

## Механизмы взаимодействия молекул поливинилового спирта и углеродных наночастиц в водных растворах

С. В. Лихоманова, Н. В. Каманина

*Представлены результаты исследования спектральных характеристик и вязкостных параметров водных растворов поливинилового спирта (ПВС), сенсibilизированного водным раствором оксида графена при различных концентрациях (по отношению к сухому веществу ПВС) и углеродными наночастицами (фуллереном  $C_{70}$  и одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ)) в концентрации 0,1 вес. %. Полученные электронные спектры чистых растворов ПВС демонстрируют поглощение на длине волны 275–280 нм функциональной карбонильной группы ( $C=O$ ), входящей в состав поливинилового спирта. Оксид графена, используемый в виде водного раствора, нейтрализует электронный переход карбонильной группы, что приводит к отсутствию пика поглощения в УФ-области. Сенсibilизация углеродными наночастицами  $C_{70}$  и ОУНТ сохраняет все переходы, характерные для поливинилового спирта. Снижение вязкости растворов ПВС-оксид графена связано с увеличенным расстоянием между молекулами поливинилового спирта за счет расположения между ними слоев оксида графена. Рост вязкости для водных растворов ПВС, сенсibilизированных  $C_{70}$  и ОУНТ, объясняется наличием крупных кластеров углеродных наночастиц, которые не взаимодействуют с полимерными молекулами ПВС.*

*Ключевые слова:* поливиниловый спирт; оксид графена; углеродные нанотрубки; фуллерены; электронные переходы; динамическая вязкость.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-1-78-83

### Введение

Поливиниловый спирт является полимерным материалом, который обладает уникальными характеристиками, что делает его привлекательным объектом исследования с целью улучшения механических, оптических,

электрических и других параметров [1–5]. Среди основных преимуществ ПВС можно выделить способность образовывать гибкие и прочные оптически прозрачные пленки. Пленкообразующие свойства ПВС позволяют применять его в качестве основы для создания тонкопленочных поляризаторов. Следует от-

Лихоманова Светлана Владимировна<sup>1,2,3</sup>, н.с., доцент, к.ф.-м.н.

E-mail: lsv-87@bk.ru

Каманина Наталия Владимировна<sup>1,3,4</sup>, в.н.с., нач. отд., д.ф.-м.н.

<sup>1</sup> АО «НПО ГОИ им. С. И. Вавилова».

Россия, 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1.

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения.

Россия, 190000, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 67, лит. А.

<sup>3</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ.

Россия, 188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова Роща, 1.

<sup>4</sup> СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Россия, 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5, лит. Ф.

Статья поступила в редакцию 19.08.2024

После доработки 27.12.2024

Принята к публикации 14.01.2025

метить, что возможность управлять поляризованным светом широко используется в современной оптоэлектронной технике, например, в жидкокристаллических дисплеях [6, 7].

В ряде предыдущих работ было показано улучшение оптических характеристик поляризаторов на основе поливинилового спирта, объем которого был сенсibilизирован углеродными (оксидом графена, фуллереном  $C_{70}$  и шунгитом) и кварцевыми наночастицами [8, 9]. Результаты работ демонстрируют рост пропускания параллельной световой компоненты в области длин волн 500–750 нм. В качестве объяснения наблюдаемым данным вводится предположение о более одноосной ориентации полимерных цепей ПВС за счет формирования дополнительного ориентирующего каркаса из углеродных наночастиц. По классической технологии изготовления йодно-поливинилспиртовых поляризаторов, после окрашивания прозрачной пленки ПВС в растворе йода происходит механическое растяжение увлажненных пленок. Степень растяжения влияет на расположение ламелей ПВС относительно друг друга. При строго параллельной ориентации ПВС-цепей, внутрь которых встроены атомы йода, происходит максимальное поглощение скрещенной световой компоненты. Если же молекулы располагаются под некоторыми углами, то полученная поляризация будет частичной.

Целью данной работы было изучение механизмов взаимодействия полимерных молекул ПВС и углеродных наноматериалов методами измерения динамической вязкости и оптической плотности растворов ПВС-углеродный сенсibilизатор.

