



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные и обзорные статьи, краткие сообщения, письма редактору по фотонике молекулярных, супрамолекулярных, полимерных и наноразмерных систем, фотохимии, фотобиологии, радиационной химии, плазмохимии, ядерной химии, химии новых атомов, процессам и материалам для оптических информационных систем.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 3, 2023 г.

ФОТОНИКА

Особенности люминесценции и светостойкости смешанных комплексов европия и гадолиния в полимерных пленках

И. Р. Мардалейшвили, Н. Л. Зайченко, Л. С. Кольцова, А. И. Шиенок, П. П. Левин, В. Б. Иванов 171

Спектральные свойства функциональных дистирильных производных BODIPY

А. А. Пахомов, А. В. Ефремова, М. А. Максимова, Ю. Н. Кононович, Д. С. Ионов, Н. О. Дубинец, В. И. Мартынов, А. М. Музафаров, М. В. Алфимов 177

Измерение фотоэлектрофизических характеристик проводящих слоев ККТ CSPBVR₃

Д. Н. Певцов, Г. А. Лочин, А. В. Кацаба, С. Б. Бричкин 186

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

Получение и исследование механически прочных нанокомпозиционных латексных материалов на основе полиуретан/оксид графена

С. А. Баскаков, Ю. В. Баскакова, Е. В. Дворецкая, С. С. Красникова, В. А. Лесничая, Ю. М. Шульга, В. Н. Василец 191

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Влияние ионов меди на реакционную способность кверцетина в свободно-радикальных реакциях и радиопротекторную активность

А. Г. Лысенко, А. А. Фенин 198

Влияние воздействия импульсным электронным пучком на профиль высвобождения хлорамфеникола из полимерных скаффолдов на основе полимолочной кислоты

А. А. Волохова, Д. В. Пономарев, И. А. Курзина, С. И. Твердохлебов 201

Радиационно-инициированное дегалогенирование фторорганических соединений в водных растворах

О. В. Тугай, В. С. Кособуцкий, Р. Л. Свердлов, С. Д. Бринкевич, С. Б. Ластовский 206

Кинетика изменения прочности ориентированного полипропилена при радиационно-окислительном старении

А. А. Далинкевич, И. М. Пискарев, Л. В. Фомин, Т. А. Ненашева 211

Особенности радиолитического β-дикетонатов

С. И. Власов, А. А. Смирнова, А. В. Пономарев, Д. А. Учкина, А. Ю. Шолохова, А. А. Митрофанов 218

Стабилизация дифракционных решеток, записанных в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола с добавкой йодоформа

С. А. Сергеев, С. В. Робу, А. Ю. Мешалкин, М. С. Йову 224

ПЛАЗМОХИМИЯ

Модифицирование структуры и повышение износостойкости сверхвысокомолекулярного полиэтилена при обработке в плазме низкого давления в гелии

В. Н. Василец, Ю. О. Веляев, Н. А. Торхов, А. А. Мосунов, Л. В. Потопахин, М. П. Евстигнеев 230

УДК 535.37

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СВЕТОСТОЙКОСТИ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

© 2023 г. И. Р. Мардалейшвили^а, Н. Л. Зайченко^а, Л. С. Кольцова^а,
А. И. Шиенок^а, П. П. Левин^б, В. Б. Иванов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение Науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бУчреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*E-mail: marli2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Изучено влияние гадолиния на люминесценцию европия в смешанных комплексах с теноилтрифторацетилацетоном и 1,10-фенантролином в пленках полиметилметакрилата и полиэтилена. Оценены масштабы изменения светостойкости при варьировании доли гадолиния и концентрации комплекса в полимере. Обнаружено усиление относительной интенсивности люминесценции в полиэтилене при увеличении доли гадолиния в комплексах, величина которого соответствует аналогичному эффекту для комплексов в кристаллическом состоянии. В пленках полиметилметакрилата этот эффект отсутствует, однако наличие гадолиния приводит к снижению скорости уменьшения интенсивности люминесценции при фотолизе.

Ключевые слова: хелатные комплексы, европий, гадолиний, полимеры, люминесценция, светостойкость

DOI: 10.31857/S0023119323030099, **EDN:** KDOSJW

Комплексы лантаноидов на основе бета-дикетонатов, и в частности европия, давно известны и широко применяются как люминесцирующие компоненты источников света, сенсоров и маркеров [1–4]. Это обусловлено высокой интенсивностью люминесценции благодаря сильному поглощению света, быстрому переносу энергии на ион европия и малым безызлучательным потерям энергии в самом ионе европия. Однако большинство из этих соединений не имеют необходимую для практического использования термо- и светостойкость. Наряду с поиском новых веществ, обладающих более интенсивной люминесценцией и высокой стабильностью [5–7], одним из эффективных способов получения материалов с улучшенными характеристиками является внедрение комплексов в твердые матрицы, в частности, в полимеры, а также в пористые стекла и наночастицы [1, 3, 8, 9]. Наиболее перспективным представляется направление, сочетающее оба подхода. Один из вариантов этого направления связан с получением новых комплексов или их смесей путем “разбавления” люминесцирующих ионов редкоземельного элемента другими, нелю-

минесцирующими ионами. Таким способом получены хорошо люминесцирующие порошки [10], пленки Ленгмюра–Блоджетт [11], золь-гелевые стекла [12] и полимерные пленки [13], эмиттером в которых является ион европия.

Основная цель данной работы – анализ особенностей люминесценции и светостойкости смешанных комплексов Eu^{3+} и Gd^{3+} в полимерных матрицах принципиально разной структуры. В соответствии с этим в качестве основных объектов выбраны комплексы с теноилтрифторацетилацетоном и 1,10-фенантролином общей формулы $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$. В качестве полимерных матриц использованы полиэтилен (ПЭ), отличающийся низкой полярностью и имеющий аморфнокристаллическую структуру, и более полярный полиметилметакрилат (ПММА), образующий полимерные стекла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смешанные комплексы формулы $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$, где $x = 0.6, 31, 56$ или 83%, получены по методике [14] из смеси нитратов ланта-

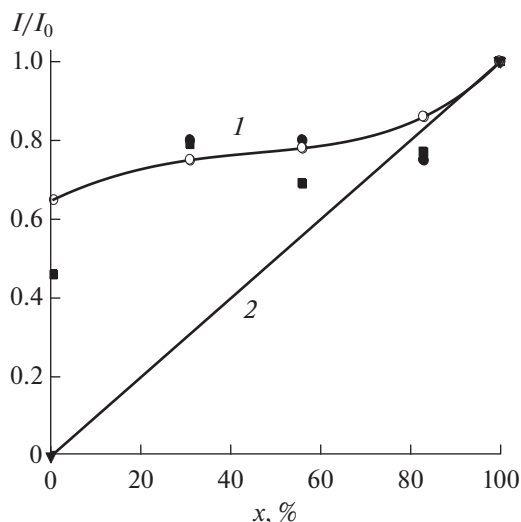


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности люминесценции смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ от содержания Eu^{3+} (x , %) в кристаллическом состоянии (линия 1, светлые точки) и в пленках ПЭ (темные точки). Концентрация комплексов в ПЭ составляет 2.0 ммоль/кг, толщина пленок 80 мкм, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 612$ нм. Прямая 2 — расчет для пропорциональной зависимости интенсивности люминесценции от содержания европия.

ноидов. При таком методе синтеза возможно образование трехкомпонентной смеси, состоящей из смешанного комплекса $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ и двух гомоядерных комплексов аналогичной структуры $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ и $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{Phen}$, состав которой определяется соотношением концентраций исходных солей металлов. Структура лигандов подтверждена количественным элементным анализом, а соотношение лантаноидов — анализом методом атомно-эмиссионной спектрофотометрии АЭС-ИСП (анализатор Iris Intrepid II, Thermo Electron Corporation).

В работе использовали промышленные полимеры: ПММА с молекулярной массой 160000, не содержащий дополнительных добавок, и полиэтилен (ПЭ) марки ПЭВД 15803-020. Пленки ПММА с добавками комплексов готовили медленным испарением растворителя из разбавленных растворов полимера и комплексов в метиленхлориде. Толщина пленок ПММА составляла 10–100 мкм (в основных опытах 50–60 мкм), концентрация комплексов 0.03–0.5% (0.3–5 ммоль/кг). Пленки ПЭ толщиной 80–90 мкм с заданным содержанием комплексов получены прессованием композиций, полученных смешением компонентов в смесителе типа Брабендер.

Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра MultiSpec-1501, стационарные спектры люминесценции — с использованием лабораторной люминесцентной установки, предна-

значенной для работы со свободными пленками и спектрофлуориметра CaryEclipse с использованием держателя для порошков. Интенсивность люминесценции оценивали по высоте сигнала в максимуме полосы эмиссии при 613 нм (возбуждение при 365 нм).

Кинетику возгорания и затухания люминесценции регистрировали на установке наносекундного лазерного фотолиза. В качестве источника возбуждения использовали азотный лазер (PRA LN 1000, длительность импульса 1 нс, длина волны излучения 337 нм), работающий в частотном режиме 10 Гц.

Облучение образцов в стационарном режиме осуществляли лампой ДРШ-1000 со светофильтрами БС-12 (ПЭ) и БС-6 (ПММА), выделяющих свет с $\lambda > 280$ нм, и $\lambda > 320$ нм, соответственно, что позволяло исключить прямой фотолиз полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Форма спектров стационарной люминесценции комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в кристаллическом состоянии при всех изученных содержаниях гадолиния не отличается от спектров $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$. Однако интенсивность люминесценции основной полосы с максимумом при 613 нм, соответствующему переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, (рис. 1, кривая 1) заметно выше ожидаемой на основании учета изменения содержания излучающего элемента — иона Eu^{3+} (рис. 1, прямая 2). В таких случаях принято говорить о практическом синергизме, так как регистрируемый показатель для смеси (смешанного комплекса) выше аддитивного, но его величина не превышает значение, достигаемое при использовании наиболее эффективного компонента — индивидуального комплекса Eu^{3+} .

Аналогичное усиление стационарной люминесценции в смешанных комплексах наблюдали и в пленках ПЭ (рис. 1, отдельные точки), при этом форма спектров идентична спектрам люминесценции комплексов в кристаллическом состоянии. Как видно на рис. 1, масштаб эффекта в ПЭ соответствует эффекту в кристаллическом состоянии. Как и для кристаллического состояния, наибольшее отклонение наблюдается при небольшом содержании европия в комплексе и, соответственно, при большом содержании гадолиния. Так, при содержании европия 0.6%, интенсивность люминесценции более чем на порядок превосходит аддитивную, и всего лишь в 2 раза меньше интенсивности люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$.

Пленки ПЭ, содержащие $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ или $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$, имеют две характерные особенности: сильную опалесценцию и существенно более низкую, по сравнению с расчетной, оптическую плотность в области поглощения лиган-

дов. Эти особенности свидетельствуют о наличии микро- и наноразмерных частиц — агрегатов комплексов, причем размеры и количество этих образований, благодаря изоморфной структуре гомо- и гетероядерных комплексов, практически не зависят от их состава.

В соответствии с полученными экспериментальными данными можно полагать, что усиление люминесценции смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ (и смесей комплексов $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ и $\text{Gd}(\text{TТА})_3\text{Phen}$) в ПЭ и в кристаллическом состоянии имеет общую природу — межмолекулярный и внутримолекулярный перенос энергии от нелюминесцирующих фрагментов $\text{Gd}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ к люминесцирующим фрагментам комплекса $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$.

Принципиально иной характер зависимости интенсивности люминесценции от состава комплексов наблюдается в пленках ПММА. В диапазоне концентраций 0.6–3.8 ммоль/кг, когда на длине волны возбуждения люминесценции обеспечивается прямо пропорциональная зависимость между содержанием комплекса и количеством поглощаемого света, интенсивность люминесценции пропорциональна содержанию европия в комплексе, а также содержанию комплекса в ПММА (рис. 2). Эти результаты соответствуют данным, полученным ранее для аналогичных смешанных комплексов европия с лантаном в ПММА [13]. Оптическая плотность в длинноволновой УФ-области поглощения пленок ПММА, содержащих $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$, пропорциональна содержанию комплексов вплоть до 5.0 ммоль/кг. Это обстоятельство, а также отсутствие опалесценции и незначительное рассеяние, свидетельствует об их распределении в ПММА на молекулярном уровне, аналогичном истинным растворам. Именно это обуславливает их основное отличие от пленок ПЭ — линейную зависимость люминесценции смешанных комплексов в ПММА от содержания Eu^{3+} . Связано это с отсутствием эффективного межмолекулярного переноса энергии между изолированными средой молекулами комплексов.

Люминесценция смешанных комплексов в пленках ПЭ и ПММА, как и комплекса самого европия, имеет две основные компоненты: медленную, соответствующую переходам из состояния $^5\text{D}_0$ (люминесценция при длине волны 580, 595 и 612 нм) и быструю, отвечающую переходам из состояния $^5\text{D}_1$ (535, 555 и 585 нм). Кинетические закономерности возгорания медленной и затухания быстрой люминесценции, анализируемые по наиболее интенсивным полосам при 585 и 613 нм, свидетельствуют о том, что в результате переноса энергии от триплетного состояния лиганда $^3\text{TТА}$ на ион европия происходит преимущественно заселение состояния $^5\text{D}_1$, которое является предше-

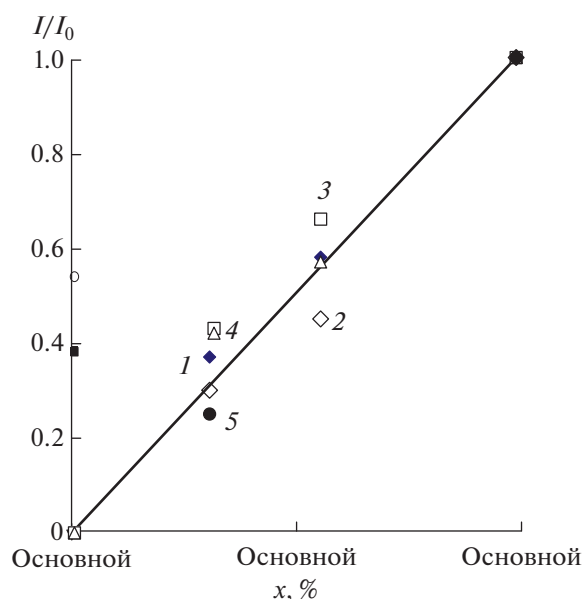


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности люминесценции смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ от содержания иона Eu^{3+} (x , %) в пленках ПММА. Концентрация комплексов 0.6 (1), 0.9 (2), 1.25 (3), 3.8 ммоль/кг (4), 15 ммоль/л (5).

ственным состоянием $^5\text{D}_0$. Наличие иона Gd^{3+} не влияет на скорости этих процессов (табл. 1), что подтверждает представление о том, что заселение уровней возбужденного состояния европия происходит только с участием триплетного состояния непосредственно связанного с ним лиганда. Роль триплетного состояния лиганда, связанного с ионом гадолиния, заключается лишь в передаче его энергии на лиганд, связанный с ионом европия.

Соотношение полос, характерных для быстрой (535, 555 и 585 нм) и медленной (580, 595 и 612 нм) люминесценции в ПММА и ПЭ практи-

Таблица 1. Относительные интенсивности (I/I_{max}) и константы скорости затухания быстрой (k_{fast}) и медленной люминесценции (k_{slow}) смешанных комплексов европия и гадолиния, содержащих 56% ($x = 56\%$) или 31% европия ($x = 31\%$), а также комплекса европия в отсутствие гадолиния ($x = 100\%$)

Параметр люминесценции	Значения параметров		
	$x = 100\%$	$x = 56\%$	$x = 31\%$
В пленке ПЭ			
I/I_{max}	1.0	0.83	0.53
$k_{\text{slow}}, \text{мс}^{-1}$	2.1	1.9	1.9
В пленке ПММА			
I/I_{max}	1.0	0.56	—
$k_{\text{slow}}, \text{мс}^{-1}$	1.34	1.46	—

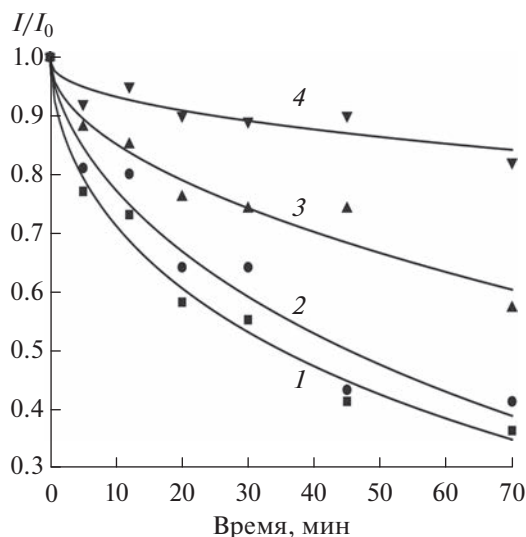


Рис. 3. Кинетические кривые уменьшения относительной интенсивности люминесценции комплекса $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ с содержанием европия 31% в пленках ПММА при облучении на воздухе светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda > 320$ нм. Концентрации комплекса 0.3 (1), 0.6 (2), 1.2 (3), 2.5 ммоль/кг (4), толщина пленок 60 мкм.

чески одинаково. Однако зависимости относительной интенсивности люминесценции смешанных комплексов от их состава, как и стационарной люминесценции, в пленках ПЭ и ПММА существенно различаются. В ПММА интенсивность люминесценции линейно уменьшается при увеличении содержания нелюминесцирующего иона Gd^{3+} . В пленке ПЭ, как и в случае стационарной люминесценции, наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости. Усиление как медленных, так и быстрых компонент люминесценции по сравнению с расчетными, подтверждает сделанный выше вывод о ключевой роли межмолекулярного переноса энергии с участием лигандов, который осуществляется до стадии передачи энергии на ион европия.

Детальные исследования свидетельствуют о том, что полимерная матрица влияет не только на интенсивность люминесценции и характер ее зависимости от состава комплекса, но и на устойчивость комплексов к действию света.

Как видно на рис. 3, относительная интенсивность люминесценции комплекса $\text{Eu}_{31}/\text{Gd}_{69}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в пленках ПММА средней толщины (в данном опыте — 60 мкм) быстро снижается при облучении, причем это происходит тем быстрее, чем ниже концентрация комплекса в полимере. Причины этого связаны с оптическими характеристиками образцов. Экспериментальным подтверждением этого положения является наличие общей зависимости (рис. 4) при фотоли-

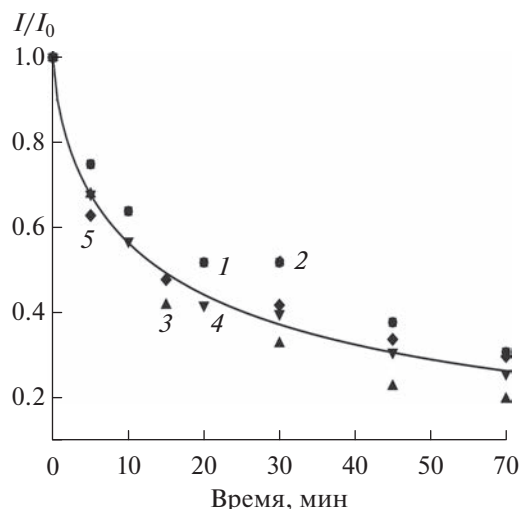


Рис. 4. Кинетика изменения относительной интенсивности люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в пленках ПММА при облучении образцов с одинаковой оптической плотностью (0.25 при $\lambda = 365$ нм), но с различной толщиной пленок (10–100 мкм) и концентрацией комплексов (0.6–6 ммоль/кг) (точки 1–4). Лампа ДРШ-1000, $\lambda > 320$ нм.

зе образцов с разной концентрацией комплекса при различной толщине пленок, выбранных таким образом, чтобы оптическая плотность образцов была одинаковой и составляла 0.25 на длине волны возбуждения люминесценции (365 нм).

Неожиданным оказалось существенное увеличение светостойкости для смешанных комплексов по сравнению с комплексом европия в отсутствие гадолиния (рис. 5), обнаруженное при исследовании образцов комплекса. Как видно на рис. 5, эффект особенно ярко выражен на начальных стадиях фотолиза и тем сильнее, чем выше содержание гадолиния в комплексе. Спектрофотометрический анализ распада комплексов при облучении свидетельствует о том, что комплекс гадолиния менее устойчив, чем аналогичный комплекс европия. Поэтому уменьшение поглощения в УФ-области, обусловленное фотопроцессами с участием лигандов, в смешанном комплексе также происходит быстрее, чем в комплексе европия, и сохранение люминесценции при фотолизе смешанных комплексов нельзя связать с общим повышением светостойкости системы.

Можно предположить поэтому, что более медленное снижение интенсивности люминесценции в смешанных комплексах обусловлено более быстрым расходом фрагмента $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ и, соответственно, уменьшением экранирования ТТА в комплексе европия. Более быстрое расходование пассивного в отношении люминесценции фрагмента с гадолинием приводит к увеличению доли света, поглощаемого фрагментом с европием и, следовательно, к увеличению люминесценции.

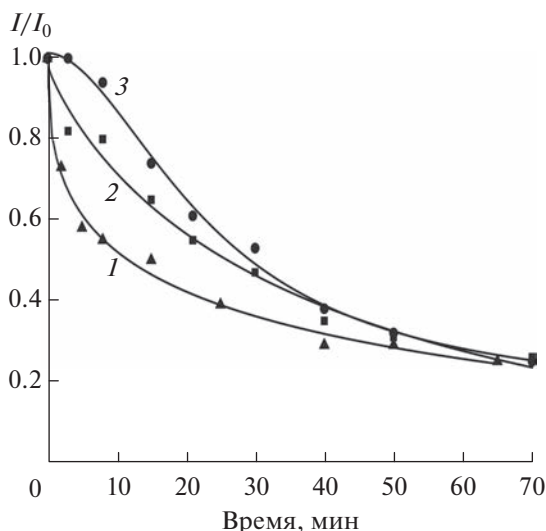


Рис. 5. Влияние содержания гадолиния на светостойкость комплексов $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ (1) и $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ (2, 3) в пленках ПММА при облучении светом лампы ДРШ-1000, $\lambda > 320$ нм. Содержание европия 100 (1), 56 (2) или 31% (3), концентрация комплексов 0.6 ммоль/кг.

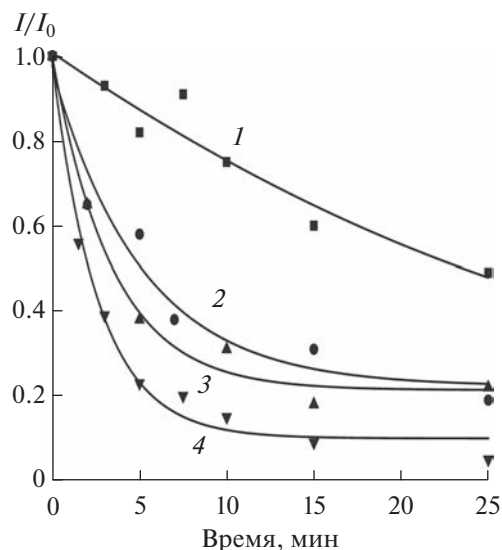


Рис. 6. Влияние гадолиния на светостойкость смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в пленках ПЭ. Содержание гадолиния 100 (1), 56 (2), 31 (3) или 0.6% (4). Облучение светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda > 280$ нм, толщина пленок 90 мкм, концентрация комплексов 2.0 ммоль/кг.

Это увеличение может частично компенсировать снижение интенсивности люминесценции, обусловленное расходом европия, что регистрируется как замедление в снижении относительной интенсивности люминесценции при облучении.

При облучении пленок ПЭ, содержащих смешанные комплексы, также наблюдается быстрое снижение интенсивности люминесценции (рис. 6). По сравнению с фотолизом в ПММА в ПЭ скорости процесса в присутствии ионов гадолиния резко возрастают, а сами скорости в ПЭ существенно больше, чем в ПММА (ср. рис. 6 и рис. 3 и 5).

Ранее в экспериментах по облучению полимерной композиции на основе ПЭ и $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ светом разного спектрального состава показано, что наибольшее нарушение люминесцентных качеств полимерной композиции вызывает действие коротковолновой составляющей УФ-света [15].

Дополнительной причиной более высоких скоростей уменьшения интенсивности люминесценции в ПЭ в сравнении с ПММА может являться снижение скорости межмолекулярного переноса энергии в микро- и наноразмерных агрегатах, в которых находится большая часть вещества, из-за быстрого образования “ловушек” (продуктов превращения комплексов), которые препятствуют переносу энергии на значительные расстояния.

ВЫВОДЫ

Обнаружена неаддитивная зависимость люминесценции от состава смешанных комплексов европия и гадолиния в их кристаллах и в пленках ПЭ. Так как константы скорости возгорания медленной и затухания медленной и быстрой люминесценции почти не зависят от состава комплекса, усиление люминесценции в ПЭ объяснено высокой эффективностью межмолекулярного переноса энергии в микро- и наноразмерных агрегатах вещества, образующихся в процессе приготовления пленок. Аналогичный механизм явления предполагается также и для комплексов в кристаллическом состоянии.

В пленках ПММА, в которых по данным спектrophотометрии распределение комплексов соответствует распределению в истинных растворах, эффект относительного усиления люминесценции не наблюдается.

Как и в растворах в органических растворителях, изученные комплексы характеризуются низкой устойчивостью к действию УФ-света в пленках ПММА и ПЭ. Присутствие гадолиния в смешанных комплексах способствует небольшой стабилизации в пленках ПММА к действующему свету, однако ускоряет снижение люминесценции в ПЭ.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Госзадания № FFZE – 2022-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nehra K., Dalal A., Hooda A., Bhagwan S., Saini R.K., Mari B., Kumar S., Singh D. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1249. № 131531.
2. Li P., Li H. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 441. № 213988.
3. Runowski M. // Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry: Modern Trends in Analysis; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019. P. 227–273.
4. Lunev A.M., Belousov Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 825.
5. Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е., Лунев А.М., Сидорчук А.В., Беззубов С.И., Тайдаков И.В. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 349.
6. Gontcharenko V. // Molecules 202 .V. 26. P. 2655.
7. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Yu.G. // Dyes and Pigments 2022. V. 201. № 110233.
8. Liu H.G., Park S., Jang K., Feng X.S., Kim C., Seo H.J., Lee Y.I. // J. Lumin. 2004. V. 106. P. 47.
9. Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. // J. Lumin. 2022. V. 242. № 11860.
10. Erostyak J., Buzady A., Hornyak I., Kozma L. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1998. V. 115. P. 21.
11. Zhong G.-L., Wang Y.-H., Wang C.-K., Pu B.-Y., Feng Y., Yang K.-Z., Jin J.-I. // J. Luminescence. 2002. V. 99. P. 213.
12. Liu Y, Ye C., Qian G., Qiu J, Wang M. // J. Lumin. 2006. V. 118. P. 158.
13. Мардалейшвили И.Р., Левин П.П., Иванов В.Б. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 7. С. 32.
14. Melby L.R., Rose N.J. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 5117.
15. Мардалейшвили И.Р., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Оптов В.А., Шиенок А.И. // Журн. пластические массы. 2007. 10. С. 29.

УДК 541.14:544.522.12

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИСТИРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

© 2023 г. А. А. Пахомов^{a, b}, А. В. Ефремова^b, М. А. Максимова^c, Ю. Н. Кононович^b,
Д. С. Ионов^{d, *}, Н. О. Дубинец^d, В. И. Мартынов^a, А. М. Музафаров^{b, e}, М. В. Алфимов^{d, f}

^a Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997 Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,
Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

^c МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119899 Россия

^d Центр фотохимии, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, Российская академия наук, Москва, 119421 Россия

^e Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
Российская академия наук, Москва, 117393 Россия

^f Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, 141707 Россия

*E-mail: Dmitriy.ionov@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Исследованы фотофизические свойства функциональных дистирильных производных BODIPY в различных растворителях. Показано, что во всех растворителях исследуемые соединения имеют схожие спектры поглощения и флуоресценции, характерные для дистирильных производных BODIPY. Небольшие bathochромные сдвиги спектров при увеличении полярности растворителя, а также несущественные изменения констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов свидетельствуют в пользу того, что состояния S_1 относятся к типу (π , π^*). Данные красители могут быть использованы для визуализации процессов в живых системах.

