеся в твердофазной матрице полимера радикальная пара концевых радикалов обратно рекомбинируется [15].

Проведенное исследование позволило нам сделать следующие выводы:

• в ходе радиолиза ПВС при 77 K накапливаются радикалы (**I**), образующиеся при отрыве атома водорода и анион-радикалы (**II**), возникающие в результате присоединения электронов к ацетатной группе, остающейся после омыления поливинилацетата в процессе получения на его основе ПВС;

• радикалы (**II**) стабилизируются только в ходе низкотемпературного радиолиза при 77 K, и накапливаются при относительно низких дозах до 250 кГр. Кроме радикалов (**I**) и (**II**) образуются и стабилизируются радиолитические атомы водорода с дублетным спектром ЭПР с расщеплением 50.5 мТ;

• с увеличением дозы облучения при 77 K повышается доля радикалов (**I**) и сужается центральная компонента их триплетного спектра в связи с уменьшением доли дублетного спектра радикалов (**II**);

• в ходе радиолиза при 300–341 K возрастает вероятность образования сопряженных двойных связей, и в спектре ЭПР регистрируются синглетные спектры полиенильных радикалов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке госзадания АААА-А19-119041090087-4 с использованием УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cheaburu-Yilmaz C. N., Pamfil D., Vasile C., Bibire N., Lupuşoru R.-V., Zamfir C.-L., Lupuşoru C. E.* // Polymers. 2017. V. 9. P. 123.
2. *Ilčin M., Holá O., Bakajová B., Kucerik J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V. 283. P. 9.
3. *Milosavljevic B.H., Thomas J.K.* // Radiat. Phys. Chem. 2001. V. 62. P. 3.
4. *Finch C.A.* // Polyvinyl alcohol: properties and applications. London: Wiley, 1973.
5. *Polovka M., Brezová V., Šimko P.* // J. Food Nutr. Res. 2007. V. 46. P. 75.
6. *Артюхов А.А., Голунова А.С., Пашкова Л.И., Кусков А.Н., Лесовой Д.Е., Фомина А.П., Штильман М.И.* // Пластические массы. 2010. № 4. С. 15.
7. *Иванов В.С.* // Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
8. *Wang B.L., Mukataka S., Kokufuta E., Kodama M.* // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 59. № 1. P. 91.
9. *Sanjeeva Rao B., Venkateswar Rao E., Rana Rao V.V., Somi Reddy K., Rajendra Prasad K., Srinivas Ch.* // Int. J. Chem. Sci. 2011. V. 9. № 1. P. 171.
10. *Zhang Sh., Yu H.-Q.* // J. Water Res. 2004. V. 38. P. 309.
11. *Zainuddin, Hill D.J.T., Le T.T.* // Radiat. Phys. Chem. 2001. V. 62. P. 283.
12. *Zakurdaeva O.A., Nesterov. S.V., Feldman V.I.* // Radiat. Phys. Chem. 2010. V. 79. № 8. P. 876.
13. *Hase H., Jamaoka H.* // Rad. Effects. 1973. V. 19. № 2. P. 195.
14. *Милинчук В.К., Клиншпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* // Макрорадикалы. М.: Химия. 1980. С. 36.
15. *Allayarov S.R., Konovalikhin S.V., Olkhov Yu.A., Jackson V. E., Kispert L. D., Dixon D. A., Ila D., Lappan U.* // J. Fluor. Chem. 2007. V. 128. P. 575.