### Экспериментальная часть

Для исследования механизмов взаимодействия полимерной молекулы ПВС с углеродными наносенсibilизаторами в работе были изучены оптические параметры водных 1 %-х растворов поливинилового спирта. Для изготовления раствора был использован ПВС марки 40/2 [10]. Указанная марка поливинилового спирта является рекомендуемой для создания оптических поляризаторов на основе отечественных компонентов. Концентрация ПВС составляла 1 вес. % от растворителя (дистиллированной воды). Необходимое

количество сухого ПВС было оставлено на одни сутки в дистиллированной воде для набухания полимерных молекул, после чего путем постоянного перемешивания при температуре водяной бани 100 °С на протяжении четырех часов был получен однородный прозрачный водный раствор ПВС. Углеродные сенсibilизаторы были добавлены в основной раствор, остывший до температуры порядка 35 °С (рис. 1). Сенсibilизированный раствор ПВС был дополнительно перемешан. Сенсibilизаторами выступали водный раствор оксида графена, фуллерены  $C_{70}$  и одностенные углеродные нанотрубки. Концентрация фуллерена и ОУНТ составляла 0,1 вес. % относительно сухого ПВС. Порошок фуллерена  $C_{70}$  с чистотой смеси ~ 97 %, а также углеродные нанотрубки (SWCNTs, тип #704121, с варьируемым диаметром в диапазоне 0,7–1,1 нм) были приобретены в фирме Aldrich Co. Раствор поливинилового спирта с оксидом графена был изучен при трех концентрациях сенсibilизатора – 0,05; 0,1 и 0,15 вес. %. Данные концентрации были рассмотрены в рамках проведенных ранее работ по исследованию поляризационных характеристик йодно-поливинилспиртовых поляризаторов [11]. Заметим, что оксид графена был получен от отечественного производителя – Тамбовского ООО «НаноТехЦентр». Анализируя данные, представленные на рисунке 1 (см. бюксы с номерами 2–4) для таких составов, можно сказать, что получены однородные композиты, изменение в цвете которых соответствует увеличению концентрации графенового сенсibilизатора.

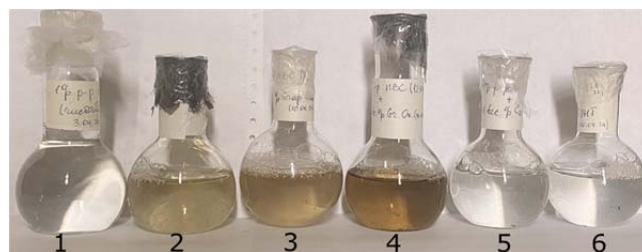
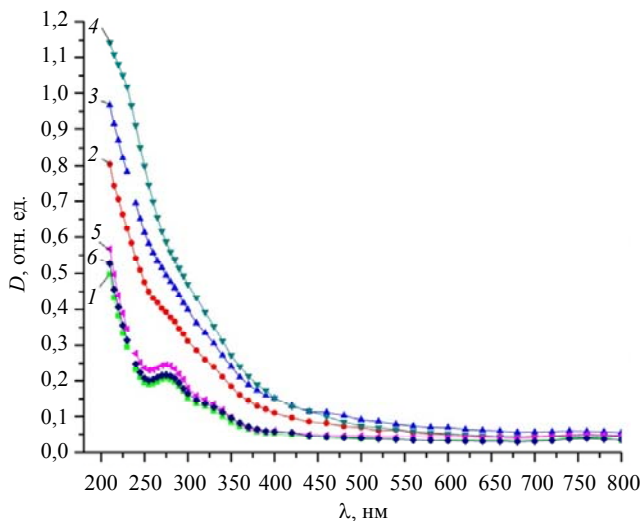


Рис. 1. Водные растворы 1 % поливинилового спирта, сенсibilизированные: 1 – несенсibilизированный раствор ПВС; 2 – 0,05 вес. % оксида графена; 3 – 0,1 вес. % оксида графена; 4 – 0,15 вес. % оксида графена; 5 – 0,1 вес. % фуллерена  $C_{70}$ ; 6 – 0,1 вес. % одностенных углеродных нанотрубок

С помощью спектрофотометра СФ-26 были исследованы спектры пропускания в

УФ- и видимом диапазонах спектра 1 %-х растворов ПВС с углеродными сенсбилизаторами. Используя полученные значения пропускания, была рассчитана оптическая плотность образцов ( $D$ ). Данные представлены на рисунке 2.