Ключевые слова: BODIPY, флуоресценция, сольватохромизм

DOI: 10.31857/S0023119323030105, **EDN:** KDPLDV

ВВЕДЕНИЕ

Флуорофоры на основе различных комплексов бора в настоящее время вызывают интерес у исследователей в связи с их потенциальным применением в качестве оптических материалов, флуоресцентных сенсоров и зондов, компонентов светоизлучающих диодов и солнечных батарей [1–3]. Среди наиболее известных представителей данного класса соединений являются бордифторидные производные дипиррометена (BODIPY). Данные соединения обладают рядом ценных свойств, такими как высокий молярный коэффициент экстинкции, острые полосы эмиссии, высокий квантовый выход флуоресценции, а также высокая химическая и термическая стабильность [4–7]. Одной из наиболее перспективных областей применения производных BODIPY является биовизуализация клеточных структур, для целей которой, в основном, используются флуорофоры с эмиссией в дальнем красном (ДК) и инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн. Дистирильные производные BODIPY, ввиду относительной простоты синтеза, являются

наиболее популярными представителями класса красителей BODIPY с эмиссией в ДК-ИК-области [8, 9]. Так, данные соединения используются для визуализации сверхвысокого разрешения в живых клетках [10], для фотодинамической терапии [11], в качестве универсального флуоресцентного зонда для определения грамм-положительных бактерий [12], в качестве триплетных сенситизаторов, в том числе для генерации синглетного кислорода [13–15].

В настоящей работе исследованы фотофизические свойства функциональных дистирильных производных BODIPY в ряде растворителей различной природы. Были изучены два дистирильных производных BODIPY, представляющие собой сложный эфир и соответствующую карбоновую кислоту (рис. 1). Несмотря на большую схожесть структуры и оптических свойств соединений, присутствие либо отсутствие метильной группы существенно образом меняет возможную область применения красителей. Метоксильное производное **1** за счет высокой гидрофобности может

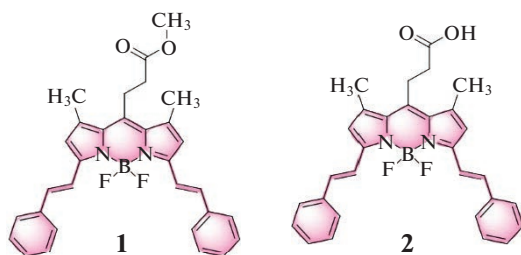


Рис. 1. Структуры дистирильных производных BODIPY: эфир (1), кислота (2).

использоваться для мечения клеток по мембранным структурам [16]. Карбоксильная функция в соединении **2**, во-первых, существенно увеличивает растворимость соединения в воде, а во-вторых, позволяет конъюгировать краситель с биомолекулами по аминок группам [17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. Функциональные дистирильные производные BODIPY **1**, **2** были получены способами, описанными ранее [18].

Измерение спектрально-люминесцентных характеристик флуорофоров. UV/VIS спектры поглощения измеряли с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1900. Спектры флуоресценции получали с использованием спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000. Квантовые выходы флуоресценции измеряли относительно стандарта крезиллового фиолетового в этаноле. Квантовый выход стандарта считали $\phi = 0.49$. Времена жизни флуоресценции измеряли с использованием времяразрешенного спектрофлуориметра Picoquant Fluotime 300. Возбуждение осуществлялось импульсным пикосекундным диодным лазером Picoquant LDH-P-C-375B с длиной волны 375 нм. Аппроксимация полученных данных выполнялась с использованием программы Picoquant EasyTau 2.

Квантово-химические расчеты. Для расчета структуры молекулы и ее электронных переходов были использованы метод теории функционала плотности (DFT) для основного состояния и метод нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) для возбужденного состояния с различными обменно-корреляционными функционалами (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0), а также метод одноконfigurационного взаимодействия (CIS). Использовался трехэкспонентный базисный набор TZVp [19], а также дисперсионная поправка D3BJ [20, 21]. Для учета растворителя использовалась модель поляризуемого континуума (PCM) [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исследуемых дистирильных производных BODIPY **1**, **2** представлены на рис. 1. Для данных соединений были изучены фотофизические свойства: спектры поглощения, стационарные и времяразрешенные спектры флуоресценции, квантовые выходы флуоресценции в различных растворителях (Табл. 1).

На рис. 2, 3 приведены нормированные спектры поглощения и флуоресценции производных BODIPY **1**, **2** в различных растворителях при комнатной температуре. Как видно из рисунков, во всех растворителях соединения **1** и **2** имеют схожие спектры поглощения, характерные для дистирильных производных BODIPY, с максимумом около 621–636 нм, соответствующему переходу $S_0 \rightarrow S_1$, и максимумом около 341–348 нм, соответствующему переходу $S_0 \rightarrow S_2$. Следует отметить, что соотношение пиков переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ в значительной степени зависят от природы растворителя. Так, интенсивность пика $S_0 \rightarrow S_2$ увеличивается в сильно полярных растворителях, таких как ацетонитрил. Спектры флуоресценции соединений **1** и **2** в различных растворителях содержат два разрешенных максимума при 621–636 нм и 671–695 нм (рис. 2, 3, табл. 1). Спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны, что свидетельствует о незначительных различиях в геометрии основного и возбужденного состояния. Небольшие батохромные сдвиги спектров при увеличении полярности растворителя и незначительные изменения констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов свидетельствуют в пользу того, что состояния S_1 относятся к типу (π, π^*) .

На рис. 4 представлены зависимости стоксового сдвига флуоресценции $\Delta\nu^{a-f}$ от функции ориентационной поляризуемости в соответствии с моделью, предложенной Липпертом и Матагой [23]:

$$\Delta\nu^{a-f} = 2 \frac{(\mu_e - \mu_g)^2 f(\epsilon, n)}{hca^3} + \nu_0^{a-f} = mf(\epsilon, n) + \nu_0^{a-f}, \quad (1)$$

где μ_e — дипольный момент в возбужденном состоянии; μ_g — дипольный момент в основном состоянии; a — радиус Онзагера; ν_0^{a-f} — стоксов сдвиг в газовой фазе; $f(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ — ориентационная поляризуемость среды.

Как можно видеть из рис. 4 значения $\Delta\nu^{a-f}$ для **2** в ацетоне и ацетонитриле значительно меньше значений для **1**, что свидетельствует, по-видимому, о наличии специфических взаимодействий соединения **2** с молекулами этих растворителей. Поэтому данные точки были исключены из рас-

Таблица 1. Фотофизические свойства дистирильных производных ВОДРУ 1,2

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{em}}, \text{ нм}$	Φ_F	Стоксов сдвиг, $\text{см}^{-1} (\text{нм})$	$\tau_F,$ нс	$k_r^a,$ 10^{-8} с^{-1}	$k_{nr}^a,$ 10^{-8} с^{-1}
1	о-Ксилол	627 (578) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.629)$	635 (695)	0.63	201 (8)	3.98	1.58	0.93
		627 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.672)$	635 (694)	0.67	201 (8)	4.27	1.57	0.77
	Хлороформ	625 (576) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 347 (334) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.744)$	634 (692)	0.74	227 (9)	4.24	1.75	0.61
		622 (575) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 346 (333) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.762)$	632 (689)	0.70	254 (10)	4.19	1.67	0.72
	Ацетон	615 (569) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 342 (330) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.780)$	626 (680)	0.73	286 (11)	4.37	1.67	0.62
		621 (573) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 345 (332) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.751)$	630 (688)	0.73	230 (9)	4.11	1.78	0.66
	Этилацетат	616 (569) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.773)$	625 (681)	0.65	234 (9)	4.40	1.48	0.80
		625 (576) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.720)$	635 (692)	0.45	252 (10)	3.88	1.16	1.42
	Ацетонитрил	614 (568) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 341 (328) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.800)$	624 (679)	0.61	261 (10)	4.42	1.38	0.88
		618 (570) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.769)$	628 (684)	0.48	258 (10)	4.04	1.19	1.29

Таблица 1. Окончание

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{em}}, \text{ нм}$	Φ_F	Стоксов сдвиг, $\text{см}^{-1} (\text{нм})$	$\tau_F, \text{нс}$	$k_r^a, 10^{-8} \text{ с}^{-1}$	$k_{nr}^a, 10^{-8} \text{ с}^{-1}$
2	о-Кеилол	627 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.638)$	636 (694)	0.78	226 (9)	3.96	1.97	0.56
	Толуол	626 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.717)$	634 (693)	0.82	201 (8)	4.00	2.05	0.45
	Хлороформ	625 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 347 (334) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.744)$	635 (693)	0.69	252 (10)	4.19	1.65	0.74
	Дихлорметан	623 (575) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 346 (332) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.758)$	633 (690)	0.76	253 (10)	4.19	1.81	0.81
	Ацетон	615 (568) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.788)$	624 (679)	0.61	234 (9)	4.33	1.41	0.90
	Диоксан	620 (572) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 345 (332) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.754)$	629 (686)	0.77	231 (9)	4.07	1.89	0.57
	Этилацетат	615 (568) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.798)$	625 (680)	0.78	260 (10)	4.32	1.81	0.51
	Диметилсульфоксид	624 (576) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.763)$	634 (690)	0.69	253 (10)	3.86	1.79	0.80
	Ацетонитрил	613 (567) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 341 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.806)$	621 (671)	0.71	210 (8)	4.39	1.62	0.66
	Этанол	611 (565) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$ 343 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.799)$	621 (676)	0.79	264 (10)	4.16	1.90	0.50

^a Рассчитаны по следующим формулам: $k_r = \Phi_F/\tau$, $k_{nr} = (1 - \Phi_F)/\tau$.

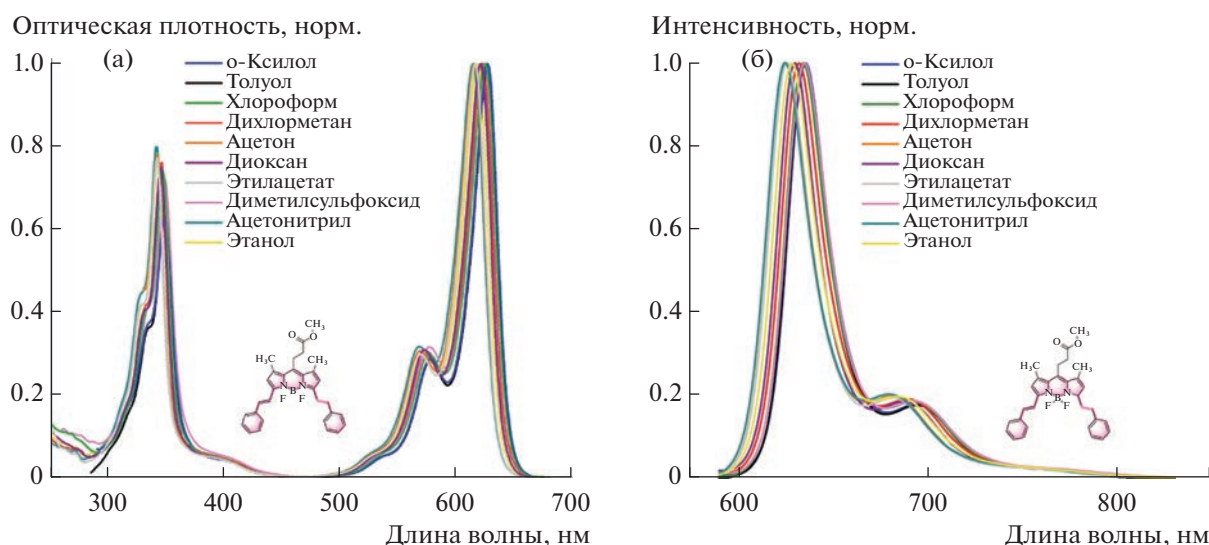


Рис. 2. Нормированные электронные спектры поглощения (а) и эмиссии (б) дистирильного производного BODIPY **1** ($\lambda_{\text{ex}} = 580$ nm) в различных растворителях ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ M) при комнатной температуре.

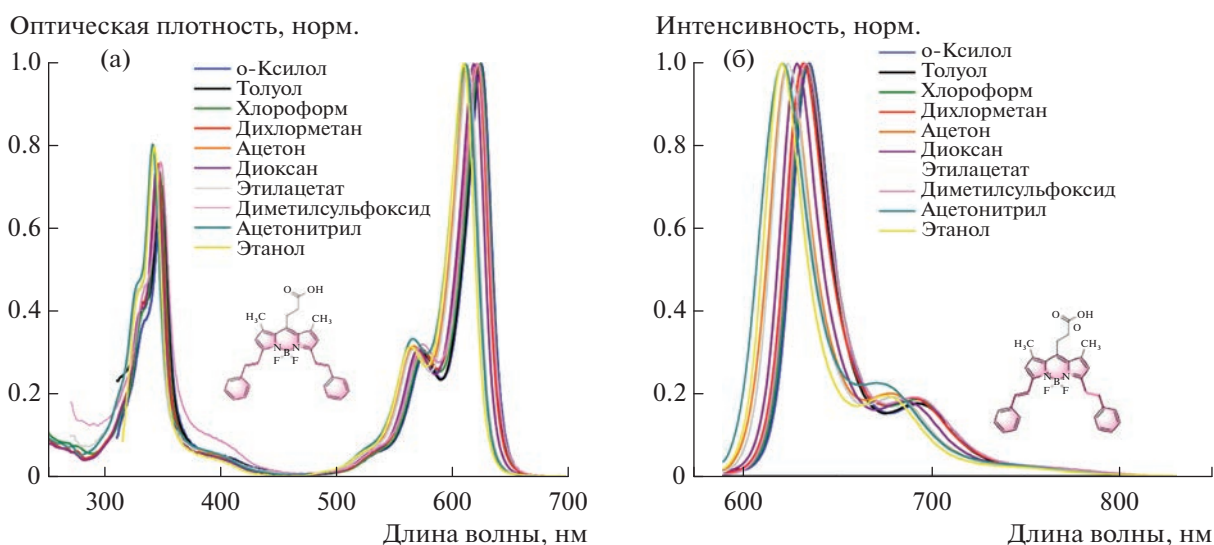


Рис. 3. Нормированные электронные спектры поглощения (а) и эмиссии (б) дистирильного производного BODIPY **2** ($\lambda_{\text{ex}} = 580$ nm) в различных растворителях ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ M) при комнатной температуре.

смотрения. Диэлектрическая проницаемость, коэффициенты преломления и значения ориентационной поляризуемости для исследованных растворителей представлены в табл. 2.

В табл. 3 представлены параметры, найденные из линейной аппроксимации по уравнению (1). Кроме этого, в табл. 3 приведены значения дипольных моментов в основном состоянии и радиусы Онзагера молекул, найденные из квантово-химического моделирования, также приведены значение дипольного момента в возбужденном состоянии, найденные из экспериментально по-

лученных параметров m . Дипольный момент молекулы в возбужденном состоянии увеличивается приблизительно на 2.5 Д для соединения **1** и на 2.1 Д для соединения **2**.

Для подтверждения полученных экспериментальных результатов, дополнительно было выполнено теоретическое исследование структуры **1** в различных растворителях.

Первым шагом были выполнены процедуры оптимизации геометрии структур в основном состоянии. Затем, используя полученные геометрии в качестве стартовых, были выполнены про-

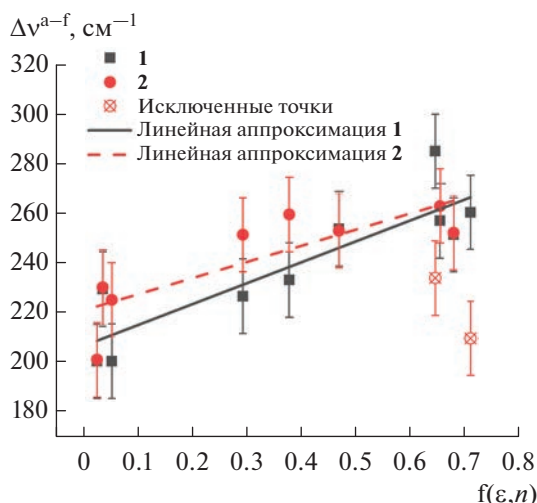


Рис. 4. Зависимость стоксового сдвига $\Delta\nu^{a-f}$ от функции ориентационной поляризуемости среды $f(\epsilon, n)$ для **1** и **2**.

цедуры оптимизации геометрии для возбужденного состояния. Расчеты показывают, что молекулы в основном и в первом синглетном возбужденном состоянии имеет плоскую структуру.

На рис. 5 приведены распределения электронной плотности высшей заселенной (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярной орбитали для соединения **1**, полученные из квантово-химических расчетов в газовой фазе, учет растворителя не вносит заметных изменений в наблюдаемую картину. При переходе электрона с ВЗМО на НСМО происходит перераспределение электронной плотности от бензольных колец

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость (ϵ), коэффициент преломления (n) и ориентационная поляризуемость ($f(\epsilon, n)$) растворителей [24]

Растворитель	ϵ	n	$f(\epsilon, n)$
Толуол	2.38	1.494	0.024
Диоксан	2.21	1.42	0.034
о-Ксилол	2.6	1.505	0.051
Хлороформ	4.8	1.444	0.293
Этилацетат	6.02	1.37	0.400
Дихлорметан	9.1	1.4211	0.476
Ацетон	20.6	1.357	0.648
Этанол	22.4	1.359	0.657
Диметилсульфоксид	47	1.427	0.682
Ацетонитрил	37.5	1.342	0.713

стирильных фрагментов к фрагменту BODIPY, что подтверждает предположение о (π, π^*) природе первого синглетного возбужденного состояния. В табл. 4 приведены значения длин волн, соответствующие переходам $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$ в различных растворителях, рассчитанные четырьмя методами, а также значения дипольных моментов. Для расчета дипольного момента возбужденного состояния соединения **1**, представленного в табл. 3, было использовано среднее значение дипольного момента в основном состоянии по набору растворителей. Наилучшее согласие с экспериментальными данными дает обменно-корреляционными функционалами PBE0.

На рис. 6 приведено сравнение положения максимумов спектров поглощения ($\nu_{\text{abs}}^{\text{exp}}$) и флуоресценции ($\nu_{\text{em}}^{\text{exp}}$) с рассчитанными энергиями переходов $S_0 \rightarrow S_1$ ($\nu_{\text{abs}}^{\text{calc}}$) и $S_1 \rightarrow S_0$ ($\nu_{\text{em}}^{\text{calc}}$). Для максимума спектров поглощения наблюдается линейная корреляция с частотами $S_0 \rightarrow S_1$ переходов для всех использованных методов. Параметры корреляции представлены в табл. 5. Для максимумов спектров флуоресценции линейной зависимости не наблюдается, что говорит, по-видимому, об ограниченной применимости выбранных методов для расчета возбужденных состояний исследуемой молекулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе изучены фотофизические свойства функциональных дистирильных производных BODIPY в ряде растворителей различной природы. Показано, что во всех растворителях исследуемые соединения имеют схожие спектры поглощения и флуоресценции, характерные для дистирильных производных BODIPY. Небольшие батохромные сдвиги спектров при увеличении полярности растворителя и незначительные изменения констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов

Таблица 3. Результаты аппроксимации зависимости стоксовой сдвига $\Delta\nu^{a-f}$ от функции ориентационной поляризуемости $f(\epsilon, n)$, радиус Онзагера — a , дипольные моменты в основном — μ_g и возбужденном — μ_e состоянии

Соединение	m , см ⁻¹	ν_0^{a-f}	R^2	a , Å	$\mu_e - \mu_g$ (Д)	μ_g (Д)	μ_e (Д)
1	83 ± 16	210	0.77	9.18	2.5 ± 0.3	4.83	7.3
2	64 ± 18	220	0.68	8.85	2.1 ± 0.3	4.82	6.9

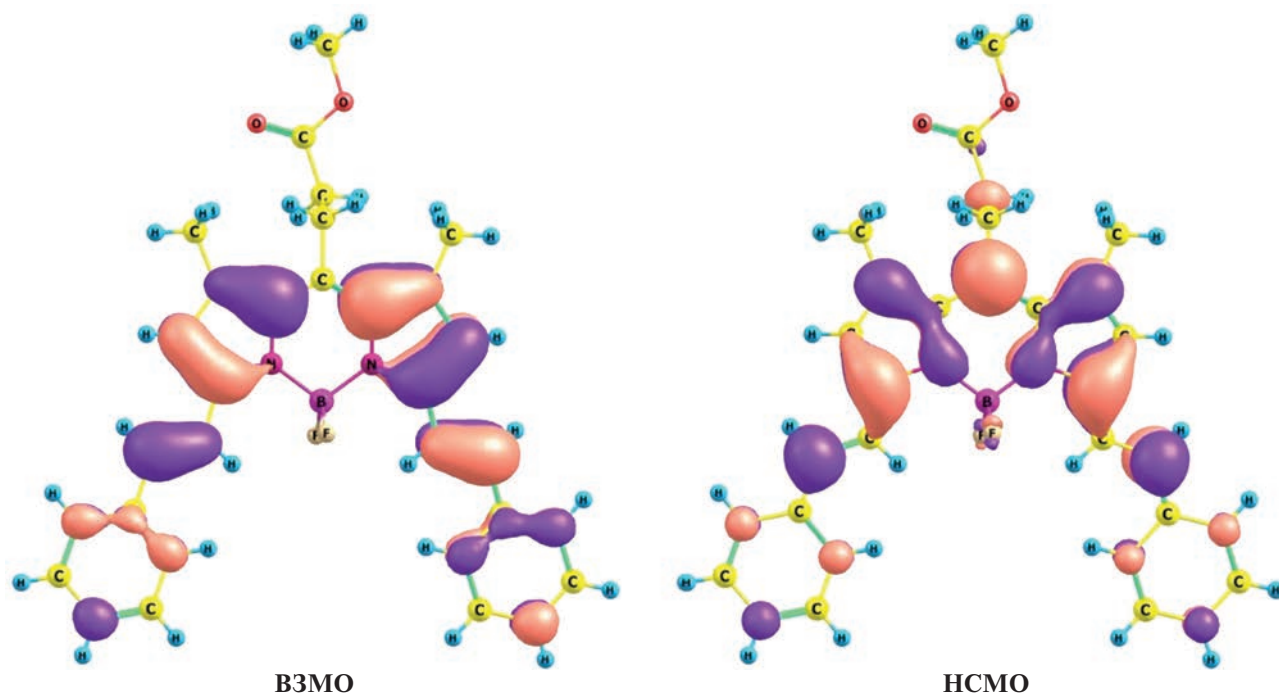


Рис. 5. Рассчитанные орбитали ВЗМО и НСМО для соединения **1** в газовой фазе с использованием обменно-корреляционного функционала PBE0.

Таблица 4. Энергии переходов молекулы **1**, рассчитанные различными методами и дипольные моменты в основном состоянии μ_g

	BHHLYP		CAM-B3LYP		CIS		PBE0		μ_g (Д)
	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow S_0$	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow S_0$	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow S_0$	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow S_0$	
Газовая фаза	475.5	497.3	480.5	504.5	443.3	459.6	492.2	514.6	3.43
Толуол	524	565.5	528	570.5	480.1	509.5	546.1	590.2	4.27
Хлороформ	520.2	599.5	524.4	603	476.4	533.2	542.2	629.2	4.73
Дихлорметан	518.2	616.8	522.3	619.4	474.5	544.8	540.2	649.4	5.06
Ацетон	513.2	629.1	517.4	631.1	470.3	552.9	534.7	663.6	5.24
Этанол	513.4	630.5	517.6	632.5	470.4	553.9	534.8	665.3	5.26
Диметилсульфоксид	521.6	634.7	525.6	636.4	476.7	556.6	544.2	670.1	5.34
Ацетонитрил	512	633.4	516.2	635.2	469.3	555.8	533.3	668.7	5.31

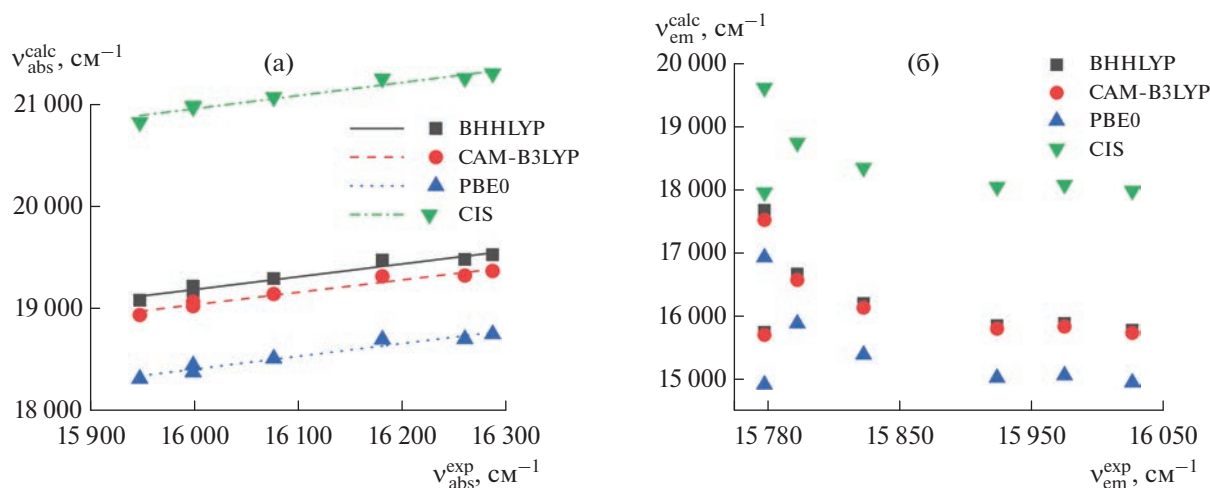


Рис. 6. Сравнение положения максимумов спектров поглощения ($v_{\text{abs}}^{\text{exp}}$) и флуоресценции ($v_{\text{em}}^{\text{exp}}$) соединения **1** в различных растворителях с рассчитанными энергиями переходов $S_0 \rightarrow S_1$ ($v_{\text{abs}}^{\text{calc}}$) и $S_1 \rightarrow S_0$ ($v_{\text{em}}^{\text{calc}}$).

свидетельствуют в пользу того, что состояния S_1 относятся к типу (π , π^*). Дипольный момент молекул в возбужденном состоянии увеличивается на 2.5 Д для соединения **1** и на 2.1 Д для соединения **2**. Таким образом фотофизические характеристики полученных соединений слабо зависят от среды, что может быть полезно при дальнейшем применении красителей для визуализации процессов в живых системах. Для подтверждения полученных экспериментальных результатов было выполнено теоретическое исследование методом теории функционала плотности (DFT).

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа по синтезу и изучению оптических свойств соединений была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-73-20194). Характеристика полученных соединений методом ЯМР-спектроскопии проведена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС

Таблица 5. Параметры линейной $v_{\text{abs}}^{\text{calc}} = av_{\text{abs}}^{\text{exp}} + b$ корреляции максимумов спектра поглощения и рассчитанной энергии переходов в различных растворителях

Метод расчета	a	b , cm^{-1}
BHHLYP	1.27	−1057
CAM-B3LYP	1.23	−585
PBE0	1.27	−1868
CIS	1.30	229

РАН. Измерение времен жизни флуоресценции выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka K., Chujo Y. // NPG Asia Mater. 2015. V. 7. № 11. P. e223–e223.
2. Frath D., Massue J., Ulrich G. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2014. V. 53. № 9. P. 2290–2310.
3. Li D., Zhang H., Wang Y. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 21. P. 8416–8433.
4. Loudet A., Burgess K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 11. P. 4891–4932.
5. Kowada T., Maeda H., Kikuchi K. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 14. P. 4953–4972.
6. Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 1. P. 77–88.
7. Martynov V.I., Pakhomov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 10. P. 1213–1262.
8. Lu H., Mack J., Yang Y. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 13. P. 4778–4823.
9. Tao J., Sun D., Sun L. et al. // Dye. Pigment. 2019. V. 168. P. 166–174.
10. Zhang Y., Song K.-H., Tang S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 40. P. 12741–12745.
11. Liu Y., Xu C., Teng L. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 13. P. 1956–1959.
12. Kwon H., Liu X., Choi E.G. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2019. V. 58. № 25. P. 8426–8431.
13. Huang L., Yu X., Wu W. et al. // Org. Lett. 2012. V. 14. № 10. P. 2594–2597.

14. Ünlü H., Okutan E. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 18. P. 10424–10431.
15. Turan I.S., Yıldız D., Turksoy A. et al. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. V. 55. № 8. P. 2875–2878.
16. Pakhomov A.A., Deyev I.E., Ratnikova N.M. et al. // *Biotechniques*. 2017. V. 63. № 2.
17. Martynov V.I., Pakhomov A.A., Popova N.V. et al. // *Acta Naturae*. 2016. V. 8. № 4. P. 33–46.
18. Pakhomov A.A., Efremova A.V., Kononevich Y.N. et al. // *ChemPhotoChem*. P. In Press.
<https://doi.org/10.1002/cptc.202200324>
19. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
20. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. № 7. P. 1456–1465.
21. Kruse H., Goerigk L., Grimme S. // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. № 23. P. 10824–10834.
22. Barone V., Cossi M. // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102. № 11. P. 1995–2001.
23. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956. V. 29. № 4. P. 465–470.
24. Smallwood I.M. London: Elsevier, 1996.

УДК 544.774.4

ИЗМЕРЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ ККТ CSPBVR₃

© 2023 г. Д. Н. Певцов^{a, b, *}, Г. А. Лочин^{a, b}, А. В. Кацаба^{b, c}, С. Б. Бричкин^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект ак. Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 53, Москва, 119991 Россия

*E-mail: pevtsov.dn@phystech.edu

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Синтезированы коллоидные квантовые точки перовскитов химического состава CsPbBr₃. Для этих частиц методом стационарной спектрофлуориметрии определены средний размер ансамбля частиц и полидисперсность образца. Из полученных частиц изготовлены проводящие слои и измерены их электрофизические характеристики. Установлен дырочный характер проводимости, измерены проводимость слоя (0.04 См/м), подвижность (0.8 см²/(В × с)) и концентрация свободных носителей заряда (3.01 × 10²¹ м⁻³). В соответствии с литературными данными, полученное значение подвижности выше типичных получаемых значений на 1–2 порядка. Показано, что высокая полидисперсность имеет слабое влияние на электрофизические и транспортные характеристики в полученных слоях.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, неорганические перовскиты, полевой транзистор, подвижность носителей заряда

DOI: 10.31857/S0023119323030117, **EDN:** KDYBIW

ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные перовскиты представляют собой новые материалы с уникальными электрическими и оптическими свойствами [1]. Солнечные элементы на основе металлоорганических галогенидных перовскитов демонстрируют эффективность преобразования солнечной энергии на уровне 25% [2]. Металлоорганические галогенидные перовскиты имеют крайне низкую устойчивость на воздухе. В связи с этим последнее время активно исследуются нанокристаллы (НК) неорганических перовскитов состава CsPbX₃, где X = Cl, Br и I. Эти материалы имеют более высокую стабильность на воздухе, узкие спектральные полосы, высокий квантовый выход люминесценции, а также способность к перестройке оптических свойств за счет эффекта размерного квантования, свойственного нанокристаллическим полупроводникам. Эти материалы имеют перспективы использования в фотоприемниках [3], светоизлу-

чающих диодах [4, 5], полевых и светоизлучающих транзисторах [6, 7].

Интерес именно к нанокристаллам перовскитов обусловлен возможностью получения частиц методом высокотемпературного коллоидного синтеза. Особенностью метода является относительная дешевизна и использование доступных прекурсоров [8]. Получаемые в результате нанокристаллы легко растворимы в неполярных растворителях, что открывает возможность к изготовлению однородных функциональных слоев на основе коллоидных квантовых точек (ККТ) доступными и широко масштабируемыми жидкофазными методами.

На электрофизические свойства получаемых слоев большое влияние оказывают однородность частиц по размерам и среднее расстояние между ними [9]. Ключевое влияние этих факторов объясняется прыжковым механизмом переноса носителей заряда, заключающемся в туннелировании носителя заряда с одной квантовой точки на

другую. Увеличение межчастичного расстояния приводит к увеличению высоты и ширины барьера, который необходимо преодолеть носителю заряда для перескока на соседнюю частицу. Неоднородность частиц по размерам приводит к уменьшению плотности упаковки и появлению дополнительных энергетических барьеров.

В работе нами были синтезированы ККТ неорганических перовскитов состава CsPbBr_3 . Были исследованы оптические свойства частиц, определен средний размер частиц в ансамбле и степень полидисперсности образца. На основе полученных точек были изготовлены фоторезистор и полевой транзистор, для которых были получены электрофизические характеристики, такие как проводимость слоя, подвижность и концентрация носителей заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц

Для синтеза были взяты следующие реагенты: карбонат цезия (97%, Aldrich), бромид свинца (99.999%, Aldrich), олеиновая кислота (OA, 90%, Aldrich), 1-октадецен (ODE, 90%, Aldrich), олеил-амин (OLA, 80–90%, Acros Organics).

Квантовые точки перовскитов CsPbBr_3 получали двухстадийно согласно методике [10]. На первом этапе получали олеат цезия (CsOA). Для этого было взято 0.326 г (1 ммоль) Cs_2CO_3 , 7.90 мл OA и 3.42 мл ODE.

В заполненный азотом реактор были внесены Cs_2CO_3 , OA и ODE. Смесь была нагрета до 110°C и при этой температуре продувалась азотом в течение 30 мин при перемешивании. Далее реакционная смесь вакуумировалась при 110°C в течение 4 ч. После сушки образец переливали в вialу, наполненную аргоном.

На втором этапе для получения ККТ использовали 0.14 г (0.376 ммоль) PbBr_2 , 2 мл OA, 2 мл OLA, 10 мл ODE и 0.5 мл 0.4 М CsOA в OA.

В наполненную аргоном трехгорлую колбу внесли PbBr_2 , OA, OLA и ODE и дегазировали в вакууме в течение 1 ч при 120°C. Далее температуру повышали до 185°C и быстро вводили 0.25 мл раствора CsOA . Через 5 с реакцию останавливали резким охлаждением на ледяной бане. Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц CsPbBr_3 от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого 7 мл раствора ККТ помещали в пробирку и центрифугировали 10 мин при 8000 об./мин. Полученный надосадочный раствор был слит. К осадку добавляли 2 мл этилацетата, промывая осадок на стенках. Далее этилацетат удаляли, осадок высушивали и

редиспергировали в 2 мл *n*-гексана. Полученный раствор центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об./мин. Надосадочную жидкость использовали в качестве рабочего раствора, осадок удаляли.

Спектрально-кинетические измерения

Стационарные спектры поглощения измерялись с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC. Стационарные спектры флуоресценции и матрицы возбуждение–люминесценция измерялись на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Все измерения проводились в стандартных флуоресцентных кварцевых кюветах с внутренним квадратным сечением 1 × 1 см при комнатной температуре без термостатирования. Люминесцентные измерения проводились с соблюдением стандартного требования низкой оптической плотности на длинах волн возбуждения и наблюдения.

Изготовление пленок ККТ CsPbBr_3

Для получения проводящих пленок была разработана следующая методика “прореживания” лигандов. Предварительно было подготовлено два рабочих раствора.

Раствор 1: к 2 мл коллоидно стабильного раствора ККТ добавляли 6 мл этилацетата, центрифугировали в течение 15 мин при скорости 8000 об./мин. После этого надосадочный слой удаляли, а осадок редиспергировали в 1 мл *n*-гексана.

Раствор 2: к 20 мл метилацетата добавили 0.02768 г нитрата свинца. Раствор погружали в ультразвуковую ванну на 15 мин для ускорения процесса растворения.

Полученные растворы наносили на предварительно очищенные подложки методом *spin-coating* следующим образом:

На подложку, вращающуюся со скоростью 1000 об./мин, наносили 35 мкл раствора 1. После этого наносили 50 мкл раствора 2 и центрифугировали при скорости 2000 об./мин. Приведенная процедура повторялась требуемое количество раз.

Пленки, полученные по этой методике, были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и стилусной профилометрии. Профили поверхности были получены на стилусном профилометре Alpha-Step D-500, KLA.

Измерение электрофизических характеристик

Оценка фотоэлектрических характеристик детекторов пламени на основе НК проводилась по величине сопротивления фоторезисторов при различных уровнях освещенности активной площади детекторов. Измерения вольтамперных ха-

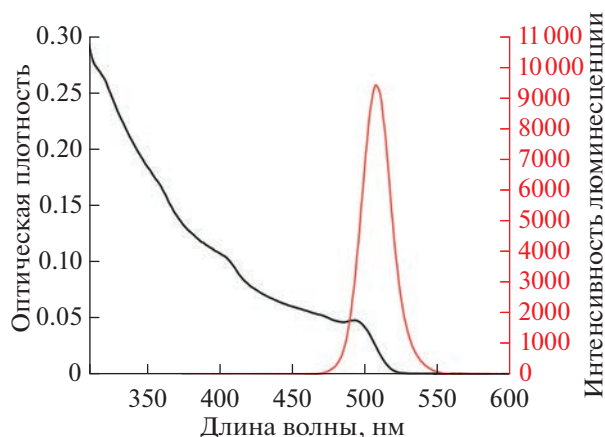


Рис. 1. Спектр поглощения (черный) и спектр люминесценции (красный) полученных ККТ CsPbBr₃.

рактических проводились по следующей методике. Исследуемый образец помещался в специальный держатель, который обеспечивал его позиционирование и электрический контакт подпружиненных позолоченных электродов с образцом. В качестве источника напряжения использовался программируемый блок питания АКИП 1142/3G. Измерения тока, протекающего через образец, проводилось с помощью преобразователя ток-напряжение и вольтметра АКИП В7-78/1. Диапазон изменения смещения — 0.0–6.0 В с шагом 0.1 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация растворов нанокристаллов ККТ CsPbBr₃

Для характеристики полученных растворов были получены спектры поглощения и люминесценции (рис. 1).

Для оценки среднего диаметра частиц была использована экспериментальная зависимость положения экситонного пика от размера частиц [11]:

$$E_g(d) = E_g(\infty) + \frac{1}{a + bd + cd^2}, \quad (1)$$

где $E_g(\infty) = 2.25$ эВ, $a = -1.26$ эВ⁻¹, $b = 0.996$ нм⁻¹ эВ⁻¹, $c = -0.0324$ нм⁻² эВ⁻¹, $E_g(d)$ — положение экситонного пика в эВ, d — средний диаметр частиц. Отсюда был получен средний размер частиц — 7.4 нм.

Для получения величин однородного и неоднородного уширений была измерена и проанализирована матрица “возбуждение–люминесценция” раствора ККТ CsPbBr₃ (рис. 2). Для анализа использовалась методика из работы [12].

В результате обработки были получены следующие значения: однородная ширина экситонного пика спектра возбуждения (δ_{ex}) составила 15.7 нм, однородная ширина спектра флуоресценции (δ_{em}) — 11.4 нм, а ширина профиля неоднородного уширения (δ_{pos}) составила 17.6 нм.

Для оценки степени полидисперсности образца была продифференцирована кривая (1):

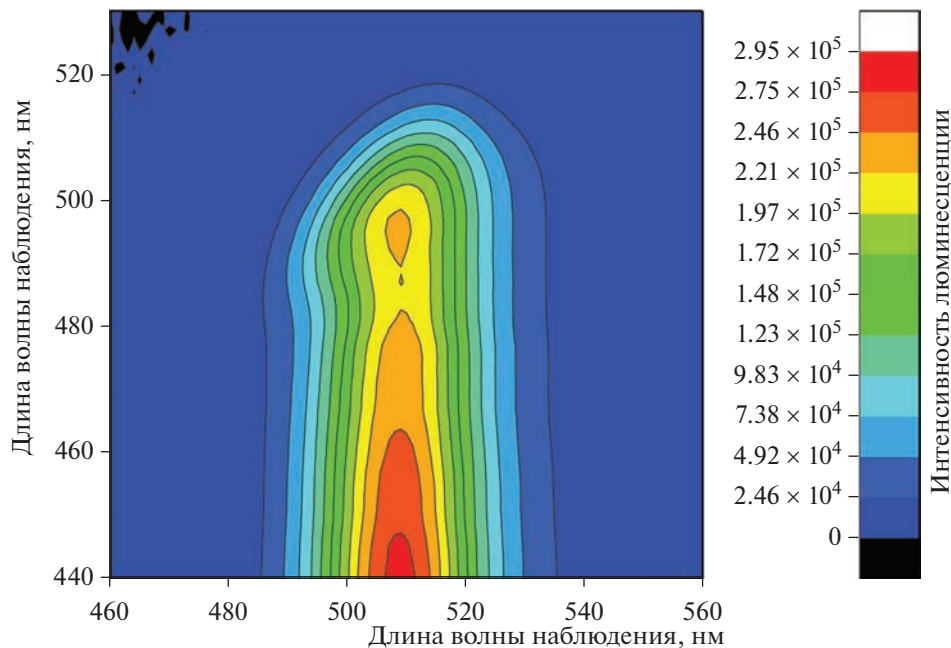


Рис. 2. Матрица “возбуждение–люминесценция” полученных ККТ CsPbBr₃.



Рис. 3. Темновая вольт-амперная характеристика полученного образца (черный) и линейная аппроксимация полученной характеристики (красный).

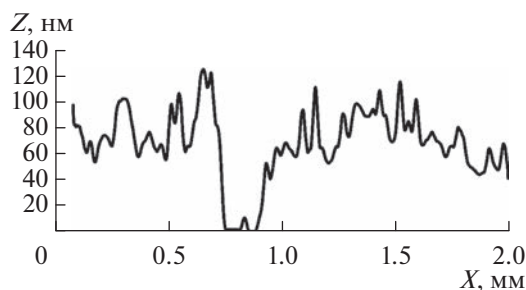


Рис. 4. Профиль поверхности.

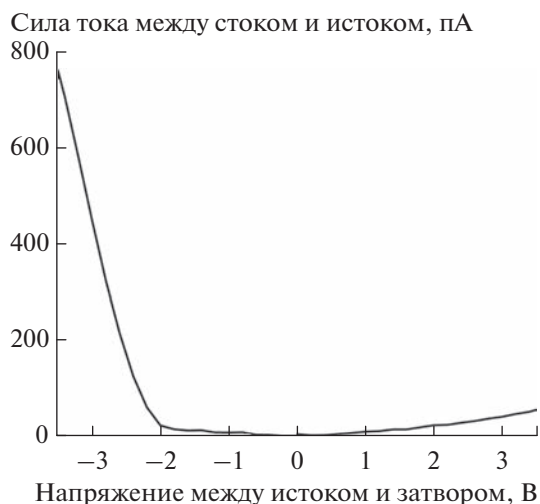


Рис. 5. Зависимость модуля силы тока между стоком и истоком от напряжения между истоком и затвором. Область отрицательных значений напряжений соответствует инжектированию дырок в проводящий слой, область положительных значений напряжения — электронов.

$$\frac{\delta\lambda}{\langle\lambda\rangle} = -\frac{\delta E}{\langle E\rangle} = \frac{(\langle E\rangle - Eg(\infty))}{\langle E\rangle} (b\langle d\rangle + 2c\langle d\rangle^2) \frac{\delta d}{\langle d\rangle}, \quad (2)$$

где $\delta\lambda$ — ширина профиля неоднородного уширения, $\langle\lambda\rangle$ — положение пика, δd — стандартное отклонение распределения по размерам. После подстановки значений было получено значение $\delta d = 3$ нм, относительная полидисперсность образца $\delta d/\langle d\rangle$ составила 41.7%.

Фотоэлектрофизические характеристики проводящих слоев KKT CsPbBr₃

Для количественного измерения фотоэлектрофизических характеристик было изготовлено два образца. На кремниевую подложку со встречно-штыревыми золотыми электродами было нанесено 5 слоев. Для полученного образца были измерены вольтамперные характеристики (рис. 3).

Темновое сопротивление слоя составило 357 МОм. Для определения равномерности и толщины полученного слоя были получены профили поверхности методом стилусной профилометрии (рис. 4). Из них следует, что толщина слоя составляет 70 нм, а проводимость $\sigma = 0.04$ См/м.

На кремниевую подложку со структурой полевого транзистора было также нанесено 5 слоев. Для полученного образца были измерены зависимости силы тока между стоком и истоком в зависимости от напряжения на затворе при напряжении между стоком и истоком 1 В (рис. 5).

Методом полевого транзистора был установлен дырочный характер проводимости полученных слоев. Определение величины подвижности дырок в таких слоях производилось по формуле

$$\mu = \frac{L}{W} \frac{1}{C V_{sd}} \frac{\delta I_{sd}}{\delta V_{sg}}, \quad (3)$$

где μ это подвижность носителей заряда, L — расстояние между электродами, W — длина электрода, V_{sd} — напряжение между стоком и истоком, $\delta I_{sd}/\delta V_{sg}$ — наклон линейного участка зависимости силы тока между стоком и истоком в зависимости от напряжения на паре электродов исток–затвор, C — емкость единицы площади конденсатора, образованного затвором, слоем изолятора толщины d и слоем исследуемого материала, которая была рассчитана по формуле

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d}. \quad (4)$$

В нашем случае $L = 28$ мкм, $W = 750$ мкм, $V_{sd} = 1$ В, $\delta I_{sd}/\delta V_{sg} = 586 \times 10^{-12}$ А/В, $C = 2.242 \times 10^{-7}$ Ф $\times$ м⁻². Для полученного слоя дырочная подвижность составила 0.8 см²/(В $\times$ с), что на один-два порядка выше типично получаемых значений [6, 13]. Однако, в некоторых системах перовскитов

CsPbBr₃ наблюдали более высокие значения дырочной подвижности [14]. Стоит отметить, что в полученной системе высокая полидисперсность не оказывает существенного влияния на транспорт носителей заряда в слое ККТ. Это может быть связано со слабым проявлением квантово-размерного эффекта и, как следствие, высокой плотностью упаковки НК.

Из полученных данных можно получить расчетное значение концентрации носителей заряда:

$$N = \frac{\sigma}{q\mu}. \quad (5)$$

Полученное значение концентрации носителей заряда составило $3.01 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы и охарактеризованы нанокристаллы CsPbBr₃. Анализ спектральных характеристик показал, что несмотря на узкие спектральные линии, полученный образец имеет высокую полидисперсность — 41.7%. Из анализа фотоэлектрофизических характеристик слоев коллоидных квантовых точек CsPbBr₃ следует дырочный характер проводимости. Значение подвижности дырок в слоях составило $0.8 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$. Это выше типично наблюдаемых значений и может быть востребовано в практических приложениях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245). Измерения профилей поверхности проведены с использованием исследовательских ресурсов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского

центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deschler F., Price M., Pathak S., Klintberg L.E., Jarasch D.-D., Higler R., Hüttner S., Leijtens T., Stranks S.D., Snaith H.J., Atatüre M., Phillips R.T., Friend R.H. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1421.
2. Чикалова—Лузина О.П., Вяткин В.М., Щербakov И.П., Алешин А.Н. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. Вып. 8. С. 1333—1338.
3. Ahmad S., Kanaujia P.K., Beeson H.J., Abate A., Deschler F., Credgington D., Steiner U., Prakash G.V., Baumberg J.J. // ACS Appl Mater. Interfaces. 2015. № 7. P. 25227.
4. Ye J., Byranvand M.M., Martínez C.O., Hoye R.L., Saliba M., Polavarapu L. // Angewandte Chemie. № 133(40). P. 21804—21828.
5. Zhang C., Wang S., Li X., Yuan M., Turyanska L., Yang X. // Advanced Functional Materials. № 30(31). P. 1910582.
6. Kim J., Hu L., Chen H., Guan X., Anandan P.R., Li F., Wu T. // ACS Materials Letters. № 2(11). P. 1368—1374.
7. Zhou S., Zhou G., Li Y., Xu X., Hsu Y. J., Xu J., Lu X. // ACS Energy Letters. № 5(8). P. 2614—2623.
8. Иванчихина А.В., Пундинов К.С. // Химия высоких энергий. Т. 54. № 5. С. 361—369.
9. Gilmore R.H., Lee E.M., Weidman M.C., Willard A.P., Tisdale W.A. // Nano letters. № 17(2). P. 893—901.
10. Chang Lu, Marcus W. Wright, Xiao Ma et al. // Chemistry of Materials. 2019. V. 31 № 1. P. 62—67.
11. Jorick Maes, Lieve Balcaen, Emile Drijvers et al. // J. Phys. Chem. Let. 2018. V. 9. № 11. P. 3093—3097.
12. Tovstun S.A., Gadomska A.V., Spirin M.G., Razumov V.F. // J. Luminescence. 2022. V. 252. P. 119420.
13. Mandal A., Ghosh A., Senanayak S.P., Friend R.H., Bhattacharyya S. // J. Phys. Chem. Let. 2021. V. 12(5).
14. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Kirilenko D.A. et al. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 256—262.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 542.87+543.422.3-74

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ ПРОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАТЕКСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАН/ОКСИД ГРАФЕНА

© 2023 г. С. А. Баскаков^а, Ю. В. Баскакова^а, Е. В. Дворецкая^а, С. С. Красникова^а,
В. А. Лесничая^а, Ю. М. Шульга^а, В. Н. Василец^{б, *}

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семёнова 1,
Черноголовка, Московская обл., 1142432 Россия

^бФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
пр. Академика Семёнова 2/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: vnyasilets@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы наноккомпозиты, полученные на основе водного полиуретанового латекса и оксида графена. Структура и состав наноккомпозитов исследованы методами элементного анализа, оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, ДСК и термогравиметрии. Наноккомпозиты показали более высокую термическую устойчивость и повышенную механическую прочность по сравнению с исходным полимером. Установлено, что модуль Юнга пленок латекса после введения оксида графена в количестве 2 вес. % увеличивается почти в шесть раз. При этом напряжение при разрыве снижается незначительно на 10–15%. Обнаружено влияние размера частиц оксида графена на механические свойства композитов, а именно: композиты с более “крупными” частицами оксида графена имеют более высокое значение модуля Юнга, а их относительное удлинение при разрыве уменьшается.

Ключевые слова: полиуретан, оксид графена, наноккомпозиты, ИК спектры, ТГА, ДСК, механические свойства

DOI: 10.31857/S0023119323020043, **EDN:** NGNGZA

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие использование графеновых материалов (графеновые нанопластины, оксид графена (ОГ), восстановленный оксид графена (ВОГ) и др.) для приготовления полимерных композитов открыло новую интересную область в материаловедении. Графенсодержащие полимерные композиционные материалы (ПКМ) демонстрируют значительное улучшение механических, физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, которые обычно не могут быть достигнуты при использовании чистых полимеров [1–4]. Полиуретаны (ПУ) — благодаря разнообразию своих структур применяются практически во всех сферах промышленности. Для изготовления уплотнительных изделий, защитных абразивостойких покрытий, эластичных форм для производства элементов декора, лакокрасочных материалов (ЛКМ), адгезивов, герметиков, деталей машин и станков (валов, роликов, ремней и т.п.), различных резино-технических изделий бытового (подошвы обуви, искусственная кожа) и про-

мышленного назначения [5]. Полиуретаны среди других полимерных материалов выделяются высокой механической прочностью, широким интервалом эластичности, высокой стойкостью к истиранию, превосходными ударно-вязкостными характеристиками. Кроме того, свойствами полиуретана довольно легко управлять, путем изменения химической структуры изоцианата и полиола, поверхностно-активных веществ и наполнителей [6, 7]. Многие свойства обычного ПУ могут быть также значительно улучшены при добавлении в качестве наномодификаторов оксида графена, что открывает новые возможности для расширения области применения ПУ.

Известно, что изменение свойств ПКМ связано непосредственно с их микроструктурой, которая существенно зависит от средства фаз и методов введения нанонаполнителя. Основной задачей при разработке наноккомпозитов с улучшенными характеристиками является максимальное диспергирование нанонаполнителя в полимерной матрице. Хорошая дисперсия наночастиц и их достаточное

расслоение, позволяет достичь значительного улучшения свойств при низких содержаниях наполнителя в полимере. Несовместимость фаз и/или недостаточное расслаивание графена перед смешиванием с полимером может привести к образованию крупных агломератов даже при использовании однослойного графена.

Одним из основных способов введения графенового модификатора в ПУ является замешивание с одним из компонентов ПУ системы перед полимеризацией. Мономером ПУ, как правило, служат алифатические или ароматические диизоцианаты (ДИ). Здесь следует учитывать, то, что ДИ очень чувствительны к влаге и имеют высокую вязкость, поэтому введение ОГ в ДИ или в его производные может в итоге отрицательно повлиять на свойства композита при недостаточном уровне диспергирования ОГ и возможного попадания влаги. Вторым компонентом является полиол — продукт полимеризации этиленоксидов небольшого молекулярного веса (до 0.6 кДа). Полиолы обладают низкой вязкостью и более подходят для введения графеновых материалов [8]. ОГ вводится иногда непосредственно в смесь двух компонентов в виде порошка, как, например, в работе [9] или в виде раствора [10].

В последние годы производители полиуретанов сместили акцент в сторону производства высококачественных, специализированных и экологически чистых полиуретанов. Среди них полиуретан на водной основе (ВПУ или латекс) привлек многих исследователей и представителей промышленности в стране и за рубежом из-за его нетоксичности, отсутствия запаха, удобного хранения, безопасности использования [11].

Помимо экологических преимуществ, латексы ПУ сочетают в себе другие полезные свойства: они обладают высоким содержанием ПУ в эмульсии, высокой молекулярной массой, пониженной вязкостью, а также обладают низкой температурой пленкообразования, что важно при использовании в качестве основы ЛКМ, герметиков и т.п. [12]. Но ВПУ также присущи определенные недостатки: медленная скорость высыхания и высокая стоимость по сравнению с растворами ПУ, высокая чувствительность к pH. Чтобы расширить область применения ВПУ, необходимо улучшить его комплексные характеристики за счет соответствующего модифицирования. Анализ литературных источников показал, что модифицирование полиуретановых латексов графеновым материалами изучено недостаточно полно.

В настоящей работе описаны способы получения смесей ПУ-латекса с суспензией ОГ, которая устойчива во времени, т.е. ее хранение не сопровождается расслоением компонентов или образованием осадка. Были получены смеси ПУ-ОГ с содержанием ОГ от 0.1 до 2.0 вес. %. Полученные

смеси использовали для получения нанокompозитных пленок ПУ-ОГ. Нанокompозитные пленки были аттестованы методами элементного анализа, термогравиметрии, ДСК и ИК спектроскопии. Были также изучены их механические свойства и измерены основные механические характеристики: модуль Юнга, напряжение при разрыве, относительное удлинение при разрыве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника полиуретана использовали алифатическую анионную полиуретановую дисперсию Bayhydrol® UH 340/1 (производитель COVESTRO, Германия) Данный материал используется в качестве связующего в рецептуре высокоэластичных водоразбавляемых составов для дерева, металла, пластика и минеральных оснований, а также в качестве комбинированного связующего для улучшения эластичности и гибкости таких покрытий.

Оксид графита был получен модифицированным методом Хаммерса по процедуре, описанной в [13]. В качестве сырья были использованы карандашный графит марки ГК-1 и специальный малозольный графит ГСМ-2, отличающиеся размером чешуек. Распределение размера частиц для ГК-1 90% 30 мкм и менее, для ГСМ-2 75% 210 мкм и менее. Суспензию ОГ заданной концентрации готовили ультразвуковой обработкой суспензии оксида графита с последующим центрифугированием при 3000 g для удаления крупных нерасслоенных частиц.

Композитные пленки ПУ-ОГ готовили следующим образом. В дисперсию ВПУ при перемешивании вводили по каплям рассчитанный объем суспензии ОГ. Перемешивание после введения ОГ продолжали в течение 10 мин. Затем смесь заливали в форму, представляющую собой стеклянную пластину, по краю окантованную бортом для препятствия растекания смеси. Форму предварительно выравнивали по брусковому уровню 200-0.1 (ГОСТ 9392-75) для получения пленки без существенного отклонения толщины. После высыхания смеси пленку отделяли от формы и проводили необходимые испытания.

Термогравиметрический анализ (ТГ) образцов выполняли с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter (Зельб, Бавария, Германия). Для тарирования весов камера прибора была вакуумирована (10^{-2} бар) и заполнена газом He марки 6.0 (99.9999%). После чего в рабочую камеру прибора на держатель устанавливали два пустых корундовых (Al_2O_3) тигля и производили запись базовой линии. Затем в один из пустых тиглей помещали образец, камеру прибора снова вакуумировали и заполняли гелием. Измерения проводили в диапазоне температур 20–400°C со скоростью 10°C/мин в потоке He 50 мл/мин.