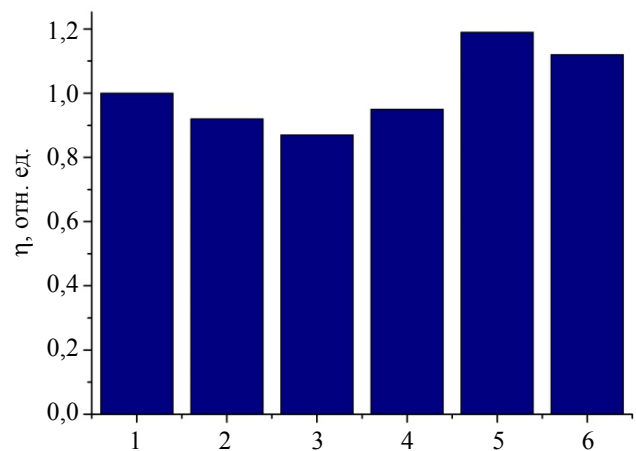


**Рис. 2.** Оптическая плотность водных 1 %-х растворов поливинилового спирта сенсбилизированных: 1 – несенсбилизированный раствор ПВС; 2 – 0,05 вес. % оксида графена; 3 – 0,1 вес. % оксида графена; 4 – 0,15 вес. % оксида графена; 5 – 0,1 вес. % фуллерена  $C_{70}$ ; 6 – 0,1 вес. % одностенных углеродных нанотрубок

Анализ графиков показывает, что сенсбилизация оксидом графена приводит к изменению оптической плотности растворов в УФ-диапазоне. На длине волны 275–280 нм для 1 %-го раствора поливинилового спирта с оксидом графена при всех рассмотренных концентрациях наноматериала отсутствуют пики (рис. 2, кр. 2–4), характерные для несенсбилизированного ПВС (кр. 1). Также были измерены значения динамической вязкости растворов на вибровискозиметре SV-1A («A&D Company Limited») (Япония). Значения динамической вязкости в работе представлены в относительных единицах ( $\eta$ ), т. к. задача состояла в сравнении данных для сенсбилизированного и несенсбилизированного 1 %-го раствора поливинилового спирта (рис. 3).

Сенсбилизация оксидом графена водного 1 %-го раствора поливинилового спирта уменьшает вязкость на 5–13 % относительно несенсбилизированного раствора ПВС. Рас-

творы ПВС с фуллереном  $C_{70}$  и ОУНТ имеют большее значение вязкости, отличающееся на 13 и 8 %, соответственно.



**Рис. 3.** Динамическая вязкость водных 1 %-х растворов поливинилового спирта сенсбилизированных: 1 – несенсбилизированный раствор ПВС; 2 – 0,05 вес. % оксида графена; 3 – 0,1 вес. % оксида графена; 4 – 0,15 вес. % оксида графена; 5 – 0,1 вес. % фуллерена  $C_{70}$ ; 6 – 0,1 вес. % одностенных углеродных нанотрубок

## Обсуждение результатов

Поливиниловый спирт имеет химическую формулу  $(CH_2CHOH)_n$ . Однако в молекуле могут в небольшом количестве присутствовать другие химические группы: карбонильные, ацетатные, эфирные мостики и другие структурные неоднородности [12]. График оптической плотности, представленный на рисунке 2, демонстрирует пик поглощения на длине волны 270–280 нм для несенсбилизированного раствора ПВС и растворов ПВС, с добавлением фуллерена  $C_{70}$  и одностенных УНТ (рис. 1, кр. 1, 5 и 6). Данный пик приписывается переходу  $n \rightarrow \pi^*$  карбонильной группы  $C=O$ , который в кислой среде исчезает [13]. Согласно литературным данным, водные растворы оксида графена имеют высокую кислотность [14, 15] с коэффициентом  $pH = 2,1-3,5$ . Таким образом, при сенсбилизации поливинилового спирта раствором оксида графена происходит протонирование неподеленной пары электронов атома кислорода карбонильной группы ПВС. В одном из предыдущих исследований [11] была представлена модель межмолекулярного взаимодействия ПВС и оксида графена, которая