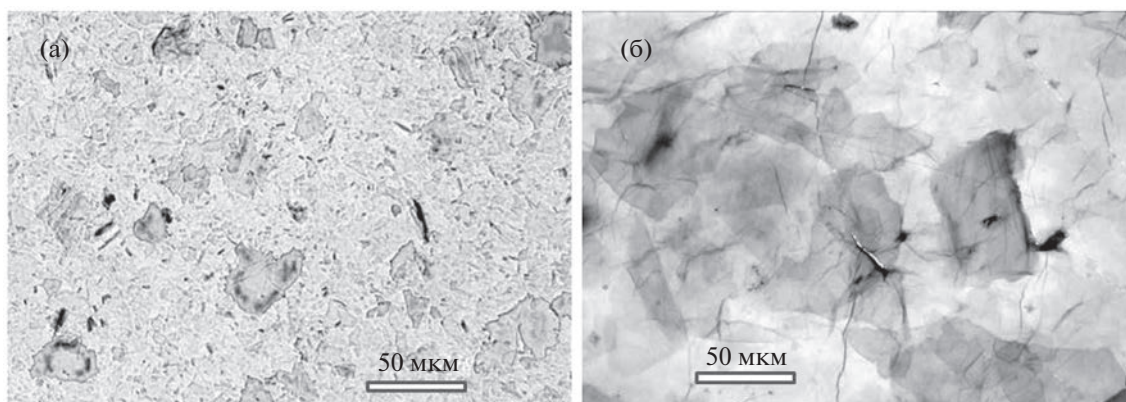


Рис. 1. Оптические микрофотографии частиц оксида графита, полученных из графитов ГК-1 (а) и ГСМ-2 (б).

Кривые ДСК регистрировали на приборе DSC 822 (Mettler-Toledo, Испания). Образцы массой 7–10 мг помещали в алюминиевую ампулу, которая в процессе измерения находилась в атмосфере азота при скорости потока 50 мл/мин. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от -35 до $+200^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Температуру стеклования (T_g) с экспериментальной ошибкой $\pm 1^{\circ}\text{C}$ рассчитывали с использованием программного обеспечения Mettler-Toledo.

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК – Фурье-спектрометре “Perkin Elmer Spectrum Two” с алмазной приставкой НПВО.

Зависимость напряжения σ –деформация ϵ получены на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z010 в соответствии со стандартом ASTM 882 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheet. Все образцы были прямоугольной формы размером $100 \times 10\text{ мм}$. Длина между двумя захватами была равна 50 мм. Удлинения при разрыве (ϵ_b), максимальное напряжение растяжения (σ_{max}) и стандартные отклонения для этих величин были оценены из данных по десяти испытываемым образцам для каждой из пленок.

Оптические микрофотографии частиц оксидов графена были получены на оптическом микроскопе Olympus BX43 в светлом поле и с применением фазового контраста. Увеличение от $200\times$ до $400\times$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические фотографии

Для оценки влияния размера частиц оксида графена на свойства пленок ПУ–ОГ в работе использовали оксиды графена, полученные из графитов марок ГСМ-2 и ГК-1, отличающихся средним размером чешуек. На рис. 1 представлены микрофотографии, иллюстрирующие отличия в латеральных размерах частиц ОГ, полученных из разных графитов. Видно, что размеры частиц ОГ коррелируют с размером чешуек исходного графита. Далее, оксид графена, полученный из мелкозернистого графита ГК-1, обозначается как ОГ1, а из крупнозернистого графита ГСМ-2 – как ОГ2.

Элементный анализ

В табл. 1 представлены результаты элементного состава исследуемых оксидов графена. Видно, что образцы по содержанию С, О и Н сравнимы между собой. Стоит отметить, что содержание серы в ОГ1 заметно больше, чем в образце ОГ2. Это связано с тем, что ОГ1 имеет более мелкие частицы, что затрудняет их очистку от сероокислых остатков центрифугированием. Также видно, что оба образца не содержат азота.

ИК спектроскопия

ИК-спектры оксида графена ОГ1, пленки ПУ и композитов на их основе представлены на рис. 2. На ИК-спектре ОГ1 (рис. 2, кривая 7) в диапазоне $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ присутствует ряд перекрываю-

Таблица 1. Химический состав оксидов графена, полученных из разных графитов, вес. %

Образец	С, вес. %	О, вес. %	Н, вес. %	N, вес. %	S, вес. %
ОГ1	46.28	51.30	2.72	0.00	2.30
ОГ2	45.32	50.82	3.03	0.00	0.83

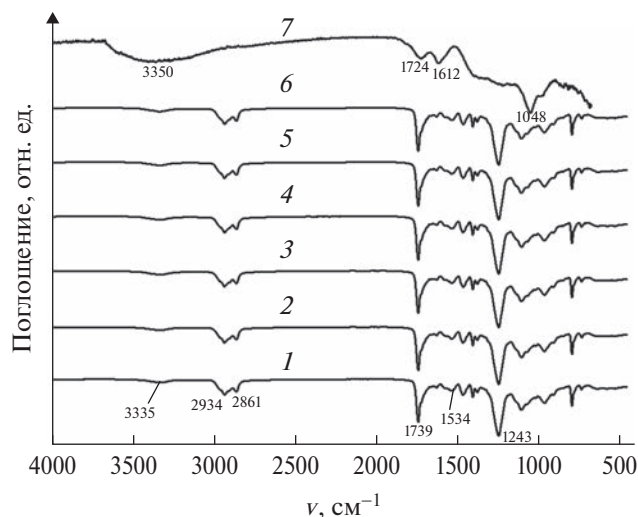


Рис. 2. ИК-спектры образцов пленок чистого ПУ (1), композитов ПУ+ОГ1 с содержанием ОГ1 0.1% (2), 0.5% (3), 1.0% (4), 1.5% (5), 2.0% (6) и чистого ОГ1 (7).

щихся полос поглощения, которые, в соответствии с литературными данными [14–16], можно приписать валентным колебаниям связей О–Н групп и молекул воды. Полоса поглощения при 1724 см^{-1} обусловлена колебаниями связей $\text{C}=\text{O}$ в карбонильных группах и/или кетонах. Полосы поглощения при 1612 см^{-1} соответствуют как колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{C}$ [17], так и деформационным колебаниям молекул воды. Полоса поглощения при 1048 см^{-1} обусловлена колебаниями связей $\text{C}-\text{O}$ в эпоксидных группах [18].

Полоса поглощения в спектре чистой ПУ-пленки при $\sim 3335\text{ см}^{-1}$ отвечает за валентные колебания связей $\text{N}-\text{H}$ уретанового блока, а колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ соответствует полоса поглощения

при 1739 см^{-1} . Два пика при 1544 и 1232 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$ в плоскости и связи $\text{C}-\text{N}$ соответственно. Полосы валентных колебаний при 2934 и 2861 см^{-1} отнесены к колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в алифатических группах [19, 20]. Все полосы в немодифицированной полиуретановой матрице также встречаются в модифицированных нанокompозитах ПУ + ОГ. Более того, мы не нашли существенного влияния добавок оксида графена ОГ1 или ОГ2 на ИК-спектр ПУ-композитов. Не было зафиксировано каких-либо существенных сдвигов полос поглощения в ту или иную сторону.

Термогравиметрический анализ

На рис. 3 показаны кривые ТГА образцов пленок ПУ и ПУ-ОГ1 (а) и ПУ-ОГ2 (б). Как видно из кривых ТГА, для всех образцов наблюдается одинаковая тенденция потери массы. Небольшая потеря массы при 100°C обусловлена потерей воды, низкомолекулярных органических растворителей и примесей. Далее на кривых ТГА чистого ПУ имеются два участка в диапазоне от 280 до 460°C с наибольшей потерей массы. Эти два участка связаны с термической деградацией гибкого сегмента (полиольных цепочек) в диапазоне $280\text{--}350^\circ\text{C}$ и разложением жесткого сегмента ПУ (уретановых групп (NHCO)) в диапазоне $350\text{--}460^\circ\text{C}$. Таким образом, термическая деградация чистого ПУ и композитов ПУ + ОГ происходит в две стадии, что соответствует термодинамической несовместимости двух сегментов матрицы ПУ [20, 21].

Введение оксида графена в полимерную матрицу ПУ приводит к увеличению термической стабильности полимера. Это можно объяснить наличием большого количества кислородсодержащих групп, которые играют эффективную роль в про-

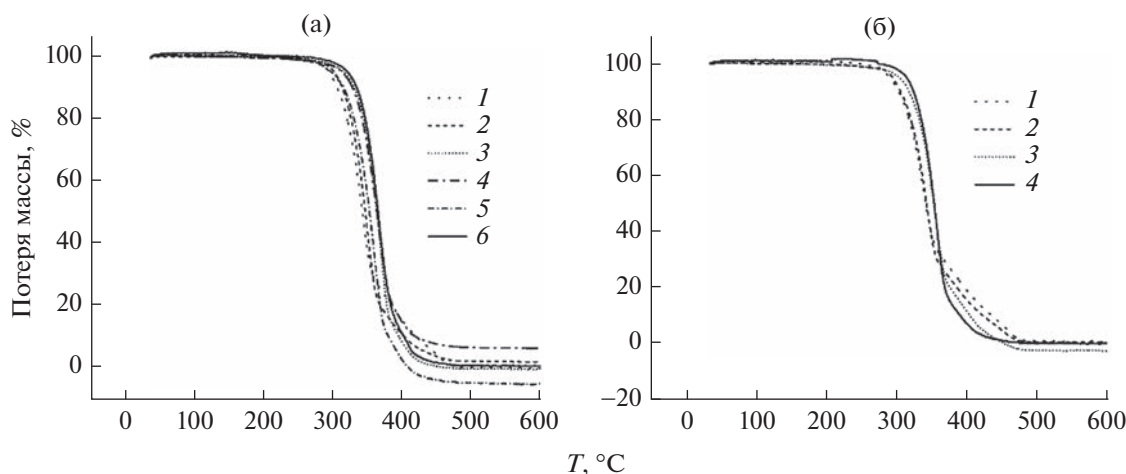


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) образцов: (а) ПУ (1) и ПУ + ОГ1 (2 – 0.1% ОГ, 3 – 0.5% ОГ, 4 – 1.0% ОГ, 5 – 1.5% ОГ, 6 – 2.0% ОГ); (б) ПУ (1) и ПУ + ОГ2 (2 – 0.1% ОГ, 3 – 0.5% ОГ, 4 – 1.0% ОГ).

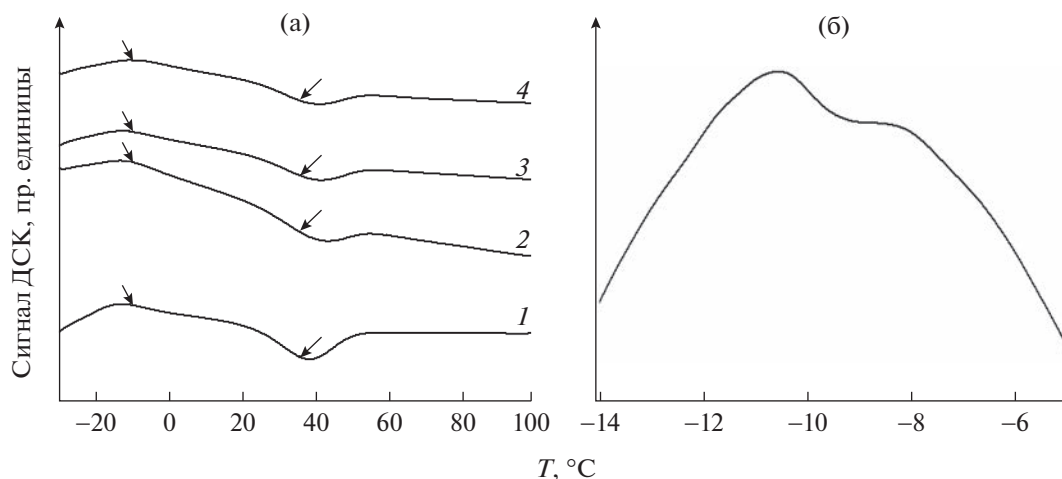


Рис. 4. (а) Кривые ДСК исходных пленок — чистого ПУ (1) и ПУ + ОГ1 композитов 1% (2), 1.5% (3), 2% (4). (б) Область низкотемпературного стеклования для исходной пленки ПУ.

течении химических реакций и межмолекулярных взаимодействий с матрицей. ОГ образует пространственные связи с полимерным каркасом, ограничивающие движение молекулярных цепочек полиуретана. На кривых ТГА композитов ОГ1 и ОГ2 обнаружено сокращение участка кривой, отвечающего за деструкцию жестких сегментов ПУ-молекул. Значения начальной температуры разложения при 5%-й потере массы зависят от содержания ОГ в композитах и увеличиваются с 293 до 320 °C для ПУ + ОГ1 2.0% и до 313 °C для ПУ + ОГ2 2.0%. Таким образом, максимальное значение начальной температуры разложения достигается при добавке ОГ с меньшими латеральными размерами частиц.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Молекулы латексных полиуретанов, как уже упоминалось, состоят из жестких сегментов, связанных с уретановыми 4,4-метиленидифенилдиизоцианатными группами, и гибких сегментов, связанных с полиольными группами. В исходном состоянии пленки ПУ и ПУ–ОГ представляли собой однофазную однородную систему, в которой при исследовании методом ДСК, согласно литературным данным [22–24], наблюдаются фазовые переходы типа стеклования т.е. перехода из стеклообразного в аморфное состояние, отвечающие жестким и гибким фрагментам. На рис. 4 представлены кривые ДСК исходных пленок — чистого ПУ и ПУ–ОГ1 композитов. Во всех образцах наблюдаются две области стеклования. Стрелками отмечены температуры стеклования, отвечающие гибким сегментам ($-10 \pm 1^\circ\text{C}$) и температуры стеклования, отвечающие жестким сегментам ($+36 \pm 1^\circ\text{C}$) полимерной цепи. Видно, что значения обеих температур стеклования практически не за-

висят от содержания ОГ1 в композитах в пределах 0–2 вес. %. Т.е. присутствие оксида графена в таких количествах не влияет на фазовую структуру композита. Кривые ДСК композитов, содержащих ОГ1 и ОГ2, были неразличимы по форме.

Механические свойства

Механические свойства ПУ/ОГ с различным содержанием ОГ исследовали с помощью испытания на растяжение. Результаты испытаний представлены на рис. 5 и в табл. 2. Результаты показывают существенный рост модуля Юнга для ПУ пленок при добавлении ОГ обоих видов, в то же время прочность на разрыв у композитных пленок имеет тенденцию к снижению. Добавка ОГ в целом снижает относительное удлинение при разрыве всех нанокомпозитов, причем чем больше ОГ в составе композита, тем меньше относительное удлинение при разрыве. Пленка ПУ + 2% ОГ1 имеет самое высокое среди полученных композитов ПУ/ОГ1 среднее значение модуля Юнга, равное 42.95 МПа, что соответствует увеличению на 569% по сравнению с чистым ПУ (7.55 МПа).

В работах [25, 26] также было обнаружено значительное улучшение механических свойств нанокомпозитов латексного полиуретана при добавлении графит содержащих наночастиц. Так, для композита, латексного полиуретана, содержащего 1 мас. % ГО, модуль упругости Юнга увеличился примерно в 14 раз по отношению к чистому полимеру. Авторы данной работы связывают такое увеличение модуля Юнга с образованием ковалентных связей изоцианатных групп $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ полиуретана с периферийными группами OH , принадлежащими наночастицам оксида графена и, как результат, с появлением межфазного сцепления полиуретанового матрикса с частицами на-

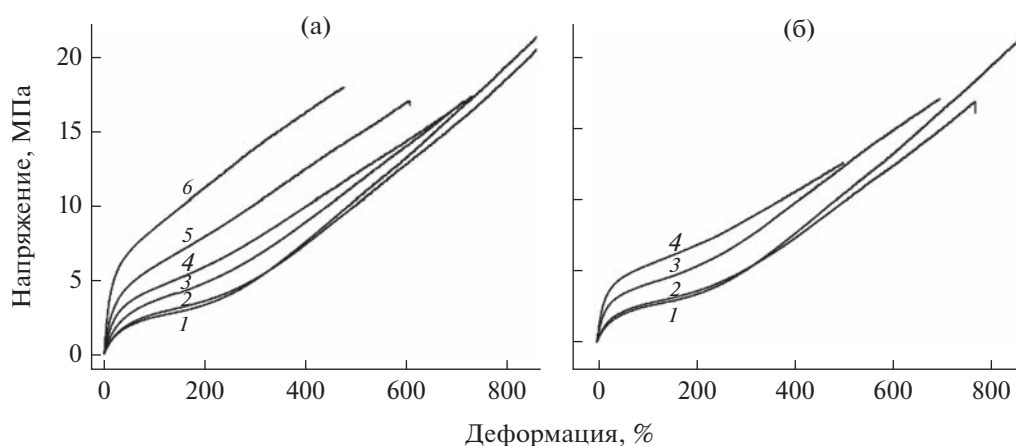


Рис. 5. Зависимости напряжения от деформации для образцов: (а) ПУ (1) и ПУ + ОГ1 (2 – 0.1% ОГ, 3 – 0.5% ОГ, 4 – 1.0% ОГ, 5 – 1.5% ОГ, 6 – 2.0% ОГ); (б) ПУ (1) и ПУ + ОГ2 (2 – 0.1% ОГ, 3 – 0.5% ОГ, 4 – 1.0% ОГ).

полнителя ГО. То есть присутствие наночастиц ГО вызывает своего рода “сшивание” полимерного латексного каркаса. Данные механических испытаний показывают также существенное влияние размера частиц ОГ на механические свойства композитов. Так для ПУ + 1% ОГ1 рассчитанный модуль Юнга составляет 18.23 МПа, а для образца содержащего 1% ОГ2 этот параметр возрастает до 30.15 МПа. Аналогичная зависимость для модуля Юнга наблюдается для всех образцов с одинаковыми концентрациями ОГ1 и ОГ2. Показатель предела прочности на разрыв увеличивается с 18.94 до 21.63 МПа при добавке 1% ОГ1.

ВЫВОДЫ

В данной работе синтезированы нанокомпозиты, полученные на основе водного полиуретанового латекса и двух видов ОГ, отличающихся средним размером частиц. Методами оптической микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, ДСК и термогравиметрического анализа исследованы структура, состав и теплофизические свойства нанокомпозитов. Полученные композиты

показали более высокую термическую устойчивость по сравнению с исходным полимером. Значения начальной температуры разложения при 5%-й потере массы зависят от содержания ОГ в композитах и увеличиваются с 293°C до 320°C для ПУ + ОГ1 2.0% и до 313°C для ПУ + ОГ2 2.0%. Было установлено, что введение ОГ в матрицу ПУ существенно изменяет его механические свойства. Модуль упругости увеличивается почти шестикратно, т.е. пленки становятся механически более прочными, при этом наблюдается уменьшение относительного удлинения почти на 200%, что, по-видимому, связано с появлением межфазного сцепления полиуретанового матрикса с частицами ГО вследствие образования ковалентных связей изоцианатных групп $-N=C=O$ полиуретана с периферийными группами ОН, принадлежащими наночастицам оксида графена. Напряжение при разрыве снижается при этом незначительно (на 10–15%). Обнаружено влияние размерного эффекта частиц ОГ на механические свойства композитов. В целом композиты с более крупными частицами ОГ имеют более высокое значение модуля Юнга, а их относительное удлинение уменьшается.

Таблица 2. Средние числовые данные механических испытаний пленок ПУ и композитов ПУ–ОГ

Содержание ОГ	Модуль Юнга, МПа		Напряжение при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	ПУ + ОГ1	ПУ + ОГ2	ПУ + ОГ1	ПУ + ОГ2	ПУ + ОГ1	ПУ + ОГ2
0%	7.55	7.55	18.94	18.94	790	790
0.1%	8.69	9.9	21.63	17.44	894	772
0.5%	11.96	18.52	15.66	16.07	678	680
1%	18.23	30.15	16.65	12.05	700	501
1.5%	25.42	—	16.66	—	640	—
2%	42.95	—	15.81	—	433	—

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий (номера государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9 и 122040500074-1). С.А.Б. также выражает благодарность за поддержку со стороны Российского научного фонда (проект 22-13-00410).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Itapu B.M., Jayatissa A.H.* // Chem. Sci. Int. J. 2018. V. 23. Article no. CSIJ.41031.
2. *Sreenivasulua B., Ramji B.R., Nagaral M.* // Mater. Today: Proc. 2018. V. 5. P. 2419.
3. *Al Faruque M.A., Syduzzaman M., Sarkar J. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2414.
4. *Razaq A., Bibi F., Zheng X. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 1012.
5. *Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 114453.
6. *Tian S.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 1996.
7. *Alizadegan F., Mirabedini S.M., Pazokifard S. et al.* // Prog. Org. Coatings., 2018. V. 123. P. 350.
8. *Pokharel P., Lee D.S.* // Chemical Engineering Journal 2014. V. 253. P. 356.
9. *Akram N., Saeed M., Usman M. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 444.
10. *Sinh L.H., Luong N.D., Seppälä J.* // Plast. Rubber Compos. 2019. V. 48. P. 466.
11. *Santamaria-Echart A., Fernandes I., Barreiro F. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 409.
12. *Bao L.H., Lan Y.J., Zhang S.F.* // J. Polym. Res. 2006. V. 13. P. 507.
13. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 79. P. 722.
14. *Si Y., Samulski E.T.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1679.
15. *Jeong H.K., Lee Y.P., Jin M.H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 470. P. 255.
16. *Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 11027.
17. *Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S.* // Soft Nanosci. Lett. 2012. V. 2. P. 59.
18. *Fu M., Jiao Q., Zhao Y., Li H.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 735.
19. *Strankowski M.B., Bodarczyk D.W., Piszczek A. et al.* // J. Spectrosc. 2016. Article ID 7520741.
20. *Wu G., Xu X., He X. et al.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 133.
21. *Liu X., Xu K., Liu H. et al.* // Prog. Org. Coat. 2011. V. 72. P. 612.
22. *Yu D., Wang L., Sun B.* // Fibers and Polymers. 2014. V. 15. P. 208.
23. *Lu Y., Xia Y., Larock R.C.* // Progress in Organic Coatings. 2011. V. 71. P. 336.
24. *Tian C., Zhou Q., Li C. L. et al.* // Journal of Applied Polymer Science 2012. V. 124. P. 5229.
25. *Spasevska D., Daniloska V., Leal G.P. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 24477.
26. *Lia H., Yuan D., Lia P. et al.* // Composites Part A. 2019. V. 121. P. 411.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КВЕРЦЕТИНА В СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ И РАДИОПРОТЕКТОРНУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2023 г. А. Г. Лысенко^а, А. А. Фенин^а, *

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
ул. Героев Панфиловцев, д. 20. корп. 1, Москва, 125480 Россия

*E-mail: fenin.a.a@muctr.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принята к публикации 04.01.2023 г.

Методом стационарного радиолиза показано снижение, в результате образования комплекса с ионом меди, реакционной способности кверцетина в свободно-радикальных реакциях с 1-гидроксиэтильным радикалом и супероксидным анион-радикалом. Снижение отрицательного эффекта ионов меди возможно путем разрушения образующегося комплекса введением хелатирующих соединений таких как винная кислота и ЭДТА. Характер изменения реакционной способности соответствовал изменению радиопротекторной активности кверцетина по отношению к дрожжевым клеткам.

Ключевые слова: кверцетин, металло-комплексы флавоноидов, константа скорости, свободные радикалы, радиопротекторная активность

DOI: 10.31857/S0023119323030087, **EDN:** KDOJBR

ВВЕДЕНИЕ

Последствием избыточного образования свободных радикалов в организме человека является оксидативный стресс, приводящий к развитию разнообразных заболеваний [1].

Для противодействия окислительным реакциям, протекающим в организме по радикально-цепному механизму недостаточно одних защитных функций организма. Было проведено множество исследований (*in vivo*), которые показали, что флавоноиды могут быть отнесены к неферментативным антиоксидантам, которые способны в разной степени предотвращать развитие цепных свободно-радикальных реакций [2–4]. Связано это, в частности, с тем, что они способны образовывать стабильные хелатные комплексы с ионами металлов, в частности с ионами меди [5–7]. Употребление продуктов или биологически активных добавок, содержащих флавоноиды — один из способов снижения вредного воздействия окислительного стресса.

Медь — важный минерал, который присутствует в некоторых продуктах питания и доступен в качестве пищевой добавки. Она функционирует как компонент ряда металлоэнзимов, действующих как оксидазы для восстановления молекулярного кислорода. Так же она служит компонентом ферментов, обладающих окислительно-вос-

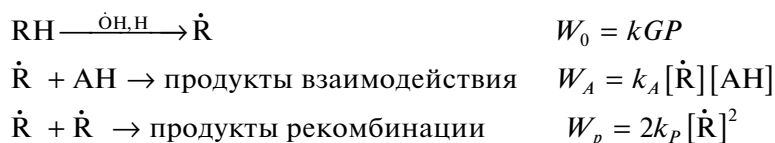
становительной активностью, т.е. участвует в окислительно-восстановительных процессах. Однако, с другой стороны, в комплексе с флавоноидами она может проявлять и прооксидантную активность [8–10].

Целью данной работы исследовать направление изменения реакционной способности кверцетина в свободно-радикальных реакциях при образовании комплекса с ионом меди.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Определение константы скорости реакции с 1-гидроксиэтильным радикалом методом стационарного радиолиза. Для удаления кислорода проводили продувку раствора закисью азота в течение 60 мин до облучения и непрерывно во время облучения. Водные растворы содержащие: трис(гидроксиметил)аминометан (0.1 М); HCl до pH 7.4; этанол (30 об. %) и кверцетин (или его комплекс с ионом меди состава 1 : 1) 1 мкМ облучали на рентгеновской трубке 5БХВ6-Мо при комнатной температуре при параметрах трубки: напряжение 40 кВ, ток 50 мА (мощность дозы 3 Гр/с по дозиметру Фрикке).

Происходящие при этом в системе процессы в первом приближении можно описать тремя уравнениями:



Искомую константу скорости, можно определить по скорости расходования вещества акцептора, и для существенного упрощения экспериментального определения необходимо создать условия, при которых концентрация радикала не будет зависеть от концентрации исследуемого соединения. Это реализуется в том случае, если скорость второй реакции значительно меньше третьей и ей можно пренебречь¹, при этом стационарная концентрация радикалов будет определяться выраже-

нием $[\dot{\text{R}}] = \sqrt{\frac{W_0}{2k_p}}$. Реакция акцептирования будет реакцией псевдопервого порядка по концентрации акцептора. И концентрация акцептора в зависимости от времени процесса будет описываться следующим выражением $\ln C_A = \ln C_0 - k_A [\dot{\text{R}}] t$, из углового коэффициента которой можно определить константу скорости реакции. Концентрацию кверцетина в растворе определяли методом жидкостной хроматографии на хроматографе "Acquity UPLC" со спектрофотометрическим детектором. Разделение проводили на колонке ACQUITY UPLC® BEH C18 100 × 2 мм 1.7 μm. Подвижная фаза: муравьиная кислота/вода/ацетонитрил 0.1/75/25.

Определение влияния меди на реакционную способность по отношению к супероксидному анион радикалу (СОАР). Реакционную способность в этом случае изучали методом конкурирующих акцепторов с использованием нитросинего тетразолия в качестве индикатора. Облучение проводили насыщенных кислородом воздуха водных растворов содержащих: трис(гидроксиметил)аминометан (0.1 М); HCl до pH 7.4; этанол (30 об. %); нитросиний тетразолий (0.6 мМ) и кверцетин (или его комплекс с ионом меди состава 1 : 1) 1 мкМ. Параметры питания трубки: напряжение 20 кВ, ток 75 мА (мощность дозы 0.15 Гр/с). Уменьшение мощности дозы, по сравнению с предыдущим экспериментом, делалось для снижения выхода реакции диспропорционирования СОАР, что позволило бы определить константу скорости реакции по ингибированию образования диформаза. Однако достигнуть условий, когда все образующиеся СОАР будут перехватываться нитросиним тетразолием не удалось, в результате чего было при-

нято решение ограничиться измерением скорости накопления диформаза, поскольку вне зависимости от того перехватываются все радикалы или нет скорость накопления будет зависеть от реакционной способности акцептора или его комплекса. Накопление диформаза определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 550 нм на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

Оценка радиопротекторной активности. Радиопротекторную активность оценивали по отношению к изменению выхода ионов калия из облученных дрожжевых клеток (диплоидные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* раса Феодосия-7 в логарифмической фазе роста) по методике, использованной ранее [11]. Дрожжи подвергали воздействию рентгеновского облучения в условиях аналогичных определению константы скорости, облучали в дозе 0.5 кГр и измеряли, через час после облучения, концентрацию K^+ с помощью калий-селективного электрода (Россия) на рН метре/ионометре "Эко-тест 2000" (Россия). Концентрацию K^+ в растворе дрожжей облученных без добавок принимали за 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты исследования влияния добавок на скорость образования диформаза по реакции нитросинего тетразолия с СОАР представленные на рис. 1а показали, что наиболее активно перехватывает СОАР ионы меди. Добавление кверцетина к ионам меди приводит к снижению ее активности, хотя сам по себе кверцетин является акцептором СОАР. Тот факт, что именно образование комплекса приводит к этому снижению, подтверждает эксперимент с добавлением винной кислоты. Добавление винной кислоты к растворам не приводило к существенному снижению скорости накопления диформаза и не увеличивало активности кверцетина, но в значительной мере изменяло активность комплекса путем его разрушения.

Аналогичный эффект получен и при анализе реакционной способности по отношению к 1-гидроксиэтильному радикалу. Константы скоростей реакции с этим радикалом для кверцетина, комплекса кверцетина с медью и комплекса кверцетина с медью при наличии винной кислоты имели следующие значения: $(1.10 \pm 0.03) \times 10^6$; $(7.43 \pm 0.66) \times 10^5$; $(1.14 \pm 0.07) \times 10^6$. Образующийся комплекс характеризовался меньшей константой скорости,

¹ Выполнение данного условия были проверены путем сопоставления выходов 2,3-бутандиола (продукта димеризации 1-гидроксиэтильных радикалов) в холостом опыте и при наличии кверцетина. Результаты показали, что при концентрации кверцетина меньше 100 мкМ выходы практически не отличаются.

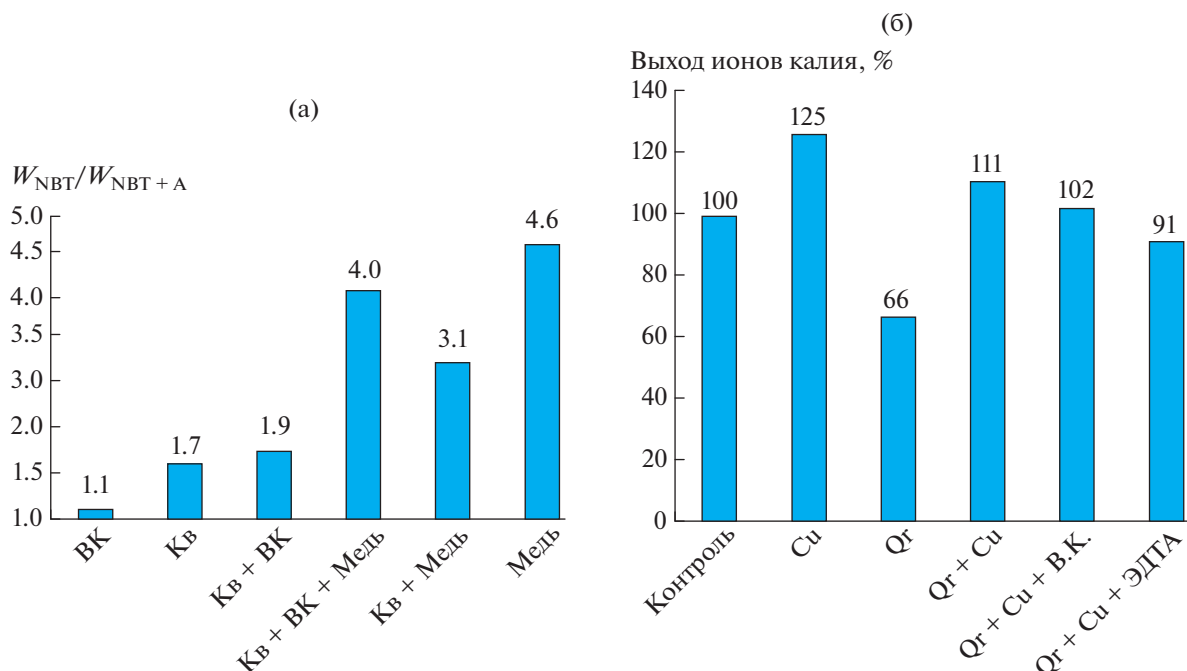


Рис. 1. (а) Ингибирование образования диформаза; (б) выход калия из дрожжевых клеток после воздействия гамма-излучения в дозе 500 гр, % в присутствии кверцетина, ионов меди и хелаторов.

нежели кверцетин. Разрушение этого комплекса приводило к увеличению активности кверцетина к исходным значениям.

Результаты исследования радиопротекторной активности (рис. 1б) находятся в полном согласии с результатами реакционной способности также демонстрируя, что образование комплекса препятствует защитным свойствам кверцетина. Введение более сильного, по сравнению с винной кислотой, хелатора ЭДТА приводит к логичному увеличению протекторной активности, снижая число ионов меди находящихся в комплексе с кверцетином, повышая число свободных молекул кверцетина.

Таким образом, комплекс меди с кверцетином является менее реакционноспособным, нежели чем ион меди и кверцетин. Следовательно, в состав БАД, позиционирующихся как добавки антирадикального действия, введение минеральных компонентов нецелесообразно, либо должно комбинироваться с введением хелатирующих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов Ю. Б. Радиационная биофизика (ионизирующие излучения) / Под ред. В.К. Мазурика, М.Ф. Ломанова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 448 с.
2. Zeng Y., Song J., Zhang M., Wang H., Zhang Y., Suo H. // *Antioxidants* (Basel). 2020. V. 9(8). P. 732. PMID; PMCID: PMC7465758. <https://doi.org/10.3390/antiox908073232796543>
3. Raman S.T., Ganeshan A.K., Chen C., Jin C., Li S.H., Chen H.J., Gui Z. // *Pharmacogn Mag.* 2016. V. 12(46). P. 128–33. PMID; PMCID: PMC4809167. <https://doi.org/10.4103/0973-1296.17791027076749>
4. Terao J. // *The J. Medical Investigation: JMI.* 1999. V. 46(3–4). P. 159–168. PMID: 10687310
5. Procházková D., Boušová I., Wilhelmová N. // *Fitoterapia.* 2011. T. 82. № 4. С. 513.
6. Lekka C.E. et al. // *The J. Physical Chemistry B.* 2009. T. 113. № 18. С. 6478.
7. Костюк В.А. Биорадикалы и биоантиоксиданты / В.А. Костюк, А.И. Потапович. Минск. 2004. С. 10–16; С. 82–98.
8. Jomová K., Hudecova L., Lauro P., Simunkova M., Alwasel S.H., Alhazza I.M., Valko M. // *Molecules.* 2019. V. 24(23). P. 4335. PMID; PMCID: PMC6930463. <https://doi.org/10.3390/molecules2423433531783535>
9. Žuvela P., David J., Yang X., Huang D., Wong M.W. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20(9). P. 2328. PMID; PMCID: PMC6539043. <https://doi.org/10.3390/ijms2009232831083440>
10. Simunkova M., Barbierikova Z., Jomova K., Hudecova L., Lauro P., Alwasel S.H., Alhazza I., Rhodes C.J., Valko M. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22(4). P. 1619. PMID; PMCID: PMC7915082. <https://doi.org/10.3390/ijms2204161933562744>
11. Суворова А.А., Фенин А.А. // *Радиационная биология. Радиоэкология.* 2010. Т. 50. № 2. С. 180.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ПРОФИЛЬ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ХЛОРАМФЕНИКОЛА ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. А. А. Волохова^{a, b, *}, Д. В. Пономарев^c, И. А. Курзина^a, С. И. Твердохлебов^b

^aНациональный исследовательский Томский государственный университет, Ленина пр., 36, Томск, 634050 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
НОЦ им. Б.П. Вейнберга ИЯТШ, пр. Ленина, 30, Томск, 634050

^cНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Научно-производственная лаборатория
“Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий” ИШНПТ, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*E-mail: rapollinariya@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

В работе представлены результаты тестирования свойств антибактериальных нетканых волокнистых материалов на основе полимолочной кислоты с инкорпорированным хлорамфениколом. Показано, что воздействие импульсным электронным пучком увеличивает скорость высвобождения хлорамфеникола в среду фосфатно-солевого буфера. Причем количество высвободившегося вещества из обработанных образцов достоверно больше таковой для необработанных образцов в течение пяти дней эксперимента.

Ключевые слова: импульсный электронный пучок, биodeградируемые полимеры, модифицирование полимеров

DOI: 10.31857/S0023119323030178, **EDN:** KIPECN

ВВЕДЕНИЕ

Антибиотики являются одним из важнейших классов лекарственных препаратов. Антибактериальная терапия является неотъемлемой частью не только лечения непосредственно бактериальных поражений, но и в обязательном порядке используется для профилактики инфицирования в травматологии и ортопедии.

Между тем, традиционные методы введения препаратов — системная терапия (инъекции) и пероральный прием (таблетки, суспензии), имеют ряд ограничений. В частности, это высокий риск возникновения нежелательных побочных эффектов, особенно у пациентов с ослабленными функциями организма, а также, что не менее важно, неизбежное развитие антибиотикорезистентности — выработанной устойчивости бактерий к препарату, при котором его применение становится неэффективным. Основным подходом к предотвращению указанных событий является снижение системной концентрации препарата: необходимо достичь минимальной подавляющей концентрации вещества в локальном окружении области имплантации/поражения, максимально

снижая количество вещества, попадающего в общий кровоток и органы.

Данный подход возможно реализовать с помощью использования нового типа лекарственных форм — твердые лекарственные формы с локальным высвобождением.

При выборе “носителей” важно удовлетворить следующим требованиям к используемым материалам — биodeградируемость и биорезорбируемость (носитель должен самостоятельно раствориться в организме до нетоксичных компонентов и эти компоненты должны быть безопасно выведены организмом), соответствие установленным параметрам смачиваемости (чем больше смачиваемость поверхности материалов водой, тем быстрее идет высвобождение) и биомеханическим характеристикам места имплантации (эластичность), а также биосовместимость — в общем случае иметь низкий риск отторжения организмом.

Скаффолды на основе полимолочной кислоты (ПЛА) являются подходящими кандидатами по указанным требованиям. Полимолочная кислота показала свою эффективность в качестве матери-

ала для имплантатов, она имеет высокий уровень биосовместимости, биодegradируема и биорезорбируема [1].

Нельзя не отметить и немаловажный аспект применения описываемых изделий — необходимая стерилизация. Однако применение наиболее распространенных методов стерилизации — обработка горячим паром, автоклавирувание, сухая термическая обработка, химическая и УФ-стерилизация неприменимы к тонким полимерным изделиям, которыми являются скаффолды, так как это приводит к деструкции материала. Решением являются использование этиленоксида или обработка электронным пучком [2].

Применение импульсного электронного пучка интересно еще и тем, что оно может одновременно выступать в роли стерилизующего воздействия и оказывать влияние на физико-химические свойства материалов, тем самым позволяя контролировать высвобождение загруженного препарата.

В работе [3] с использованием установки ТЕА-500 (Томск, Россия) была проведена обработка скаффолдов на основе ПЛА импульсным электронным пучком. Облучение проводилось на воздухе, при комнатной температуре и влажности с выводом пучка через титановую фольгу толщиной 50 мкм. Образцы обрабатывались 1, 2, 5 и 10 импульсами. Чтобы избежать чрезмерного повышения температуры образца во время облучения электронным пучком, между каждым импульсом был установлен 1-минутный период охлаждения. Температура во время обработки электронным пучком была ниже 40°C. Были достигнуты следующие поглощенные дозы: 26,3, 52,6, 131,5 и 263 кГр. Таким образом, каждый импульс соответствовал дозе ~26 кГр. Было показано, что обработка приводит к снижению молекулярной массы полимера, увеличению кристалличности при дозах поглощения до 150 кГр и возникновению фазовых переходов в кристаллитах полимера. При этом морфология поверхности материалов не претерпевала значительных изменений, и деструкция материала и возникновение дефектов поверхности не наблюдались. Таким образом, было продемонстрировано, что воздействие импульсным электронным пучком может быть эффективно применено для неразрушающего манипулирования физико-химическими свойствами волокнистых скаффолдов на основе ПЛА.

В развитие этой работы на том же оборудовании был проведен ряд экспериментов по изучению влияния обработки электронным пучком на высвобождение ибупрофена [4] и парацетамола [5] из скаффолдов на основе поликапролактона (ПКЛ). Обработка производилась при поглощенной дозе 25 кГр (1 импульс) с сохранением параметров, указанных в работе [3]. Было показано, что обработка позволяет значительно увеличить скорость высвобождения препарата из волокон при сохранении механических свойств материалов.

Таким образом, была продемонстрирована реальная возможность применения импульсных электронных пучков в создании средств адресной доставки (САД) и контролируемого высвобождения лекарственных средств.

С другой стороны, выбор лекарственного препарата также имеет большое значение для разработки САД. Главным образом, препарат должен обладать местным действием, то есть быть эффективным без метаболизирования в печени и иметь выраженный локальный эффект. Антибиотик хлорамфеникол является высокоэффективным бактериостатическим средством, он доступен, хорошо изучен, и практика применения его в медицинской практике насчитывает десятки лет. Однако системное введение хлорамфеникола связано с высоким риском возникновения опасных побочных эффектов и серьезным токсическим действием на организм [6]. Более того, резистентность к хлорамфениколу развивается сравнительно быстро. Локальное применение препарата позволяет избежать подобных негативных последствий (например, широко распространенная мазь “Левомеколь”).

Ранее, нами было успешно проведено инкорпорирование хлорамфеникола в скаффолды на основе ПЛА [7]. Удалось получить образцы с соотношением ПЛА : хлорамфеникол 2 : 1 в сухом веществе. Полученные образцы подвергались воздействию плазмы магнетронного разряда, что приводило к увеличению скорости высвобождения. Более того, были проведены тесты антибактериальной активности. Было показано, что в условиях статичной среды такие скаффолды проявляют бактериостатические свойства в течение 7 дней, а в условиях смены среды (при моделировании инфильтрации биологических жидкостей) — от 3 до 4 дней в зависимости от вида бактерий.

Подводя итог, можно заключить, что комбинация хлорамфеникол — ПЛА является перспективным объектом для исследования влияния воздействия импульсным электронным пучком на физико-химические свойства фармакологически активных скаффолдов и кинетику высвобождения лекарственных средств.

Цель данной работы заключается в изучении влияния обработки импульсным электронным пучком на высвобождение хлорамфеникола из образцов полимерных скаффолдов на основе ПЛА, полученных методом электроспиннинга.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимолочная кислота (ПЛА, поли-(L-лактид)) в виде гранул (Corbion Purac, Нидерланды) и растворитель — гексафторизопропанол (ГФИП) (ЭКОС-1, Россия) были использованы для приготовления прядильных растворов в соотношении в смеси ПЛА : ГФИП — 3 мас./мас. %. Для по-

лучения скаффолдов с инкорпорированным хлорамфениколом (ХФ) к прядильному раствору ПЛА : ГФИП добавлялся порошок хлорамфеникола (Фармстандарт, Россия), концентрации хлорамфеникола – 50 мас./мас. % (к массе ПЛА).

Скаффолды были получены методом электро-спиннинга на установке Nanon-01 (МЕСС СО., Япония) при следующих параметрах процесса: скорость подачи раствора – 3 мл/ч, формирующее напряжение – 20 кВ.

Облучение образцов импульсным электронным пучком проводилось на установке – ТЕА-500 (Томск, Россия) на воздухе при комнатной температуре. Вывод пучка осуществлялся через титановую фольгу толщиной 50 мкм. Параметры: диаметр электронного пучка – 5 см, ток электронного пучка – 6 кА, длительность импульса тока электронного пучка на полувысоте – 60 нс, энергия электронного пучка – 90 Дж, количество импульсов – 1 (поглощенная доза – 25 кГр).

Образцы полимерных скаффолдов размером 10×10 мм взвешивали на лабораторных весах с точностью до 0.0001 г. По формуле (1) для каждого образца вычисляли массу загруженного хлорамфеникола:

$$m_{\text{загр}} = m_{\text{обр}} C_{\text{ХФ}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{загр}}$ – масса загруженного хлорамфеникола, $m_{\text{обр}}$ – масса исследуемого образца по результатам взвешивания, $C_{\text{ХФ}}$ – массовая доля хлорамфеникола в прядильном растворе ПЛА : ГФИП.

Образцы помещались в пробирку Эппендорфа объемом 2 мл и заливались двумя миллилитрами фосфатно-солевого буфера (ФСБ) (Биолот, Россия). Через заранее определенные промежутки времени отбирались 1 мл пробы и возвращался 1 мл чистого буфера. Эксперимент проводился при температуре $T = 37^\circ\text{C}$. Полученные пробы анализировались с помощью ВЭЖХ на установке Agilent 1100 (Agilent technologies, НР, США) согласно разработанной методике: длина волны $\lambda = 278$ нм, скорость потока 1 мл/мин, колонка C18 100×4.6 мкм, размер частиц колонки 5 мкм, подвижная фаза ацетонитрил/вода 45/55 (рН 2), время элюирования 3 мин, объем пробы 5 мин. В качестве выходного сигнала анализировалась площадь под пиком, соответствующим хлорамфениколу. Все исследования проводились в пяти повторах.

Затем, с использованием калибровочных кривых, данные выходного сигнала пересчитывались на массы хлорамфеникола в пробе. Для каждой точки пересчитывалась доля высвободившегося вещества, как значение отношения массы хлорамфеникола в реакторе в данный момент времени

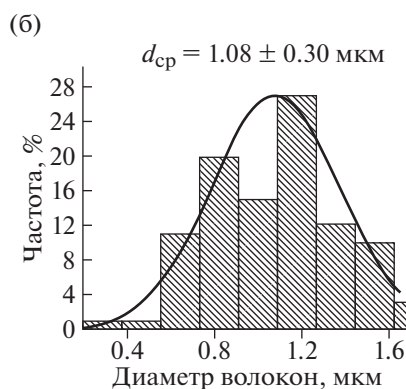
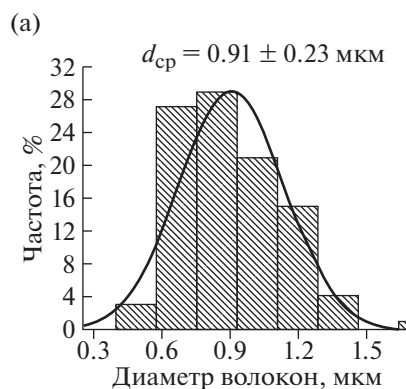
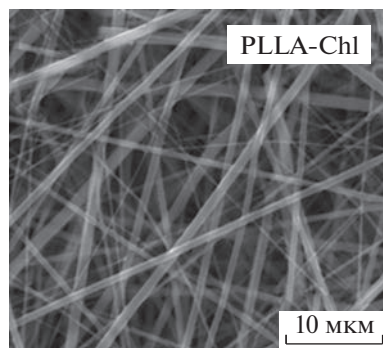
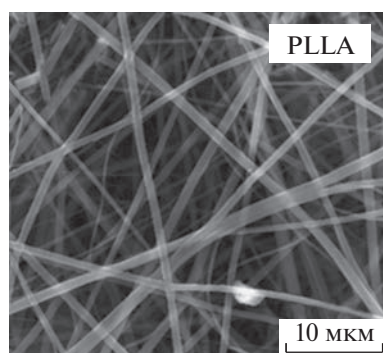


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности скаффолдов: (а) скаффолд без добавления хлорамфеникола, (б) скаффолд с добавлением хлорамфеникола 50 мас. %.

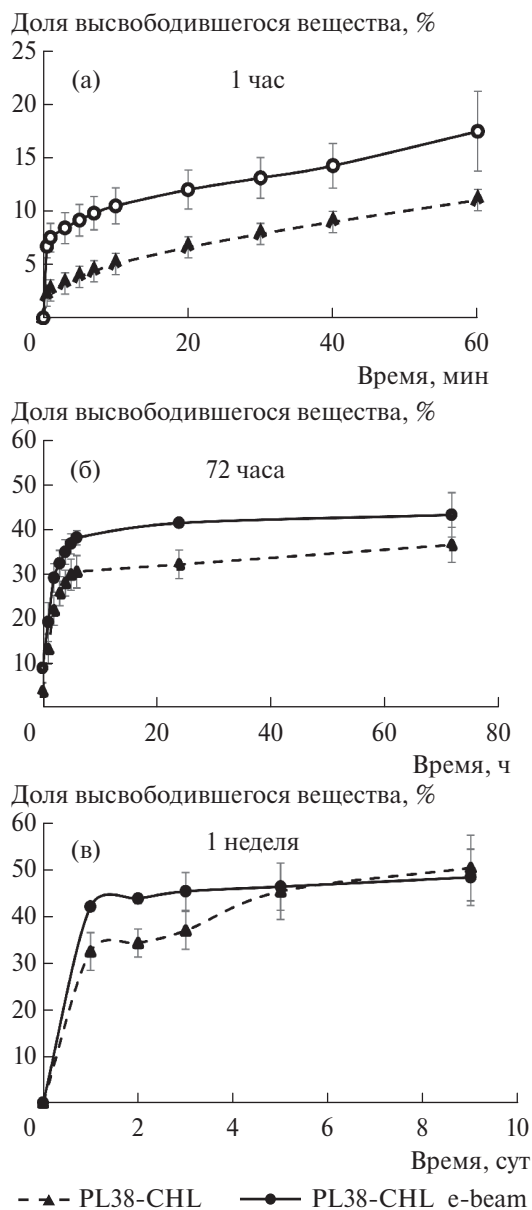


Рис. 2. Динамика высвобождения хлорамфеникола в течение: (а) одного часа, (б) трех суток, (в) одной недели. Образцы, не подвергнутые воздействию импульсным электронным пучком — пунктирная линия, подвергнутые воздействию — сплошная линия.

к массе загруженного хлорамфеникола, умноженное на 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом электроспиннинга были изготовлены скаффолды толщиной $\sim 100 \pm 20$ мкм. Несмотря на критически высокое содержание хлорамфеникола, были получены бездефектные волокна, причем введение хлорамфеникола не повлияло

на значение среднего диаметра волокон и распределение волокон по диаметрам (рис. 1).

Результаты моделирования высвобождения хлорамфеникола в буферную среду представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2в, в течение пяти дней эксперимента доля высвободившегося вещества была больше для образцов, подвергнутых воздействию импульсным электронным пучком. На рис. 2а и 2б представлена детализация процесса. Показано, что облучение электронным пучком влияет на скорость высвобождения, но не меняет тип кривой высвобождения.

Оба профиля характеризуются наличием эффекта резкого увеличения концентрации в начале процесса с последующим достижением плато. Вследствие обработки не меняется значение количества высвободившегося вещества на момент достижения плато (“quantity to plato” — QTP [5]), оно составляет $\sim 45 \pm 5\%$. Между тем, время наступления плато (“time to plato” — TTP [5]) достоверно снижается: с 5 сут для необлученных образцов до 1 сут для образцов, подвергнутых воздействию импульсным электронным пучком. Полученный результат отличается от продемонстрированных нами ранее [5]: для образцов на основе поликапролактона с инкорпорированным парацетамолом наблюдалось увеличение значения QTP при том, что TTP оставалось неизменным. Отличия могут быть связаны не только с природой лекарственного препарата, но и с отличиями в значениях молекулярной массы полимеров. Молекулярная масса скаффолдов, полученных на основе ПЛА торговой марки Corbion Purac (Нидерланды) составляет 650–670 кДа, а при облучении одним импульсом в идентичных с условиями в данной работе — это значение снижается на один порядок [3]. В то же время, молекулярная масса поликапролактона в работе [5] составляла ~ 270 кДа, и при облучении одним импульсом значение снижалось в пределах 100 кДа, что демонстрирует большую выраженность эффекта облучения импульсным электронным пучком на полимолочную кислоту (поли-(L-лактид)). В случае поликапролактона облучение способствовало псевдо-поверхностной эрозии, что облегчало высвобождения лекарства, заключенного в приповерхностных слоях волокон и, соответственно, увеличивало QTP. В данном исследовании, предположительно, наблюдается более выраженное влияние на объем волокон. По этой причине в первые 72 ч результаты наблюдений совпадают с таковыми для системы поликапролактон–парацетамол, однако между третьим и четвертым днем наблюдений для образцов, не подвергнутых облучению, наблюдается рост доли высвободившегося вещества. Подобный рост может быть объяснен высвобождением вещества, заключенного в более глубоких слоях волокон и чье высвобождение из облученных образцов было упрощено за счет снижения молекулярной массы полимера — основы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описан эффект изменения профиля высвобождения хлорамфеникола из синтетических нетканых скаффолдов на основе полимолочной кислоты, полученных методом электро-спиннинга, путем облучения импульсным электронным пучком в атмосфере воздуха. Для обеспечения максимального антибактериального эффекта локальная концентрация антибиотика должна быстро достичь значения минимальной подавляющей концентрации (МПК). Использование импульсного электронного пучка позволяет ускорить высвобождение хлорамфеникола из скаффолда на основе полимолочной кислоты на начальных этапах процесса, что должно положительно сказаться на антибактериальной активности материала. Полученные данные расширяют представление о возможностях использования высокоэнергетических воздействий для изменения свойств полимерных материалов медицинского назначения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Разработка технологии, получение образцов и исследование свойств материалов были выполнены в Томском политехническом университете в рамках программы развития ТПУ. Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Singhvi M.S., Zinjarde S.S., Gokhale D.V.* // J. applied microbiology. 2019. № 127. V. 6. P. 1612.
2. *Silindir M., Özer A.Y.* // Fabad J. Pharmaceutical Sciences. 2009. V. 34. № 1. P. 43.
3. *Kudryavtseva V.L., Bolbasov E.N., Ponomarev D.V. et al.* // Bionanoscience. 2018. V. 8. № 1. P. 131.
4. *Rakina A.A., Spiridonova T.I., Kudryavtseva V.L. et al.* // J. Physics: Conference Series. 2018. V. 1115. № 3. P. 032051
5. *Volokhova A.A., Kudryavtseva V.L., Spiridonova T.I. et al.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 26. P. 102134.
6. *Shen A.Y., Haddad E.J., Hunter-Smith D.J. et al.* // ANZ J. surgery. 2018. V. 88. № 12. P. 1243.
7. *Volokhova A.A., Fedorishin D.A., Khvastunova A.O. et al.* // Polymers. 2022. V. 14. № 3. P. 373.

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОЕ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. О. В. Тугай^a, В. С. Кособуцкий^{a, *}, Р. Л. Свердлов^{a, b},
С. Д. Бринкевич^a, С. Б. Ластовский^c

^aБелорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Республика Беларусь

^bНаучно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Республика Беларусь

^cНаучно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Республика Беларусь

*E-mail: kasabutski@bsu.by

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

В работе изучен γ -радиолиз 2-фторэтанола-1, 2,2,2-трифторэтанола-1, 3-фторпропанола-1 и 4,4,4-трифторбутанола-1 в водных растворах в инертной атмосфере и в присутствии кислорода. Установлено, что дегалогенирование гидроксилсодержащих органических соединений индуцируют $\cdot\text{OH}$ и $\text{H}\cdot$ радикалы, но не гидратированный электрон. Углеродцентрированные α -гидрокси- β -фторэтильные радикалы $\text{FCH}_2-\cdot\text{CHOH}$ дефторируются значительно эффективнее, чем α -фторалкильные радикалы, как вицинальные ($\text{F}-\cdot\text{CHCH}_2\text{OH}$), так и невицинальные ($\text{F}-\cdot\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). В отсутствие кислорода α -фторалкильные радикалы элиминируют фторид-ионы по механизму нуклеофильного замещения, и этот процесс интенсифицируется в присутствии щелочи. В окисленной среде дегалогенирование α -фторалкильных радикалов происходит вследствие присоединения к ним молекул кислорода и последующего диспропорционирования пероксильных радикалов. Дегалогенирование α -гидрокси- β -фторэтильных радикалов $\text{FCH}_2-\cdot\text{CHOH}$ ингибируется кислородом посредством их окисления.