состояла в предположении образования водородных связей между гидроксильными группами ПВС и ионами кислорода графеновых функциональных групп. Наблюдаемая в данном исследовании взаимосвязь между рассматриваемыми молекулами подтверждает их химическое взаимодействие с образованием устойчивого соединения. Для практического применения важно отметить, что сенсibilизатор на основе оксида графена является более подходящим агентом для повышения пропускания параллельной световой компоненты при изготовлении тонкопленочных поляризаторов света [11].

Результаты по измерению вязкости демонстрируют ее рост для растворов с наночастицами фуллерена и УНТ. Снижение значений вязкости для растворов с оксидом графена можно объяснить следующими причинами. Во-первых, рассматриваемый нами сенсibilизатор, а именно: оксид графена – используется в виде водного раствора. Таким образом, его добавление в раствор ПВС снижает концентрацию ПВС относительно воды. Большее снижение значений вязкости не происходит, т.к. объем раствора оксида графена остается сравнительно небольшим. В качестве второй причины может быть рассмотрена модель образования химического соединения между плоскостями оксида графена и полимерными молекулами ПВС. Взаимодействие с образованием новых связей может приводить к увеличению расстояния между цепочками поливинилового спирта, что, соответственно приводит к уменьшению сил сопротивления между слоями ПВС. Наименьшая вязкость (0,87 отн. ед. относительно несенсibilизированного раствора) наблюдается для раствора ПВС с 0,1 вес. % оксида графена; использование меньшей (0,05 вес. %) и большей (0,15 вес. %) массы сенсibilизатора приводит к снижению относительной динамической вязкости на 8 % и 5 %, соответственно. Данную зависимость можно интерпретировать как определение оптимальной концентрации сенсibilизатора – малая добавка оксида графена не является достаточной для максимально эффективного разделения слоев ПВС, а при большей добавке в вязкость вносят вклад пластины оксида графена. Значительный рост вязкости для ПВС с углеродными наночастицами также связан с наличием нерастворенных клас-

теров фуллеренов и углеродных нанотрубок. Размер моновена молекулы поливинилового спирта составляет около 0,257 нм [12], диаметр углеродной нанотрубки варьируется от 0,5 до 2 нм [16], размер эллипсоидной молекулы  $C_{70}$  – 0,69 нм×0,78 нм [17]; толщина графеновых нанопластин достигает 2–6 нм [18]. Принцип действия вискозиметра основан на одновременном колебании двух металлических пластин сенсора. Соответственно рост вязкости может быть вызван наличием в растворе крупных частиц, которые, взаимодействуя с сенсорными пластинами, оказывают большое сопротивление, и как следствие – значение вязкости растёт.

### Заключение

В работе показано, что при сенсibilизации водного раствора поливинилового спирта раствором оксида графена образуется связь между молекулами ПВС и функциональными группами оксида графена. Новая связь приводит к изменению оптического поглощения в растворе сенсibilизированного ПВС на длине волны 275–280 нм. Так как ПВС является основой для создания оптических поляризаторов и светофильтров, то наблюдаемый эффект, с практической точки, позволяет создавать оптические ПВС-элементы с равномерным ростом пропускания во всем оптическом спектре.

Оксид графена, добавленный к раствору ПВС, также приводит к снижению динамической вязкости, в то время как сенсibilизация фуллереном и углеродными нанотрубками повышает ее значение. Таким образом, можно изготавливать растворы ПВС для дальнейшего получения оптических пленок с возможностью варьирования силы трения между полимерными слоями, и, значит, итоговой толщиной получаемых пленок.