Ключевые слова: фторорганические соединения, механизмы дефторирования, нуклеофильное замещение в радикалах, окислительное дегалогенирование

DOI: 10.31857/S0023119323030154, EDN: KIASVD

ВВЕДЕНИЕ

Фторорганические соединения широко используются в современной науке и технике. Среди них есть лекарственные средства, пестициды, смазочные масла, фторопласты, взрывчатые вещества, боевые отравляющие вещества и др. Перфтордекалин, например, используется в качестве компонента кровезаменителей и в косметике. Широко используется бытовая посуда с фторированным полимерным покрытием, которая при ее эксплуатации при повышенных температурах может выделять в окружающую среду фторсодержащие продукты деструкции.

Фторорганические соединения, попадая в живой организм, могут подвергаться биотрансформации в нем. Процесс биотрансформации протекает через образование промежуточных радикальных частиц, от свойств и строения которых зависят их дальнейшие превращения, а также лечебное и побочное (токсическое) действие.

Радиационно-химические превращения фторорганических соединений в водных растворах слабо изучены, несмотря на то, что радиационно-индуцированные процессы с участием этой группы веществ имеют важное прикладное значение. Так, электронное облучение полифторированных соединений (например, перфтороктановой кислоты) в растворах и в сложных дисперсных системах (почве) рассматривается в качестве промышленной технологии переработки этих стойких органических загрязнителей [1].

Кроме того, в ядерной медицине активно используется радиофармпрепарат (РФП), содержащий радиоактивный изотоп фтора — $2-[^{18}\text{F}]\text{фтор-2-дезоксид-глюкоза}$ ($[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$). Это $[^{18}\text{F}]\text{фторорганическое}$ соединение является наиболее массовым РФП для диагностики онкологических, кардиологических и неврологических заболеваний методом позитронно-эмиссионной томографии [2]. Из-за наличия радиоак-

Таблица 1. Зависимость выходов продуктов радиационно-индуцированных превращений 2-фторэтанола в водных растворах от состава раствора

Состав раствора		Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза (G), молекула/100 эВ		
концентрация 2-фторэтанола	акцептор радикалов	ацетальдегид	гликолевый альдегид	фторид-ион
0.001 М FCH ₂ –CH ₂ OH	Ar	0.14 ± 0.02	0.05 ± 0.01	2.79 ± 0.18
	Ar	0.03 ± 0.01	0	0.21 ± 0.03
	0.1 М <i>t</i> -BuOH	0.13 ± 0.02	0.17 ± 0.04	3.18 ± 0.30
	N ₂ O	0.02 ± 0.01	0.30 ± 0.04	1.43 ± 0.26
0.1 М FCH ₂ –CH ₂ OH	O ₂	—	—	—
	Ar	3.83 ± 0.83	—	4.30 ± 0.70
	O ₂	—	—	2.02 ± 0.30

тивного фтора-18 в структуре активной фармацевтической субстанции препарат подвергается автордиолизу, который приводит к разрушению молекулы [¹⁸F]ФДГ и ограничению срока годности готовой лекарственной формы [3].

В данной работе исследуется процесс дегалогенирования гидроксилсодержащих фторорганических соединений с целью установления общих закономерностей и механизмов дегалогенирования фторорганических соединений в водной среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Радиолизу подвергали 0.1 и 0.001 М растворы 2-фторэтанола-1 (ФЭ), 2,2,2-трифторэтанола-1 (ТФЭ), 3-фторпропанола-1 (ФП) и 4,4,4-трифторбутанола-1 (ТФБ) фирмы Sigma-Aldrich в бидистиллированной воде. Перед облучением проводили насыщение растворов аргоном или кислородом в шприце. Облучение осуществляли в запаянных ампулах γ -излучением ⁶⁰Со. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 0.08–0.1 Гр/с. Фторид-ионы определяли спектрофотометрическим методом с ализарин-комплексом по адаптированной методике из [4]. Гликолевый альдегид и ацетальдегид анализировали в форме аддуктов с ДНФГ (гидразонов) с помощью метода ВЭЖХ, как описано в [5]. Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза рассчитывали по зависимостям их концентрации от поглощенной дозы.

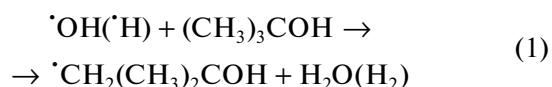
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные значения радиационно-химических выходов продуктов радиолиза водных растворов гидроксилсодержащих фторорганических соединений в различных условиях приведены в табл. 1 и 2.

Под действием γ -излучения в воде образуются радикальные частицы радиолиза воды: $\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- ,

$\cdot\text{H}$ с радиационно-химическими выходами 2.8, 2.8, 0.55 частиц/100 эВ соответственно [6], которые далее реагируют с растворенными фторорганическими соединениями и приводят к образованию фторид-ионов и других продуктов радиолиза. Результаты эксперимента, приведенные в табл. 1, указывают на то, что гидратированные электроны не реагируют с 2-фторэтанолом в водном растворе с образованием ионов фтора, в отличие от хлор-, бром- и йодорганических соединений. Это следует из практически полного подавления образования фторид-ионов в водных растворах 2-фторэтанола с добавкой *трет*-бутанола. В то же время, в присутствии закиси азота в растворе выход фторид-ионов не снижается, а наоборот возрастает по сравнению с деаэрированным водным раствором 2-фторэтанола. Все это указывает на то, что образование ионов фтора происходит только вследствие взаимодействия радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ с гидроксилсодержащими фторорганическими соединениями.

При облучении 0.001 М раствора 2-фторэтанола в присутствии *трет*-бутанола, как акцептора радикалов в концентрациях в 100 раз выше, чем фторорганического соединения, $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ реагируют практически количественно с *трет*-бутанолом по реакции (1):



В отсутствие *трет*-бутанола радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$, реагируя с 2-фторэтанолом, приводят к образованию двух типов радикалов (реакции (2), (3)):

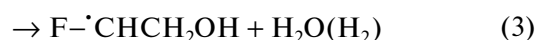
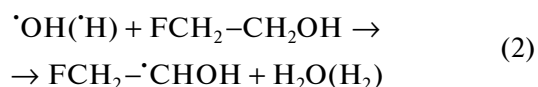
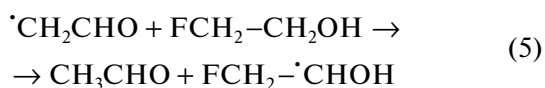
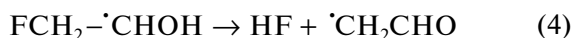


Таблица 2. Выходы фторид-ионов (G_F^-) при радиационно-индуцированных превращениях 2,2,2-трифторэтанола-1, 3-фторпропанола-1 и 4,4,4-трифторбутанола-1 в водных растворах в зависимости от состава раствора

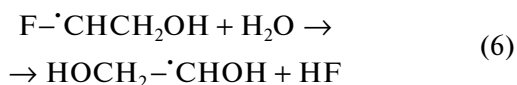
Состав раствора		Радиационно-химический выход фторид-аниона G_F^- , молекула/100 эВ
фторорганическое соединение	условия облучения	
0.1 M F_3C-CH_2OH	Ar	6.64 ± 0.68
	O_2	0.31 ± 0.08
	Ar	18.70 ± 2.40
	0.1 M NaOH	
0.1 M $FCH_2CH_2CH_2OH$	Ar	0.95 ± 0.14
	O_2	1.26 ± 0.12
	Ar	4.30 ± 0.60
	0.1 M NaOH	
0.1 M $F_3C(CH_2)_2CH_2OH$	Ar	0.26 ± 0.05
	Ar	0.71 ± 0.15
	0.1 M NaOH	

Образовавшийся в реакции (2) α -гидрокси- β -фторэтильный радикал $FCH_2-\dot{C}HON$, как и другие радикалы типа $XCH_2-\dot{C}HON$ (где $X = Hal, OH, NH_2, CH_3COO$ и др.), будет элиминировать HF и приводить к образованию ацетальдегида по реакциям (4), (5), который присутствует среди продуктов радиолиза. Механизм элиминирования функциональной группы из таких радикалов детально описан в [7].



При увеличении концентрации 2-фторэтанола до 0.1 моль/л выходы фторид-ионов и ацетальдегида возрастают за счет реакции (5).

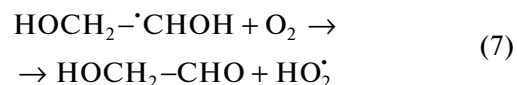
Присутствие гликолевого альдегида среди продуктов радиолиза и его значительное возрастание в присутствии закиси азота и кислорода указывает на образование радикала $HOCH_2-\dot{C}HON$ при радиолизе водных растворов 2-фторэтанола. Его образование возможно лишь из радикала $F-\dot{C}HCH_2OH$ с небольшой скоростью по реакции (6) с водой, в которой молекула воды атакует радикальный центр и происходит нуклеофильное замещение фторид-иона в радикале:



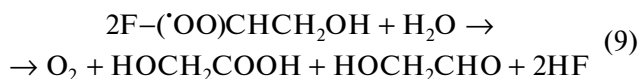
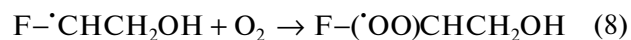
Подобная реакция для радикалов $F-\dot{C}HCH_2OCH_3$ описана в [8]. В [9] показано,

что реакции нуклеофильного замещения в радикалах протекают в $\sim 10^9$ раз эффективнее, чем в соответствующих молекулах, и замещение в радикалах может конкурировать с реакциями их рекомбинации.

В присутствии кислорода радикал $HOCH_2-\dot{C}HON$ окисляется с образованием гликолевого альдегида (реакция (7)), выход которого в 6 раз выше, чем в атмосфере аргона:



В присутствии кислорода выходы фторид-ионов снижаются лишь в ~ 2 раза, по сравнению с растворами 2-фторэтанола, насыщенными аргоном, как для концентрации 0.001, так и 0.1 моль/л. Это указывает на наличие дополнительного канала образования фторид-ионов, кроме реакции (4). Таким каналом могут быть реакции (8), (9) окисления радикалов $F-\dot{C}HCH_2OH$ с образованием ионов фтора:

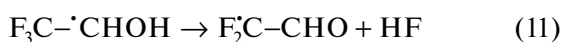
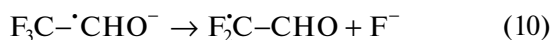


Окисление же радикала $FCH_2-\dot{C}HON$ не приводит к образованию ионов фтора.

Таким образом, в инертной атмосфере фторид-ионы образуются в основном из радикалов $FCH_2-\dot{C}HON$, а в присутствии кислорода — из радикалов $F-\dot{C}HCH_2OH$. Эти радикалы при радиолизе водных растворов 2-фторэтанола образу-

ются в соотношении 2 : 1. В водных растворах 0.1 моль/л 2-фторэтанола, насыщенных аргоном и кислородом, суммарный выход фторид-ионов равен $4.3 + 2.0 = 6.3$ частиц/100 эВ и, следовательно, суммарный выход двух типов этих радикалов ~6.3, что близко к суммарному выходу радикальных частиц радиолитической воды.

При радиолитическом разложении 2,2,2-трифторэтанола в водных растворах образуется один тип радикалов — $F_3C-\dot{C}HON$ — и выход фторид-ионов в аргоне значительно больше и составляет 6.64 ионов/100 эВ (табл. 2). Их образование идет по реакциям (10), (11):



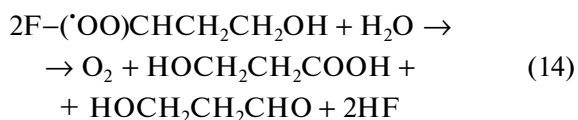
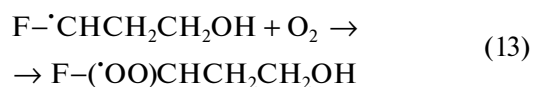
Так как $pK(F_3C-\dot{C}HON) = 6.0$, то при pH 7 концентрация анионной формы в 10 раз выше, чем протонированной. Константа скорости реакции элиминирования иона фтора из анион-радикала $F_3C-\dot{C}HO^-$ составляет $\sim 3 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ [10], что свидетельствует о высокой скорости протекания этого монадиального процесса.

В присутствии кислорода радикалы $F_3C-\dot{C}HO^-$ и $F_3C-\dot{C}HON$ окисляются до $F_3C-\dot{C}HO$. Реакции (10), (11) подавляются и выход фторид-аниона в водных аэрированных растворах 2,2,2-трифторэтанола сильно снижается (~ в 20 раз).

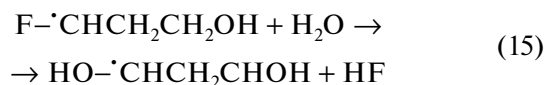
При добавлении щелочи в раствор с аргоном нуклеофильность растворителя усиливается, как следствие, возрастает скорость нуклеофильного замещения ионов фтора в радикалах $F_2C-\dot{C}HO$ (реакция (12)) и выход ионов фтора в водных щелочных растворах 2,2,2-трифторэтанола, насыщенных аргоном, возрастает до 18.70 ± 2.40 ионов/100 эВ.



В экспериментах с 3-фторпропанолом-1 также наблюдалось образование фторид-анионов в инертной атмосфере с радиационно-химическим выходом 0.95 ± 0.14 ионов/100 эВ. В присутствии кислорода в водных растворах 3-фторпропанола-1 снижение выхода фторид-ионов по сравнению с его деоксигенированными растворами не наблюдалось, а напротив — увеличивалось на ~30%. Образование фторид-ионов можно объяснить реакциями (13), (14) окислительного дегалогенирования, скорость которого больше скорости реакции нуклеофильного замещения (реакция (15)).

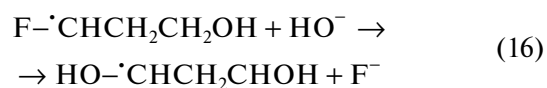


В отсутствие кислорода фторид-ионы в водных растворах 3-фторпропанола-1 вероятно образуются путем замещения фтора молекулами воды в α -фтор- γ -гидроксипропиловых радикалах:

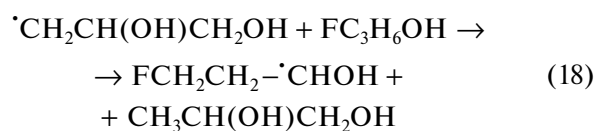
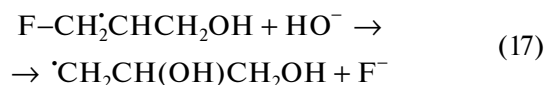


Радикалы $FCH_2CH_2-\dot{C}HON$ не способны элиминировать фторид-анионы как по реакции типа (4), так и при их окислении.

Как и в случае трифторэтанола, в щелочной среде выход фторид-ионов в растворах 3-фторпропанола-1 значительно возрастает за счет усиления нуклеофильности растворителя (реакция (16)).

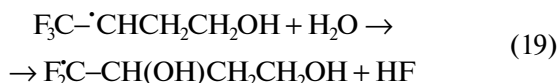


В присутствии щелочи образование ионов фтора возможно и по реакции (17) вицинального нуклеофильного замещения в β -фторгидроксиалкильных радикалах, которые также образуются при радиолитическом разложении 3-фторпропанола-1 в водных растворах в некоторых количествах. Например, при радиолитическом разложении *n*-пропанола 53% составляют α -гидроксипропиловые радикалы, β - и γ -гидроксипропиловые радикалы составляют в сумме 46% [11].



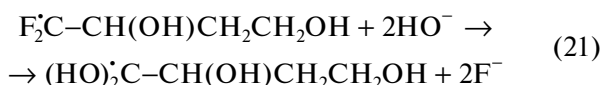
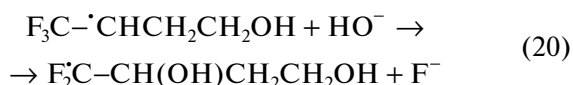
Подобная реакция вицинального нуклеофильного замещения в радикалах $\dot{C}H_2CH_2Cl$ описана в [12]. В таких превращениях нуклеофил атакует радикальный центр, а отщепление уходящей группы происходит от соседнего атома углерода.

При радиолитическом разложении водных растворов 4,4,4-трифторбутанола-1 образование α -фторгидроксиалкильных радикалов невозможно, поэтому реакции типа (15) и (16) не могут происходить. Однако в растворах 4,4,4-трифторбутанола-1, насыщенных аргоном, фторид-ионы все же образуются с небольшим выходом (0.26 ионов/100 эВ). Их образование возможно только по реакции β -фторалкильных радикалов $F_3C-\dot{C}HCH_2CH_2OH$ с водой:



Из-за того, что единственным механизмом дегалогенирования при радиоллизе 4,4,4-трифторбутанола-1 в деаэрированных водных растворах при pH 7 является реакция (19) замещения при β -фторалкильном радикале, радиационно-химический выход фторид-ионов при радиоллизе этого соединения, содержащего трифторметильную группу, примерно в 5 раз ниже, чем для 3-фторпропанола-1 и ~ в 25 раз ниже, чем для 2,2,2-трифторэтанола-1!

В щелочных растворах 4,4,4-трифторбутанола-1 идут реакции (20), (21) нуклеофильного замещения и выход фторид-ионов возрастает почти в 3 раза, до 0.71 ионов/100 эВ.



Таким образом, отщепление фторид-ионов при радиоллизе водных растворов фторсодержащих спиртов идет только по радикальному механизму. Углеродцентрированные α -гидроксиалкильные радикалы со фтором у соседнего атома углерода (типа $\text{FCH}_2-\dot{\text{C}}\text{HON}$) дегалогенируются значительно эффективнее, чем α -фторалкильные радикалы, как вицинальные ($\text{F}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$), так и невинциальные. α -Фторалкильные радикалы элиминируют фторид-ионы в водных растворах по механизму нуклеофильного замещения. Этот процесс усиливается в присутствии щелочи. β -Фторалкильные радикалы также способны подвергаться дегалогенированию вследствие реакций β -замещения, однако скорость этого процесса является самой медленной из всех рассмотренных в настоящей статье реакций, приводящих к образованию фторид-иона. В присутствии кислорода дегалогенирование α -фторалкильных радикалов идет путем присоединения к ним кислорода с последующим диспропорционированием пероксильных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь по заданию ГПНИ “Энергетические и ядерные процессы и технологии” (№ г.р. НИР 20211538 от 24.05.2021 г.).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь по заданию ГПНИ “Энергетические и ядерные процессы и технологии” (№ г.р. НИР 20211538 от 24.05.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trojanowicz M., Bartosiewicz I., Bojanowska-Czajka A., Kulisa K., Szreder T., Bobrowski K., Nichiporc H., Garcia-Reyes J.F., Nałecz-Jawecki G., Męczyńska-Wielgosz S., Kisała J. // Chemical Engineering J. 2019. V. 357. P. 698.
2. Бринкевич С.Д., Суконко О.Г., Чиж Г.В., Полуйко Ю.Ф. // Медико-биологические проблемы жизнедеятельности. 2014. № 11. С. 151.
3. Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Невзоров Д.И. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 294.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1984. 448 с.
5. Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Сладкова А.А., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 323.
6. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
7. Кособуцкий В.С. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 323.
8. Кособуцкий В.С., Тугай О.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич С.Д. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 4. С. 293–295.
9. Кособуцкий В.С., Петряев Е.П. // Журн. органической химии. 1993. Т. 29. № 2. С. 235.
10. Alfassi Z.B., Khaikin G.I., Johnson III R.D., Neta P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 39. P. 15961.
11. Asmus K.-D., Mockel H., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1218–1221.
12. Кособуцкий В.С., Петряев Е.П. // Журн. органической химии. 1993. Т. 29. № 3. С. 470.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОМ СТАРЕНИИ

© 2023 г. А. А. Далинкевич^а, *, И. М. Пискарев^б, Л. В. Фомин^с, Т. А. Ненашева^а, **

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^бНИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, ГСП-1, Москва, 119234 Россия

^сНИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр-т, д. 1, Москва, 119192 Россия

*E-mail: dalinkevich@yandex.ru

**E-mail: tnenasheva@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 04.01.2023 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

Установлены кинетические закономерности изменения прочности ориентированного ПП в результате радиационного окисления. Показана взаимосвязь изменения прочности ориентированного полипропилена (пленочные нити) после облучения на воздухе со структурными особенностями полимера. Представлена кинетическая модель, учитывающая надмолекулярную (фибрилярную) структуру ориентированного полимера и кинетические закономерности радиационно-инициированного окисления.

Ключевые слова: ориентированный полипропилен, радиационно-окислительное старение, снижение прочности

DOI: 10.31857/S0023119323030038, **EDN:** KBKJOJ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение радиационно-химических превращений полиолефинов является традиционным, и, в то же время, актуальным направлением в радиационной химии полимеров [1–14]. Это связано как с практической значимостью процессов радиационного модифицирования этих полимеров и композиций на их основе (прежде всего полиэтилена (ПЭ)), так и с тем, что эти полимеры являются удобными объектами для изучения радиационно-инициированных превращений макромолекул в полимерах различной надмолекулярной структуры [6–8, 11]. В большинстве упомянутых опубликованных работ предметом исследования являлся ПЭ или сополимеры этилена.

Радиационно-химические превращения полипропилена (ПП) изучались значительно меньше [9, 15–18]. В работах посвященных радиационно-химическим превращения полипропилена (ПП) были использованы, в основном, изотропные [9, 15–17] или незначительно ориентированные пленки [18]. Еще в меньшей степени для ПП исследована взаимосвязь между кинетикой радиационно-химических превращений и изменением прочности

полимера в высокоориентированном состоянии (волокна и нити).

Цель настоящей работы состояла в установлении кинетических закономерностей изменения прочности ориентированного ПП (пленочные нити) в результате радиационного окисления и в выяснении взаимосвязи изменения прочности со структурными особенностями полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленно выпускаемые пленочные нити ПП толщиной 50–55 мкм, получаемые методом экструзии с последующей термовытяжкой. Облучение образцов ПП тормозным рентгеновским излучением с максимальной энергией 40 кэВ проводили на воздухе при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Мощность поглощенной дозы варьировали в интервале 0.05–5 Гр/с, интервал изменения поглощенной дозы составлял 0–0.5 МГр. Диаметр слабо-расходящегося пучка рентгеновского излучения при его падении на поверхность образца составлял ≈ 55 мм, поэтому радиационному воздействию подвергалась только срединная часть образца, общая длина которого составляла 110 мм. Такая ме-

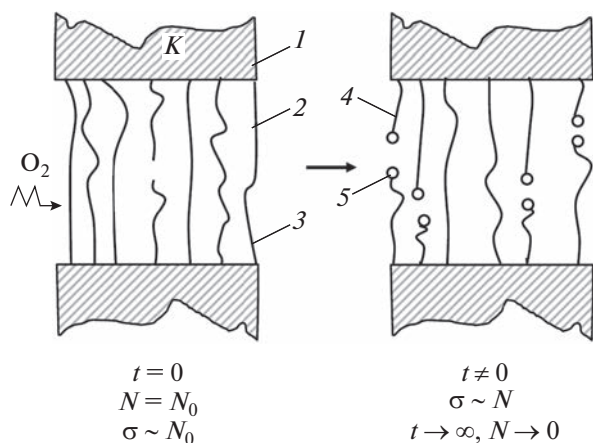


Рис. 1. Структурная схема радиационно-окислительного старения ориентированного аморфно-кристаллического полимера. 1 — кристаллические области фибриллы, 2 — аморфные области фибриллы, 3 — проходные участки макромолекул, 4 — разрушенные проходные цепи, 5 — кислородсодержащие функциональные группы.

ра способствовала повышению надежности последующих механических испытаний, поскольку при этом в зажимы разрывной машины помещались крайние, минимально облученные, т.е. минимально поврежденные части образца длиной 25 мм. Эти концевые части образцов перед механическими испытаниями были дополнительно упрочнены (во избежание травмирования металлических зажимами) путем заклеивания между двумя полосками плотной бумаги. В результате перечисленных мер подготовки образцов их разрушение при механических испытаниях практически всегда происходило в облученной (состаренной) части.

Механические испытания (растяжение вдоль оси ориентации) проводили на испытательной разрывной машине FP-10 при скорости подвижного зажима 35 мм/мин. Прочность рассчитывали по результатам испытаний восьми или десяти образцов. Прочность исходной пленочной нити составляла 380 ± 14 МПа при надежности 95%. Степень кристалличности определяли методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-фурье спектрометра "Perkin-Elmer-1720X". Степень кристалличности полимера в изучаемых образцах, определенная по соотношению оптических плотностей полос с $\nu_{\max} = 1220$ и 1256 см^{-1} по методике [19, 20], учитывающей поправку на поляризацию, была равна $74 \pm 2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформационно-прочностные свойства ориентированных аморфно-кристаллических полимеров

(волокон и пленок) определяются в основном строением их аморфных областей [21–23]. Важнейшими структурными характеристиками этих областей, определяющими механические свойства волокон и пленок, являются концентрация (доля) способных держать нагрузку проходных цепей (рис. 1) и их ориентация [21–23].

Механическая нагрузка, разрушающая полимерный образец затрачивается на разрыв держащих проходных цепей, т.е. ковалентных связей, так и на преодоление межмолекулярных (водородных, дисперсионных и т.п.) связей [21, 23, 24]. Преобладающий вклад каждого из этих факторов зависит от химической природы и надмолекулярной структуры полимера [21–24].

В случае ориентированного ПП прочность определяется, в основном, вкладом держащих проходных цепей, так как в данном случае энергетические затраты на разрыв ковалентных связей основной цепи существенно выше суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия (ПП — неполярный полимер).

При растяжении ориентированного аморфно-кристаллического полимера в направлении ориентации прочность пропорциональна доле (концентрации) проходных цепей в аморфных областях N [21–23]:

$$\sigma \sim \alpha_N N, \quad (1)$$

где α_N — коэффициент пропорциональности.

Очевидно, что увеличение или уменьшение концентрации проходных цепей вследствие протекания в полимере каких-либо реакций (деструкции или сшивания) будет приводить к соответствующему изменению прочности, как это было показано ранее на примере ПЭ в [5–7, 10, 11, 25].

Для выяснения количественной взаимосвязи между накоплением повреждений в аморфных областях ориентированного ПП, вызванных действием излучения (разрывы проходных цепей, микроуровень), условиями облучения (мощностью дозы) и наблюдаемым в эксперименте изменением прочности полимера (макроуровень) была предложена следующая структурно-кинетическая модель радиационно-окислительного старения полимера.

Рассмотрим ее подробнее.

В процессе радиационно-инициированной окислительной деструкции проходные цепи разрываются, и их концентрация понижается от некоторого исходного значения N_0 (при времени облучения $t = 0$) до $N \approx 0$ (при достаточно большом $t > 0$).

Прочность полимера при этом будет уменьшаться от своего начального максимального значения σ_0 ($N = N_0$; $t = 0$) до некоторого минимального (остаточного) значения σ_∞ ($N \approx 0$; $t > 0$). Эта остаточная прочность σ_∞ в рамках нашего подхода может быть обусловлена в основном межмолеку-

лярным взаимодействием (так как $N \approx 0$) достаточно длинных окисленных фрагментов макромолекул в аморфных прослойках.

Сказанное иллюстрируется рис. 1, где показана схема строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера и изменения в аморфных прослойках, вызванные радиационным окислением.

Таким образом, изменение прочности как функции убывающей концентрации N держащих проходных цепей с учетом пропорциональности (1) может быть описано линейной функцией:

$$\sigma - \sigma_{\infty} \approx \alpha_N N = \sigma_n, \quad (2)$$

где σ_n – вклад от текущей концентрации N держащих проходных цепей в прочность полимера.

Изменение прочности полимера за все время эксперимента, т.е. от исходного состояния полимера до предельно состаренного составит:

$$\sigma_0 - \sigma_{\infty} \approx \alpha_N N_0 = \sigma_{0n}, \quad (3)$$

где N_0 – концентрация (доля) проходных цепей в исходном полимере.

При достаточно малом σ_{∞} , т.е. при $\sigma_{\infty} \ll \sigma$ ($N \neq 0$; $t \neq 0$) и, тем более, при $\sigma_{\infty} \ll \sigma_0$ ($N = N_0$; $t = 0$) значением σ_{∞} в уравнениях (2) и (3) можно пренебречь и в этом случае получим:

$$\sigma \approx \alpha_N N, \quad (4)$$

$$\sigma_0 \approx \alpha_N N_0 = \sigma_{0n}. \quad (4a)$$

Экспериментально значение σ_{∞} может быть достигнуто при достаточной степени старения, когда уменьшение прочности существенно замедляется со временем старения (поглощенной дозой излучения) и кривые зависимости $\sigma \div$ доза будут выходить на некоторое низкое плато, соответствующее значению σ_{∞} , как это было показано на примере ориентированного полиэтилена в [11, 25]. В случае полипропилена, как это было показано ранее в [26] при изучении влияния поглощенной дозы излучения на прочность полипропилена, значение σ_{∞} было достаточно низким и им можно было пренебречь.

Можно принять, что скорость расходования держащих проходных цепей в деструкционных процессах будет описываться законом первого порядка:

$$\frac{dN}{dt} = -k_N N. \quad (5)$$

Тогда, принимая в начальный момент времени, т.е. при $t = 0$ величину $N = N_0$, а в момент времени $t > 0$ концентрацию держащих проходных цепей равной N , получим:

$$N = N_0 \exp(-k_N t), \quad (6)$$

где k_N – эффективная константа расходования держащих нагрузку проходных цепей (соответственно и снижения прочности), зависящая от механизма деструкции. Тогда в соответствии с (1)–(4) экспериментально измеряемые значения прочности σ будут описываться выражением:

$$\sigma - \sigma_{\infty} \approx \sigma_{0n} \exp(-k_N t). \quad (7)$$

Логарифмируя (7), с учетом (3) получим:

$$\ln \left(\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} \right) = -k_N t. \quad (8)$$

Переходя в (7) и (8) от времени облучения к дозе излучения Θ получим:

$$\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} = \exp(-G_{\sigma} \Theta), \quad (9)$$

или:

$$\ln \left(\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} \right) = -G_{\sigma} \Theta, \quad (9a)$$

где $G_{\sigma} = k_N P^{-1}$ – кинетический коэффициент, имеющий размерность Гр^{-1} , т.е. радиационный выход падения относительной прочности полимера, P – мощность дозы излучения, Гр/с .

Таким образом, согласно рассматриваемой модели, снижение прочности ориентированного полипропилена при окислительном радиоллизе связывается в основном с уменьшением доли держащих нагрузку проходных цепей, и прочность при растяжении при этом изменяется от исходного значения σ_0 до некоторого минимального σ_{∞} . Снижение прочности, как следует из данного модельного рассмотрения, происходит с эффективной константой k_N или радиационным выходом G_{σ} , которые определяются механизмом разрыва проходных цепей при радиационно-окислительной деструкции.

Результаты физико-механических исследований образцов ориентированного ПП (пленочных нитей) после их облучения на воздухе представлены на рис. 2. Снижение прочности при радиационно-окислительном старении пленочных нитей, как видно из рис. 2, зависит от мощности дозы и сколько-нибудь выраженной тенденции к выходу кривых прочность $\sigma \div$ доза на некоторое плато $\sigma = \sigma_{\infty}$ в изученном интервале доз не наблюдали (рис. 2), поэтому, в формуле (9) было принято $\sigma_{\infty} \approx 0$, т.е.:

$$\ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) = -G_{\sigma} \Theta. \quad (10)$$

Как можно видеть из рис. 3, снижение прочности пленочных полипропиленовых нитей действительно с хорошей точностью может быть описано прямыми линиями в координатах уравнения (10) и, следовательно, рассмотренная модель находится в согласии с экспериментом. Из тангенса

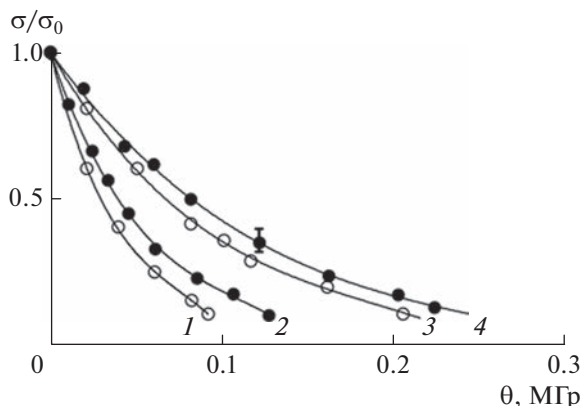


Рис. 2. Снижение прочности ориентированного ПП при облучении на воздухе при мощности дозы рентгеновского излучения: 1 – 0.05; 2 – 0.3; 3 – 0.8 и 4 – 2.0 Гр/с.

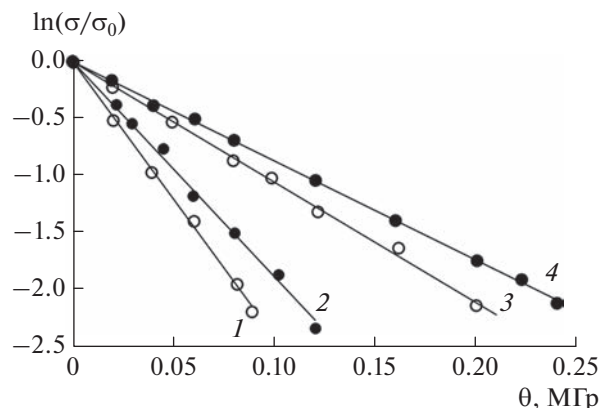


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кривых снижения прочности облученного на воздухе ориентированного ПП в координатах уравнения (10) при мощности дозы рентгеновского излучения: 1 – 0.05; 2 – 0.3; 3 – 0.8 и 4 – 2.0 Гр/с.

угла наклона находили радиационный выход G_σ , зависящий от мощности дозы.

Для анализа полученных экспериментальных данных представлялось целесообразным рассмотреть кинетическую схему радиационно-инициро-

ванного окисления полиолефинов [7, 10, 17]. Радиационное окисление ПП в основных чертах может быть описано реакциями, характерными для цепного окисления углеводородов [7, 10, 15–18, 28]:



где k_1, k_2, k_4, k_5, k_6 – константы скоростей соответствующих реакций продолжения и обрыва цепей окисления; $W_{\text{ин}} = fP$ – скорость иницирования, f и P – эффективность иницирования и мощность поглощенной дозы излучения соответственно, a – выход гидропероксида на 1 моль присоединенного кислорода в реакции продолжения цепи (3).

Как видно из схемы, разрывы макромолекул, в т.ч. и проходных цепей, ответственных за прочность ориентированного полимера могут происходить при радиационном окислении как на стадии продолжения (реакция (3)), так и обрыва кинетических цепей (реакция (6)), как это было показано ранее в [7, 10, 11, 15–18, 27]. В [7, 10, 15, 27] показано, что основным кислородсодержащим продуктом окислительной деструкции полиолефи-

нов являются карбонильные соединения. Применяя метод квазистационарных концентраций, т.е. из равенства скоростей иницирования (1) и квадратичного обрыва (6) $W_{\text{ин}} = W_{\text{обр}}$ можно найти стационарную концентрацию пероксидных радикалов и скорость образования продуктов окисления:

$$W_{\text{ин}} = fP = k_6[\text{RO}_2\cdot]^2, \quad (11)$$

откуда

$$[\text{RO}_2\cdot] = (fP)^{0.5} k_6^{-0.5}, \quad (12)$$

$$W_{\text{прод}} = b_{\text{прод}} k_2 k_6^{-0.5} N (fP)^{0.5} = ANP^{0.5}, \quad (13)$$

где $b_{\text{прод}}$ – выход продуктов деструкции (разрывов держащих цепей) на 1 моль присоединенного кислорода, $b = 1 - a$; $A = b_{\text{прод}} k_2 k_6^{-0.5} (fP)^{0.5}$.

Для скорости образования продуктов радиационно-окислительной деструкции макромолекул, протекающей на стадиях иницирования и обрыва цепей (т.е. пропорционально мощности дозы) получим:

$$W_{\text{прод}} = b_{\text{прод}} N f P = B N P, \quad (14)$$

где $B = b_{\text{прод}} f$.

Переходя от скорости образования продуктов окислительной деструкции к скорости расходования держащих цепей получим:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\gamma W_{\text{прод}} = \\ &= -\gamma b_{\text{прод}} k_2 k_6^{-0.5} N (fP)^{0.5} = -A N P^{0.5}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma W_{\text{прод}} = -\gamma b_{\text{прод}} N f P = -B N P, \quad (16)$$

где γ — стехиометрический коэффициент, знак минус учитывает противоположный характер процессов образования продуктов окисления (их накопление) и расходования (т.е. убыль) держащих цепей.

Сравнение выражений (5) и далее (6)–(9) с (15) и (16) показывает, что эффективные константы k_N разрыва проходных цепей (снижения прочности) для стадий продолжения и иницирования (обрыва) цепей окисления зависят от мощности дозы и определяются выражениями (15) и (16) для цепного и нецепного процесса соответственно:

$$k_N = A P^{0.5}, \quad (17)$$

$$k_N = B P. \quad (18)$$

Переходя к радиационному выходу разрывов держащих проходных цепей (и снижения прочности) $G_{\sigma} = k_N / P$ ориентированного полипропилена, с учетом одновременного протекания разрывов этих цепей на стадиях продолжения, обрыва и иницирования радиационного окисления получим:

$$G_{\sigma} = A P^{-0.5} + B. \quad (19)$$

Таким образом, зависимость G_{σ} от мощности дозы в выражениях (9), (9а), и (10), будет определяться выражением (19).

Как видно из рис. 4 зависимость (19) хорошо соблюдается в интервале изменения мощности поглощенной дозы 0.05–0.30 Гр/с (область 1 на рис. 4, т.е. при $P^{-0.5}$ соответственно в интервале 4.5–1.9 (Гр/с) $^{-0.5}$). Из тангенса угла наклона в этом интервале было найдено значение параметра $A = 1.8 \times 10^{-6}$ (Гр с) $^{-0.5}$, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат значение $B = 15.5 \times 10^{-6}$ Гр $^{-1}$. Из этих данных видно, что в изученном интервале изменения мощности дозы снижение прочности ориентированного ПП (образцов пленочных нитей) происходит в основном за счет разрывов макроцепей по нецепному механизму, т.е. в реак-

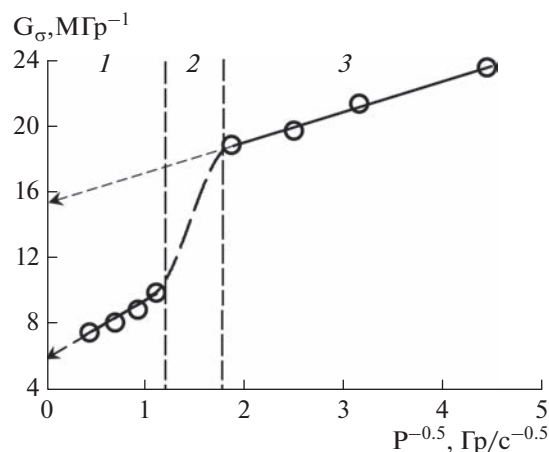


Рис. 4. Зависимость радиационного выхода снижения прочности ориентированного полипропилена от мощности дозы. Рентгеновское излучение, воздух, 295 К.

ции обрыва цепи (6) $RO_2^* + RO_2^*$ и на стадии иницирования, т.е. непосредственно под действием излучения.

При мощности дозы $P \geq 0.8$ Гр/с (при $P^{-0.5}$ соответственно, в интервале 1.12–0.45 (Гр/с) $^{-0.5}$, область 3, рис. 4) пропорциональность $G_{\sigma} \div P^{-0.5}$ сохраняется, но меняются значения коэффициентов A и B в формуле (19), (рис. 4), которые для этого интервала изменения P обозначены как A_1 и B_1 (табл. 1). Эти изменения связаны с изменением лимитирующей стадии процесса окисления пленок ПП при увеличении мощности дозы и переходом его в т. н. микродиффузионный режим [27], подобно тому, как это было ранее показано в случае окисления пленок ПП [17, 27] и полиэтиленовых волокон и пленок [11, 27, 28].

При микродиффузионном режиме иницированного окисления происходит смена лимитирующей стадии продолжения цепи и смена реакции обрыва цепи. При достаточно большой мощности дозы растворенного в полимере кислорода может стать недостаточно для перевода всех радикалов R^* в RO_2^* .

Таблица 1. Кинетические параметры снижения прочности ориентированного полипропилена (пленочные нити ПП)

$P < 0.3$ Гр/с		$0.8 \leq P \leq 5.0$ Гр/с		
A , Гр $\cdot$ с $^{-0.5}$	B , Гр $^{-1}$	A_1 , Гр $\cdot$ с $^{-0.5}$	B_1 , Гр $^{-1}$	ΔG_{σ} , Гр $^{-1}$
1.8×10^{-6}	15.5×10^{-6}	3.5×10^{-6}	6.0×10^{-6}	9.5×10^{-6}

В этом случае лимитирующей стадией продолжения кинетической цепи в окислительной деструкции макроцепей становится реакция окисления алкильных радикалов $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$ [27]. Значение A_1 , большее по сравнению с A , (табл. 1) может быть связано с повышением эффективности $(1 - a)$ радикально-индуцированного распада гидропероксида и разрыва макромолекул (реакция (3)) в условиях преобладания алкильных радикалов в общем количестве радикалов ($RO_2^{\bullet}$ и $R^{\bullet}$) в полимере [17, 27].

Основным процессом обрыва кинетических цепей при микродиффузионном режиме окисления является реакция $R^{\bullet} + R^{\bullet}$ и отчасти в $RO_2^{\bullet} + R^{\bullet}$ (в переходной области 2, показанной на рис. 4 штриховой линией). В этом случае, межмолекулярное сшивание макромолекул практически отсутствует (ориентированный ПП является преимущественно радиационно деструктируемым полимером [18, 27]) и межмолекулярное диспропорционирование алкильных макрорадикалов не сопровождается разрывом полимерной цепи. Поэтому, в области $P \geq 0.8$ Гр/с (область 3, рис. 4) деструкция макромолекул и снижение прочности полимера в нецепном процессе связаны, в основном, с внутриклеточным диспропорционированием радикалов, образовавшихся при разрыве главной цепи [15, 16, 26] в первичных радиационно-химических процессах:



По разности $\Delta G_{\sigma} = B - B_1$ можно приближенно оценить вклад реакции квадратичного обрыва $RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet}$ в наблюдаемое в эксперименте снижение прочности полимера (табл. 1).

ВЫВОДЫ

Таким образом, предложенный модельный подход, учитывающий надмолекулярную (фибрилярную) структуру ориентированного полимера и полученные на его основе выражения хорошо согласуются с экспериментом и позволяют описать изменение прочности ориентированного полипропилена при окислительном радиоллизе.

Показано, что снижение прочности полимера вследствие разрывов проходных цепей происходит в основном в процессах инициирования, обрыва, и в заметно меньшей степени на стадии продолжения кинетических цепей окисления.

Также показано, что с увеличением мощности дозы излучения происходит смена лимитирующей стадии совокупного процесса радиационно-окислительного старения полимера.

Предложенный подход по мере его развития и дополнения может быть распространен и на другие ориентированные полимеры и виды старения, со-

провождающиеся разрывом макромолекул, например, фото- и термоокислительное.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект РФФИ № 20-08-00387.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финкель Э.Э., Брагинский Р.П. Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 186–291.
2. Радиационная химия макромолекул. Под ред. Доула М.; пер. с англ. под ред. Финкеля Э.Э.; М.: Атомиздат, 1978. 325 с.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 181–186.
4. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
5. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. 150 с.
6. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс. Л.: ОНПО “Пластполимер”, 1981. С. 12.
7. Далинкевич А.А. Успехи в области физико-химии полимеров. М.: Химия, 2004. С. 475–501.
8. Dalinkevich A.A., Piskarev I.M., Shlyapnikov Yu.A. // Polymer Degradation and Stability. 1993. V. 40. P. 117–119.
9. Kostoski D., Stojanovic Z. // Polymer Degradation and Stability. 1995. V. 47. P. 353–356.
10. Далинкевич А.А., Киришкин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников В.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219–224.
11. Далинкевич А.А., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 312–317.
12. Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 405–410.
13. Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 273.
14. Arakawa K., Seguchi T., Watanabe Y., Hayakawa N. // J. Polymer Sci. Chem. Edition. 1982. V. 20. P. 2681–2692.
15. Горелик А.Б., Дюмаев А.К., Колганова И.В., Листвойб Г.И., Матюшин Г.А. // Высокомолек. соед. 1992. Т. 22 А. № 9. С. 49–52.
16. Decker C., Mayo F.R. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2847.
17. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40 А. № 8. С. 1294–1303.
18. Рапопорт Н.Я., Гониашвили А.Ш., Акутин М.С., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. // 1977. Т. 19 А. № 10. С. 2211–2216.

19. *Kissin V.V.* // J. Polymer Sci. A-2. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
20. *Шибряева Л.С.* Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1988.
21. *Перепелкин К.Е.* Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. С. 43–122.
22. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 86–160.
23. *Регель В.Г., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1972. С. 190.
24. *Попов А.А., Ранопорт Н.Я., Заиков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 168–197.
25. *Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А.* // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35А. № 7. С. 830–837.
26. *Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.М.* // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37 А. № 11. С. 1868–1873.
27. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 167–199.
28. *Dalinkevich A.A., Kiryushkin S.G., Shlyapnikov Yu.A.* // Oxidation Communication. 2004. V. 27. № 2. С. 423–433.

ОСОБЕННОСТИ РАДИОЛИЗА β -ДИКЕТОНОВ© 2023 г. С. И. Власов^а, А. А. Смирнова^б, А. В. Пономарев^{а, *}, Д. А. Учкина^а,
А. Ю. Шолохова^а, А. А. Митрофанов^б^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия^бХимический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 04.01.2023 г.

Внутримолекулярная водородная связь оказывает существенное влияние на радиолитические превращения β -дикетонов. На примере радиолиза ацетилацетона показано, что водородная связь между гидроксильной группой и карбонил-группой в еноле препятствует переносу протона от первичного катион-радикала к соседней молекуле. Вследствие этого радиолитическое образование кетоспирта (4-гидрокси-2-пентанона) не наблюдается при комнатной температуре, но эффективно в условиях кипения. Внутримолекулярная водородная связь способствует существенному структурному напряжению в катион-радикале, что при нормальных условиях увеличивает выход разрыва C–OH связи и неомогенное образование ацетата (4-оксопент-2-ен-2-ил ацетата).

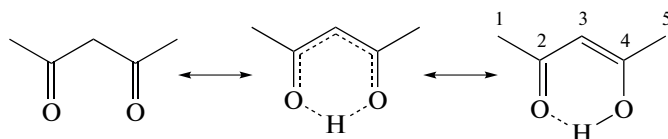
Ключевые слова: дикетон, енол, ацетилацетон, радиолиз, водородная связь, фрагментация**DOI:** 10.31857/S0023119323030166, **EDN:** KIFSPQ

ВВЕДЕНИЕ

Радиолиз β -дикетонов представляет фундаментальный интерес с точки зрения влияния внутримолекулярной водородной связи на механизм образования промежуточных и конечных продуктов. В одноосновных спиртах и кетонах образуются лишь межмолекулярные водородные связи. Они влияют на поляризацию функциональных групп и, тем самым, на радиолитический разрыв связей и реакции первичных катион-радикалов с молекулами растворителя [1, 2]. Разру-

шение межмолекулярных водородных связей в условиях кипения растворителя изменяет выхода его деградации, но практически не сказывается на ассортименте продуктов.

В монофункциональных кетонах енолизация проявляется при высокой избыточной энергии интермедиатов [1]. В свою очередь в β -дикетонах енольная форма наблюдается даже при комнатной температуре. В частности, в ацетилацетоне (АА) при нормальных условиях почти 4/5 молекул находятся в форме 4-гидрокси-2-пент-3-ен-2-она



(1)

Структура этого енола весьма устойчива вследствие ее резонансной стабилизации сопряженными двойными связями, а также внутримолекулярной водородной связью [3]. Таким образом, ацетилацетон, будучи простейшим β -дикетоном, является удобным объектом для изучения роли енолизации и внутримолекуляр-

ной водородной связи на механизм первичных радиолитических процессов. В настоящей работе исследовали радиолиз жидкого АА при комнатной температуре (295 К) и в условиях кипения (413 К), т.е. в условиях, благоприятствующих и мешающих образованию водородных связей соответственно.

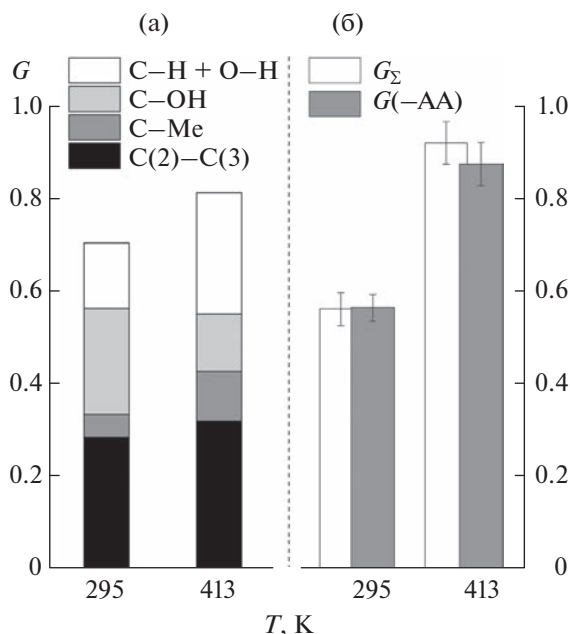


Рис. 1. Наблюдаемые радиационно-химические выходы G ($\mu\text{моль/Дж}$): разрыва химических связей (а) Me — метил, суммы образующихся продуктов G_{Σ} и деградации молекул ацетилацетона $G(-AA)$ (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилацетон (от Carl Roth GmbH) осушали над безводными CaSO_4 и силикагелем, а затем трижды перегоняли без доступа воздуха с отбором средней фракции. Поглощенную дозу определяли с использованием окрашенного сополимера СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Облучателем служил линейный ускоритель LINS-03-350-EU-RF (США) с энергией электронного пучка 3 МэВ и частотой повторения импульсов 50 Гц (импульсы: 4 мкс; 2.7 ± 0.1 Гр/импульс). Поглощенную дозу варьировали в диапазоне 15–180 кГр. Радиоллиз выполнялся при 295 и 413 К в стеклянных виалах с завинчивающейся крышкой, снабженной септой. Перед облучением образцы деаэрировались путем кипячения (≈ 413 К) в виалах в течение 5 мин с непрерывной откачкой паровой фазы. Затем газовая фаза в виалах замещалась аргоном высокой чистоты (при атмосферном давлении). При облучении кипящих образцов, пары конденсировались за счет водяного охлаждения верхней части виалы, а конденсат возвращался в зону кипения. В обоих режимах высота жидкости в виалах соответствовала диаметру электронного пучка.

Облученные образцы незамедлительно охлаждались до 276 К и анализировались с использованием хроматомасс-спектрометра Shimadzu GCMS-TQ8040 (электронный удар 70 эВ; носитель — гелий, 1.56 мл/мин; капиллярная колонка HP-5 (30 м $\times$ 0.32 мм $\times$ 0.25 мкм); библиотека масс-спектров NIST). Температура колонки про-

граммировалась от 40 до 300°C при скорости нагрева до 8° в минуту. Для определения коэффициентов хроматографического отклика использовались образцы спиртов, простых эфиров, кетонов и альдегидов. Ионный ток, соответствующий каждому хроматографическому пику, анализировали с помощью программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System). Радиационно-химический выход G ($\mu\text{моль Дж}^{-1}$) каждого продукта рассчитывали путем деления его концентрации (моль/кг) на поглощенную дозу ($\text{Гр} = 1 \text{ Дж кг}^{-1}$) с учетом температурной зависимости плотности ацетилацетона. Выходы определяли в начальной части кривых накопления путем экстраполяции на нулевую дозу. Квантово-химические расчеты нейтральных, заряженных, радикальных и возбужденных интермедиатов выполнялись с использованием сжатого двойного дескриптора [4], основанного на орбитальной теории границ Фукуи [5], по методике описанной в [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радиоллиз АА приводит к образованию 25 и 35 первичных продуктов при 295 и 413 К соответственно. Из анализа этих продуктов рассчитан выход деградации растворителя, суммарный выход продуктов и выход разрыва связей (рис. 1). Деградация АА и образование продуктов в условиях кипения почти в 1.65 раза интенсивнее, чем при 295 К. При 413 К суммарный выход разрыва связей ниже выхода деградации растворителя, что может быть объяснено увеличением числа реакционноспособных интермедиатов в результате термического разложения некоторых из них (например, ацетил радикала [1, 8, 9]). При 295 К, наоборот, суммарный выход разрыва связей выше выхода деградации АА. Это обусловлено более высокой вероятностью реакций интермедиатов друг с другом (вследствие эффекта “клетки” [10]), а не с растворителем. Кроме того, на рис. 1а выходы некоторых продуктов учитываются дважды. Например, уксусная кислота образуется в результате разрыва сразу двух связей: $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ и $\text{C}-\text{OH}$.

Енольная форма — 4-гидроксипент-3-ен-2-он — наиболее подвержена радиолитической деградации, поскольку она преобладает и при 295 и при 413 К. Более того, енольная форма имеет существенно меньший потенциал ионизации (9.08 ± 0.01 эВ) по сравнению с дикето формой (9.63 ± 0.01 эВ) [11]. Согласно рис. 1а, наиболее вероятен радиолитический разрыв $\text{C}-\text{C}$ связей. Причем доминирует разрыв центральной связи $\text{C}(2)-\text{C}(3)$, который мало чувствителен к температуре. Это свидетельствует, что $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ связь разрывается в процессе первичного электронного перехода — ионизации и возбуждения. Согласно принципу Франка—Кондона, электронный переход происходит на поряд-

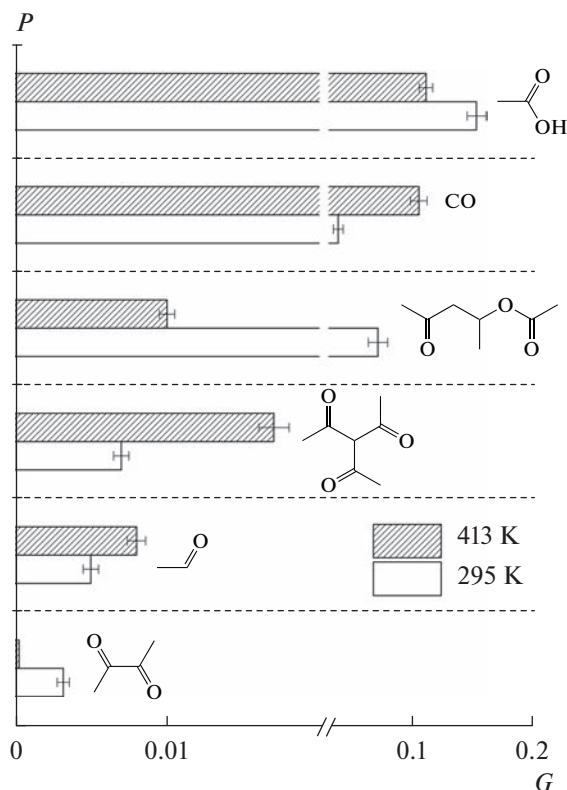


Рис. 3. Наблюдаемые радиационно-химические выходы G (мкмоль/Дж) C_2 -производных P .

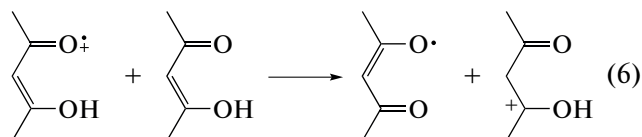
Далее ацетокси-радикал преобразуется в уксусную кислоту за счет отщепления H от окружающих молекул. В зависимости от избыточной энергии реагирующих частиц, реакция (5) может также давать уксусную кислоту напрямую. В частности, среди продуктов радиолитического разложения наблюдаются ненасыщенные соединения: 3-пентен-2-он, а также продукты радикальной комбинации с образованием 4-метил-2-пентанона, 4-метил-4-пентен-2-она, 4,5-диметил-окта-3,5-диен-2,7-диона и некоторые другие. В случае термализованных ацетил-катионов, их нейтрализация может приводить к появлению ацетил-радикалов.