Отметим в заключение, что проведенные ранее исследования спектральных и поляризационных характеристик йодно-поливинилспиртовых поляризаторов, сенсibilизированных углеродными наноматериалами, показали рост перечисленных характеристик. Результаты исследований, представленных в данной работе, вместе с результатами, полученными ранее, позволяют рассматривать сенсibilиза-

цию поливинилового спирта углеродными наночастицами в качестве способа получения оптических элементов с варьируемыми параметрами (оптическим пропусканием, толщиной, степенью поляризации).

*Исследование выполнено за счет гранта  
Российского научного фонда № 24-23-00021,  
[https://rscf.ru/prjcard\\_int?24-23-00021](https://rscf.ru/prjcard_int?24-23-00021).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Mohameed A. A.* / Iraqi Journal of Nanotechnology, synthesis and application. 2022. № 3. P. 59–70.
2. *Cutroneo M., Silipigni L., Malinsky P., Slepicka P., Franco D., Torrisi L.* / Polymers. 2024. Vol. 16. P. 1390.
3. *Alkhalidi H., Alshorafa Z., Albarqi W., Alzaharani M., Madani M.* / Materiali in tehnologije / Materials and technology. 2022. Vol. 56. № 1. P. 19–26.
4. *Changzhi Z., Fei F., Ziyang Z., Hongliang L., Shengjiang C.* / Optics and Lasers in Engineering. 2022. Vol. 149. P. 106798.
5. *Majeed A. H., Nawras K. Al - Sh., Alaa A. M.* / Optical and Quantum Electronics. 2023. Vol. 55. P. 1016.
6. *Liu S., Li Y., Su Y.* / Crystals. 2023. Vol. 13. P. 1639.
7. *Choi T.-H., Lee H. W., Uk Ha J.* / Appl. Opt. 2023. Vol. 62. № 3. P. 584–591.
8. *Kamanina N., Fedorova L., Likhomanova S., Zubtcova Y., Kuzhakov P.* / Nanomaterials. 2024. Vol. 14. P. 737.
9. *Каманина Н. В., Федорова Л. О., Лихоманова С. В.* / Жидк. крист. и их практич. использ. 2024. Т. 24. № 2. С. 75–82.
10. ГОСТ 10779-78
11. *Лихоманова С. В., Зубцова Ю. А., Каманина Н. В.* / Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 7. С. 101–106.
12. *Розенберг М. Э.* Полимеры на основе винилацетата. – Л.: Химия, 1983.
13. *Брель А. К., Василькова Е. А., Ниязов Л. Н., Хайдаров А. А., Ахмедов В. Н.* Спектральные методы анализа органических соединений. – Бухара: Издательство «Durдона», 2019.
14. *Klímová K., Pumera M., Luxa J., Jankovský O., Sedmidubský D., Matějková S., Sofer Z.* / J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. № 42. P. 24203–24212.
15. *Димиев А. М.* Оксид графена: механизм образования, структура и химические свойства: Диссертация д-ра хим.н. – Казань: КФУ, 2022.
16. *Torres-Dias A. C.* / Carbon. 2017. Vol. 123. P. 145–150.
17. *Елецкий А. В., Смирнов Б. М.* / Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 2.
18. *Melezhyk A. V., Tkachev A. G.* / Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2014. Vol. 5 (2). P. 294–306.

PACS: 82.35 Np

## Interaction mechanisms of polyvinyl alcohol molecules with carbon nanoparticles in aqueous solutions

*S. V. Likhomanova<sup>1,2,3</sup> and N. V. Kamanina<sup>1,3,4</sup>*

<sup>1</sup> JSC S. I. Vavilov State Optical Institute  
36/1 Babuskina st., St. Petersburg, 192171, Russia  
E-mail: lsv-87@bk.ru

<sup>2</sup> Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation  
67 Bolshaya Morskaia st., St. Petersburg, 190000, Russia

<sup>3</sup> NRC “Kurchatov Institute” – PNPI  
1 mcr Orlova Rosha, Gatchina, Leningradskaya oblast, 188300, Russia

<sup>4</sup> Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"  
5 Profesora Popova st., St. Petersburg, 197376, Russia

Received 19.08.2024; revised 27.12.2024; accepted 14.01.2025

***The investigations results of polyvinyl alcohol (PVA) 1 % aqueous solutions sensitized with a graphene oxide aqueous solution at different concentrations (0.05; 0.1 and 0.15 wt. % relative***

*to the PVA dry powder) and carbon nanoparticles (fullerene  $C_{70}$ , single walled nanotubes (SWCNTs)) at 0.1 wt. % concentrations spectral characteristics and viscosity parameters have been discussed in the present work. The electron spectra of the pristine PVA solutions have been demonstrated an absorption at a wave length 275–280 nm, that corresponds a carbonyl group ( $C=O$ ) of the PVA molecule. The graphene oxide aqueous solution have been neutralized an electron transition of the carbonyl group that lead to miss the absorption peak in the UV spectral region. Carbon nanoparticles ( $C_{70}$  and SWCNTs) sensibilization have been kept the electron transitions of polyvinyl alcohol. The viscosity reduce of the PVA-graphene oxide solutions has connected with an increase of the distance between the PVA molecules due to the graphene oxide layers locations among them. The viscosity increase of the PVA aqueous solutions, sensitized with the fullerenes and the carbon nanotubes, have been explained the presence of massive carbon nanoparticles clusters that do not interact with the polymer PVA molecules.*

*Keywords:* polyvinyl alcohol; graphene oxide; carbon nanotubes; fullerenes; electron transitions; viscosity.

## REFERENCES

1. Mohaimeed A. A., Iraqi Journal of Nanotechnology, synthesis and application, № 3, 59–70 (2022).
2. Cutroneo M., Silipigni L., Malinsky P., Slepicka P., Franco D. and Torrisi L., Polymers **16**, 1390 (2024).
3. Alkhaldi H., Alshorafa Z., Albarqi W., Alzahrani M. and Madani M., Materiali in tehnologije / Materials and technology **56** (1), 19–26 (2022).
4. Changzhi Z., Fei F., Ziyang Z., Hongliang L. and Shengjiang C., Optics and Lasers in Engineering **149**, 106798 (2022).
5. Majeed A. H., Nawras K. Al-Sh. and Alaa A. M., Optical and Quantum Electronics **55**, 1016 (2023).
6. Liu S., Li Y. and Su Y., Crystals **13**, 1639 (2023).
7. Choi T.-H., Lee H. W. and Uk Ha J., Appl. Opt. **62** (3), 584–591 (2023).
8. Kamanina N., Fedorova L., Likhomanova S., Zubtsova Y. and Kuzhakov P., Nanomaterials **14**, 737 (2024).
9. Kamanina N. V., Fedorova L. O. and Likhomanova S. V., Liq. Cryst. and their Appl. **24** (2), 75–82 (2024) [in Russian].
10. GOST 10779-78
11. Likhomanova S. V., Zubtsova Y. A. and Kamanina N. V., Journal of Optical Technology **90** (7), 414–416 (2023).
12. Rosenberg M. E. Polymeri na osnove vinylacetata. Leningrad, Chimia, 1983 [in Russian].
13. Brel A. K., Vasilkova E. A., Niazov L. N., Chaidarov A. A. and Achmedov V. N. Spectralnye metody analiza organicheskikh soedinenii. Buchara, Izdatelstvo “Durdona”, 2019.
14. Klímová K., Pumera M., Luxa J., Jankovský O., Sedmidubský D., Matějková S. and Sofer Z., J. Phys. Chem. C **120** (42), 24203–24212 (2016).
15. Dimiev A. M. Graphene oxide: a formation mechanism, a structure and chemical properties: Diss. Doctor chemical science. Kazan, KSU, 2022.
16. Torres-Dias A. C., Carbon. **123**, 145–150 (2017).
17. Eletskii A. V. and Smirnov B. M., Physics-Uspekhi **36** (3), 202–224 (1993).
18. Melezhyk A. V. and Tkachev A. G., Nanosystems: physics, chemistry, mathematics **5** (2), 294–306 (2014).