Ацетил-радикал термически нестабилен [1]. Он легко распадается на моноксид углерода и метильный радикал. Поэтому наблюдаемые выходы образования CO (рис. 3) и распада $C-Me$ связи (рис. 1а) при 413 К существенно выше, чем при 295 К. В свою очередь, наблюдаемые выходы образования уксусной кислоты и 4-оксопент-2-ен-2-ил ацетата при 295 К намного выше, чем при 413 К. Как следствие, рассчитанные выходы разрыва связи $C-OH$ при 295 К (рис. 1) почти вдвое выше. Образование 4-оксопент-2-ен-2-ил ацетата, вероятно, обусловлено быстрой комбинацией ацетокси и 2-оксоамил-3-ен-4-ил радикалов, возникающих рядом друг с другом в результате разрыва

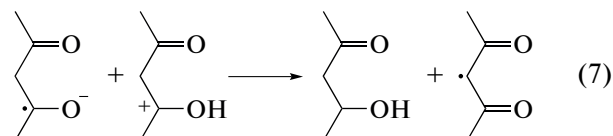
связи $C-OH$ в возбужденной молекуле АА и последующей быстрой реакции (4). Соответственно, более высокий выход разрыва $C-OH$ связи при 295 К обеспечивает более высокий выход образования ацетата. При 413 К выход образования ацетата дополнительно понижается вследствие подавления эффекта “клетки”, что способствует более быстрой миграции ацетокси и 2-оксоамил-3-ен-4-ил радикалов друг от друга.

Радиолитический разложение АА при обеих температурах производит чрезвычайно мало H_2 и CH_4 . С одной стороны, распад АА с элиминированием радикала H не подтверждается масс-спектром: в нем отсутствует ион с массой 99, соответствующий отрыву H . С другой стороны, масс-спектр указывает на высокую вероятность отщепления CH_3 -радикала (остаточный катион с массой 85) [3, 16, 17]. Оба радикала известны высокой реакционной способностью в реакциях отщепления H атомов от органических молекул с образованием H_2 и CH_4 , соответственно, [10]. Следовые количества этих соединений среди газообразных продуктов радиолитического разложения АА указывает на то, что выход H действительно очень низок, при этом H и CH_3 гибнут преимущественно в реакциях присоединения к двойным связям АА.

Вместе с тем, как показывает рис. 1а, наблюдаемые выходы радиолитического перераспределения атомов водорода весьма высоки. Скорее всего, разрыв связей $C-H$ и $O-H$ связей происходит преимущественно в пост-радиационных ионных процессах или в результате отщепления H -радикалами алкоксильного типа [1, 18, 19]. Доминирующим продуктом гидрирования АА является 4-гидрокси-2-пентанон (рис. 4). При 413 К его выход (0.24) выше, чем у любого другого радиолитического продукта и составляет почти $1/4$ от выхода деградации АА. Наиболее вероятный путь образования 4-гидрокси-2-пентанона состоит в переносе протона от первичного катион-радикала к молекуле АА



и последующей нейтрализации с участием анион-радикала



Однако такая совокупность процессов не реализуется при 295 К, вероятно, из-за того, что реакция (2) успевает произойти быстрее, чем реакция (6). Этот эффект обусловлен сильным структурным напряжением в первичном катион-радикале

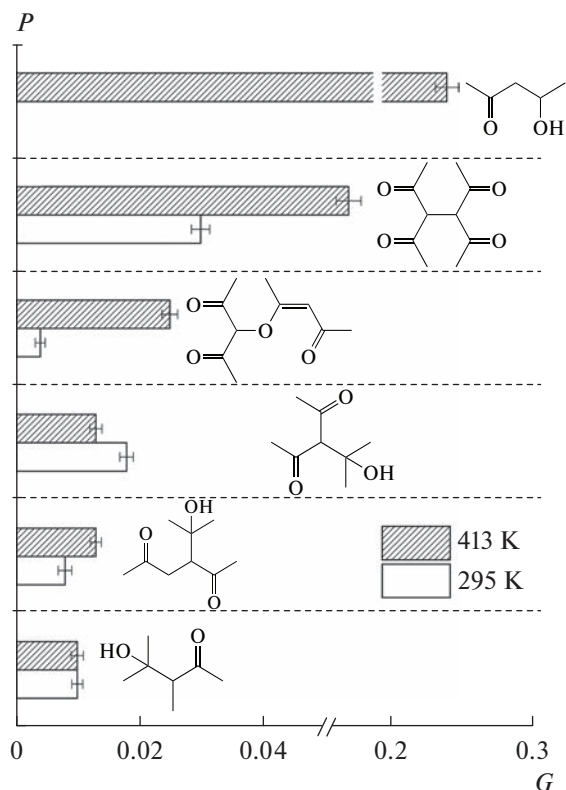


Рис. 4. Наблюдаемые радиационно-химические выходы G (мкмоль/Дж) ключевых продуктов P перераспределения Н-атомов.

ле, поскольку его начальная конфигурация такая же, как у нейтральной молекулы АА (принцип Франка–Кондона [10]), но она невыгодна для частицы, обладающей зарядом и неспаренным электроном. При 413 К молекула АА лишается внутримолекулярной водородной связи и приобретает дополнительную свободу колебания атомов. Это ускоряет структурную релаксацию катион-радикала и, следовательно, способствует его участию в реакции (6).

Наряду с 4-гидрокси-2-пентанолом образуется еще несколько более тяжелых кетоспиртов (рис. 4). Все они имеют дополнительную метильную группу у С-атома, связанного с гидроксильной группой. Это указывает, что образование более тяжелых спиртов инициируется в результате присоединения CH_3 -радикалов к двойной связи карбонильной группы. Возникающий CH_3 -аддукт далее участвует в комбинации с другими радикалами, главным образом, с метильным, ацетильным или ацетоильным. Вместе с тем, выход тяжелых спиртов почти на порядок величины меньше, чем выход образования 4-гидрокси-2-пентанона. При этом наблюдаемый выход разрыва С–Ме-связи (выход образования CH_3) намного меньше, чем выходы разрыва других связей АА (рис. 1а).

Главным продуктом Н-перераспределения с относительно пониженным содержанием Н атомов является 1,1,2,2-тетраацетилэтан (рис. 4) — димер 2,4-диоксо-3-амил радикалов, возникающих в реакциях типа (7). Наряду с ним, также образуется димер, где один из участвующих радикалов находится в форме 4-оксоамил-2-ен-2-окси, как в реакции (6). Отщепление Н-атомов наиболее вероятно происходит от гидроксильной группы енола. В таких процессах могут участвовать ацетокси и алкокси радикалы. Следовательно, 4-оксоамил-2-ен-2-окси радикалы должны были бы доминировать над 2,4-диоксо-3-амил радикалами. Однако квантово-химические расчеты указывают, что благодаря сопряжению связей неспаренный электрон, вероятнее, пребывает в положении С(3), т.е. 4-оксоамил-2-ен-2-окси радикалы изомеризуются в 2,4-диоксо-3-амил форму. При 413 К в образовании тяжелых димеров участвует примерно 20% радикалов в 4-оксоамил-2-ен-2-окси форме, а остальные в 2,4-диоксо-3-амил форме. Суммарный выход кетоспиртов и тяжелых димеров составляет около 17 мас. % при 295 К и почти 49 мас. % при 413 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокая доля енольной формы, обусловленная резонансной стабилизацией за счет системы сопряженных двойных связей и внутримолекулярной водородной связи, является характерной чертой β -дикетон-ов. Это свойство затрудняет недиссоциативную релаксацию первичных катион-радикалов, возникающих при ионизации таких молекул. Высокая жесткость структуры, присущая енолу, обуславливает существенное структурное напряжение в катион-радикале, возникающем при мгновенном удалении одного из орбитальных электронов. Это несоответствие структуры обуславливает высокую вероятность фрагментации катион-радикала енола с разрывом С–С или С–ОН-связи. Пример ацетилацетона свидетельствует, что в условиях кипения, когда водородные связи устраняются, становится возможным эффективное образование спирта. Оно происходит преимущественно в результате переноса протона от первичного катион-радикала к ближайшей молекуле с последующей нейтрализацией образующегося катиона. Подобная конверсия кетона в спирт наблюдается при радиолитическом разложении монокетон-ов, не имеющих внутримолекулярных водородных связей. В свою очередь, радиолитический разложение ацетилацетона при комнатной температуре не приводит к образованию спирта, но дает высокий выход 4-оксопент-2-ен-2-ил ацетата, что свидетельствует о возрастании вероятности разрыва С–ОН-связи в присутствии внутримолекулярной водородной связи. Таким образом, водородная связь внутри молекулы ацетилацетона оказывает существенное влияние

как на фрагментацию первичных интермедиатов, так и на пост-радиационные процессы перераспределения водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследований Института физической химии и электрохимии РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы 122011300061-3 РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2021. V. 55(5). P. 393.
2. Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M. // High Energy Chem. 2019. V. 53(4). P. 314.
3. Belova N.V., Oberhammer H., Trang N.H., Girichev G.V. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. P. 5412.
4. Morell C., Grand A., Toro-Labbé A. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 205.
5. Fukui K. // Science. 1982. V. 218(4574). P. 747.
6. Smirnova A., Mitrofanov A., Matveev P., Baygildiev T., Petrov V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 14992.
7. Matveev P.I., Mitrofanov A.A., Petrov V.G., Zhokhov S.S., Smirnova A.A., Ustynyuk Y.A., Kalmykova S.N. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 55441.
8. Curran H.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 250.
9. Huynh L.K., Violi A. // J. Org. Chem. 2008. V. 73. P. 94.
10. Woods R., Pikaev A. // Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley. N.Y. 1994.
11. Hush N., Livett M., Peel J., Willett G. // Aust. J. Chem. 1987. V. 40. P. 599.
12. Messaadia L., El Dib G., Ferhati A., Chakir A. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 626. P. 73.
13. Ji Y., Qin D., Zheng J., Shi Q., Wang J., Lin Q., Chen J., Gao Y., Li G., An T. // Sci. Total Environ. 2020. V. 720. P. 137610.
14. Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2018. V. 52(4). P. 312.
15. Ponomarev A.V., Ratner A.M., Pikaev A.K. // High Energy Chem. 1995. V. 29(2). P. 91.
16. Howard D.L., Kjaergaard H.G., Huang J., Meuwly M. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 7980.
17. Antonov I., Voronova K., Chen M.-W., Sztáray B., Hemberger P., Bodi A., Osborn D.L., Sheps L. // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 5472.
18. Guo J.-J., Hu A., Zuo Z. // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 2103.
19. Dibble T.S., Chai J. // Advances in Atmospheric Chemistry. World Scientific, 2017. P. 185.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК, ЗАПИСАННЫХ В ПЛЕНКАХ ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА С ДОБАВКОЙ ЙОДОФОРМА

© 2023 г. С. А. Сергеев^а, *, С. В. Робу^б, А. Ю. Мешалкин^а, М. С. Йову^а

^аИнститут прикладной физики, Молдавский государственный университет,
ул. Академией, 5, Кишинев, МД-2028, Молдова

^бМолдавский государственный университет, ул. Матеевич, 60, Кишинев, МД-2003, Молдова

*E-mail: sersegal@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 04.01.2023 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

В пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола, содержащих 10 мас. % добавку CHI_3 , проведена электронно-лучевая запись дифракционных решеток с периодом около 1 мкм при различных дозах электронного облучения. Изучалось влияние длительности хранения в темноте дифракционных решеток на их дифракционную эффективность. Наблюдалось пострадиационное возрастание дифракционной эффективности решеток, записанных при сравнительно низких дозах электронного облучения. Стабилизация значений дифракционной эффективности происходила примерно на шестой день после записи дифракционных решеток.

Ключевые слова: пленки поли-N-эпоксипропилкарбазола, электронно-лучевая запись, дифракционная решетка, дифракционная эффективность

DOI: 10.31857/S0023119323030129, **EDN:** KDYKIP

ВВЕДЕНИЕ

В обзорной статье [1] приведен подробный анализ светочувствительных полимерных полупроводников, включающий в себя, в частности, описание механизма проводимости и сравнение полимеров различных рядов. Отмечено [1], что практическое применение светочувствительных полимеров обусловлено возможностью формирования в них донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Исходя из выявленных принципов выбора состава полимеров, обладающих сравнительно высокой фотоувствительностью, в числе других отмечены карбазол содержащие полимеры [1]. В обзоре [2] указаны следующие важные свойства полимеров карбазольного ряда: в карбазольные кольца могут быть легко введены различные заместители; карбазольные группы легко формируют относительно стабильные катионы радикалов. Карбазолильный фрагмент является донором и активно участвует в образовании комплексов с переносом заряда.

В ряду карбазол содержащих соединений наибольшее внимание привлекли близкие по химическому составу поли-N-винилкарбазол (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК). Среди их отличительных свойств отмечается [3], что на-

личие в мономерном звене ПЭПК атома кислорода делает этот полимер более устойчивым к окислению по сравнению с ПВК, что обуславливает более стабильные электрические и оптические характеристики. Установлено [4], что в пленках ПЭПК в отличие от ПВК не наблюдаются признаки кристаллизации.

Преимущество карбазолсодержащих аморфных молекулярных полупроводников для фото-термопластической записи (ФТПЗ) отмечено в монографии [5], в которой изложены результаты многолетних исследований пленок ПВК и ПЭПК с различными добавками. Изучены характеристики регистрирующих сред для метода ФТПЗ, сформированных на основе пленок ПЭПК, содержащих добавки органических соединений [6]. Добавки-фотосенсибилизаторы вводят, в частности, для смещения актиничного света в видимую область спектра. Исследовано влияние электроноакцепторных добавок CHI_3 и CBr_4 на фотохимические реакции в ПВК [7–9]. Показано [8], что ПВК образует с CHI_3 слабые комплексы с переносом заряда, которые являются центрами светочувствительности. На основании экспериментальных данных были предложены схема процесса фотоокисления ПВК йодоформом и механизм фотоструктуризации полимера $\text{ПВК} + \text{CHI}_3$ в

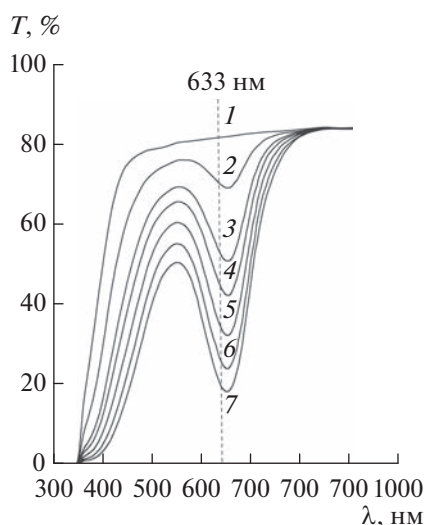


Рис. 1. Спектры пропускания пленок ПЭПК + CHI_3 до (1) и после (2–7) УФ-облучения. Время экспонирования, мин: 3 (2); 10 (3); 15 (4); 25 (5); 40 (6); 60.

растворе [7] и твердой фазе [9]. Изложен также аналогичный процесс оптической записи с участием КПЗ в пленках ПЭПК с добавками йодоформа [10].

В работе [11] изучено влияние добавки йодоформа на оптические свойства карбазолсодержащих сополимеров, состоящих из карбазолилэтилметакрилата (КЭМ) и октилметакрилпта (ОМА) в соотношении 60 : 40 мол. %. Выявлена роль йодоформа в образовании КПЗ в данном сополимере, а также в фотоструктурных изменениях посредством перекрестной сшивки полимерных цепей. В работе [12] было изучено влияние процентного содержания добавки йодоформа на фоточувствительность пленок КЭМ : ОМА и ПЭПК. В условиях проведенного эксперимента в обоих случаях оптимальное содержание CHI_3 оказалось одинаковым и составляло около 10 мас. %. В пленках ПЭПК + CHI_3 были сформированы рельефные дифракционные решетки с помощью голографической записи и последующего химического травления [12, 13].

В данной статье изложены результаты исследования пострадиационной стабилизации дифракционных решеток (ДР) в пленках ПЭПК + CHI_3 после электронно-лучевой записи.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) осуществлялся по анионному механизму полимеризации в присутствии 2% раствора гидроксида калия при температуре 120°C в течение 4 ч. Полученные олигомеры были очищены путем двойного переосаждения в гексане. Молекулярная масса

составляла от 2000 до 3000. Температура стеклования варьировала от 73 до 80°C .

Из растворов полимеров были приготовлены слои ПЭПК, содержащие в качестве сенсibilизатора 10%-ную массовую добавку йодоформа (CHI_3). Слои толщиной 5 мкм были нанесены методом полива на лавсановую основу с подстилающим полупрозрачным электродом для стока заряда. Слои были просушены в обеспыленной камере при комнатной температуре в течение 24 ч.

Электронно-лучевая запись дифракционных решеток осуществлялась в растровом электронном микроскопе Tesla BS 300 с использованием встроенной системы сканирования пучка электронов. Ток пучка электронов, определяющий дозу электронного облучения (q) изменялся в пределах $0.1\text{--}5.0$ нА. Ускоряющее напряжение 23 кВ обеспечивало проникновение электронного пучка сквозь всю толщину регистрирующей пленки ПЭПК. Были записаны ДР с периодом 1 мкм и размером 400×600 мкм².

Дифракционная эффективность (ДЭ) измерялась в пропускании в первом порядке дифракции при перпендикулярном падении лазерного пучка с длиной волны 0.633 мкм (He-Ne лазер). Определялось абсолютное значение дифракционной эффективности, то есть отношение интенсивностей дифрагированного и падающего световых пучков. Измерение ДЭ проводилось в течение недели после записи дифракционных решеток при хранении образца в темноте.

Одной из особенностей электронно-лучевой записи является сравнительно небольшая рабочая площадка. Это затрудняет изучение влияния электронного облучения на оптические свойства регистрирующей среды. В связи с этим дополнительно изучалось влияние УФ-облучения на оптические свойства слоев ПЭПК + CHI_3 . Облучение проводилось с помощью ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 (освещенность $E = 3.3$ мВт/см²) с отсекающим инфракрасным фильтром (УФС-5). Время экспонирования варьировалось в интервале 3–60 мин. До и после засветки регистрировались спектры пропускания с помощью двухлучевого спектрофотометра SPECORD M40 в области длин волн 200–900 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры пропускания пленок ПЭПК + CHI_3 до облучения (кривая 1) и после УФ облучения при возрастании времени экспонирования (кривые 2–7).

УФ-облучение приводило к появлению полосы поглощения при 652 нм, усиливающейся с ростом времени экспонирования. Как видно, длина волны считывающего излучения (633 нм) попадает в спектральную область сильного поглощения. С

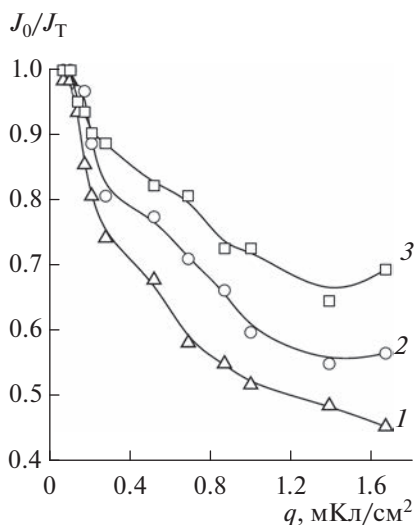


Рис. 2. Зависимости $j_0(q)$ полученные через сутки (1), двое (2) и четверо (3) суток после записи дифракционных решеток.

помощью оптических исследований пленок ПЭПК было получено значение показателя преломления равное 1.6 (для длины волны 650 нм). Введение йодоформа в матрицу ПЭПК приводило к небольшому увеличению показателя преломления.

Электронно-лучевое облучение пленки ПЭПК + CH_3I вызывало уменьшение пропускания He–Ne лазерного пучка. Оно выявлялось с помощью сравнения интенсивностей прошедшего через ДР (J_0) (нулевой порядок дифракции) и прошедшего через образец рядом с ДР (J_T) пучков света. Определялось приведенное значение $j_0 = J_0/J_T$, которое отражает относительное изменение пропускания света в области записи дифракционной решетки. В частности, это справедливо для низких значений ДЭ, наблюдаемых экспериментально. На рис. 2 показаны зависимости $j_0(q)$, полученные через различное время хранения в темноте образца после записи ДР.

При низких значениях q влияние электронного облучения на пропускание было незначительным ($J_0 \approx J_T$). По результатам начальных измерений (сутки после записи) с ростом дозы электронного облучения значение j_0 уменьшалось от 1 до 0.45 (кривая 1). Это согласуется с уменьшением пропускания пленки ПЭПК + CH_3I на длине волны 633 нм при увеличении времени экспонирования УФ-светом (рис. 2). При выдержке образца в темноте вплоть до 4 сут наблюдалось увеличение j_0 , что свидетельствует об уменьшении индуцированного потемнения в облученных электронным пучком областях. Дальнейшее хранение образца не вызывало заметных изменений в пропускании ДР.

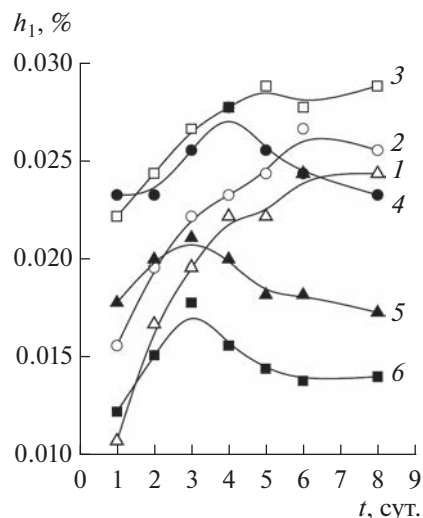


Рис. 3. Зависимости ДЭ от времени хранения ДР. Доза электронного облучения q (мКл/см²): 0.1 (1); 0.14 (2); 0.28 (3); 0.36 (4); 0.7 (5); 1.0 (6).

На рис. 3 кривыми 1–6 приведены зависимости дифракционной эффективности от времени хранения в темноте для ДР, записанных при различных дозах электронного облучения.

Для решеток, записанных низкими дозами (кривые 1–3) выдержка в темноте после записи приводила к заметному увеличению дифракционной эффективности. Повышение дозы электронного облучения выше некоторой величины приводило к изменению характера зависимости $\eta_1(t)$: сначала значение ДЭ возрастало, а затем уменьшалось (кривые 4–6). Для всех дифракционных решеток значение ДЭ стабилизировалось примерно через 6–7 суток после выдержки в темноте. Обращает внимание, что ввиду различного характера зависимости $\eta_1(t)$ близкие изначально значения ДЭ решеток, записанных при разных q , после стабилизации заметно отличались (попарно кривые 1 и 6, 2 и 5, 3 и 4). При этом низкие дозы электронного облучения оказались предпочтительнее.

На рис. 4 приведены зависимости $\eta_1(q)$ полученные после суточного хранения в темноте образца после записи ДР и после стабилизации ДР.

Участок нарастания ДЭ на начальной зависимости $\eta_1(q)$ хорошо укладывается на прямую, исходящую из начала координат. Именно на этом участке происходило наибольшее увеличение ДЭ дифракционных решеток при хранении в темноте. В областях максимума и спада начальной зависимости $\eta_1(q)$ дифракционная эффективность изменялась сравнительно слабо.

Ввиду тождественности карбазолсодержащих полимеров ПВК и ПЭПК обсуждение представленных результатов базируется на анализе, изложенном в статьях [7–9], посвященных ПВК + CH_3I .

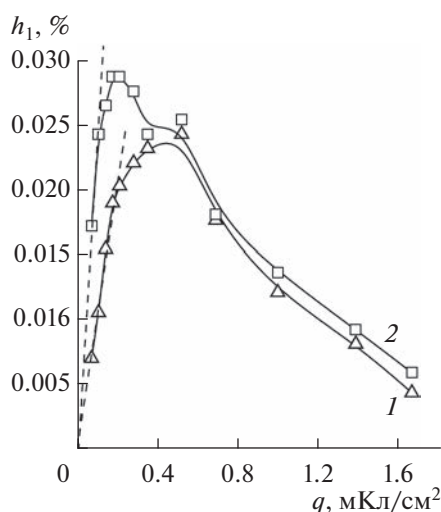


Рис. 4. Зависимости $\eta_1(q)$ полученные через сутки (кривая 1) и через 6 суток (кривая 2) после записи ДР.

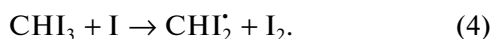
В работе [10] отмечено, что ПЭПК так же, как и ПВК образует с CHI_3 слабые комплексы с переносом заряда



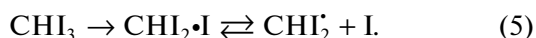
Соответствующая структурная формула КПЗ (рис. 5) аналогична формуле, приведенной в [7] для состава ПВК + CHI_3 .

Экспериментально установлено [9], что облучение светом в области поглощения КПЗ и γ -радиацией оказывают одинаковое воздействие на пленку ПВК, содержащую CHI_3 . Исходя из этого, можно считать, что облучение электронным пучком и актиничным светом инициируют одинаковые процессы в пленке ПЭПК, содержащей CHI_3 .

Пленка ПЭПК + CHI_3 изначально содержит равномерно распределенные комплексы с переносом заряда $\text{ПЭПК} \cdot \text{CHI}_3$ и оставшиеся несвязанными молекулы CHI_3 . На стадии инициирования электронное облучение по аналогии с оптическим возбуждением [8, 10] вызывает распад КПЗ с образованием свободных радикалов, а также атомов и молекул йода:



Электронное облучение может также инициировать разложение CHI_3 , подобное фоторазложению [8]:



Таким образом, в матрице ПЭПК образуется многокомпонентная структура. В процессе записи

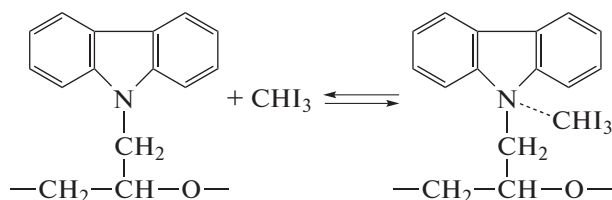


Рис. 5. Образование КПЗ в пленке ПЭПК + CHI_3 .

ДР вдоль ее вектора формируется периодическое распределение продуктов радиационно-химических реакций, а также КПЗ и несвязанных CHI_3 . При этом пространственное распределение продуктов радиационно-химических реакций синфазно Гауссову распределению электронов в электронном пучке, а распределение как КПЗ, так и несвязанных CHI_3 — противофазно. В соответствии с приведенным в [14] соотношением, исходящим из формулы Лоренца–Лорентца [15], совокупность пространственной модуляции компонентов модифицированной пленки ПЭПК + CHI_3 обуславливает суммарную модуляцию показателя преломления.

Промежуточные продукты, образованные на стадии инициирования, обеспечивают протекание цепных темновых реакций [7–9]. Карбазольный радикал ПЭПК $^\bullet$, взаимодействуя с I_2 , инициирует цепную реакцию димеризации с переносом заряда, приводящую к сшиванию полимера [10] через позиции 3,6 карбазольного ядра. Как отмечено в [10], цепная реакция сшивания сопровождается последовательным образованием дикатиона ПЭПК_2^{2+} и дикатионной соли $\text{ПЭПК}_2^{2+} (\text{I}_3^-)_2$, обуславливающих появление полосы оптического поглощения с максимумом около 670 нм. По-видимому, такую же природу имеют представленная на рис. 1 полоса оптического поглощения с максимумом около 650 нм, а также индуцированное электронным облучением потемнение пленки ПЭПК + CHI_3 (рис. 2). Пространственная модуляция совместно коэффициента поглощения и показателя преломления формируют амплитудно-фазовую дифракционную решетку.

Наибольший интерес представляют ДР, записанные сравнительно низкими дозами электронного облучения $q < q^*$ ($q^* \approx 0.3$ мКл/см 2), соответствующими участку линейного нарастания зависимости $\eta_1(q)$. Для таких решеток с незначительным индуцированным потемнением (рис. 2) наблюдалось монотонное возрастание дифракционной эффективности при хранении в темноте (кривые 1–3 на рис. 3). Это позволяет сделать вывод о преобладающем вкладе модуляции показателя преломления в формирование дифракционных решеток, записанных при низких q .

Зависимости $\eta_1(t)$, полученные при $q < q^*$ согласуются с результатами исследования стабилизации голограмм, записанных в слоях полиметилметакрилата (ПММА) с добавками молекул фенантренина (ФХ) [16–19] и нафтохинона (НХ) [20] хромофоров. Например, дифракционная эффективность голограмм, записанных в ПММА + ФХ достигала максимума после отжига в темноте при 55°C в течение 12 суток [19]. Фотохимическая реакция при голографической записи инициирует пространственную модуляцию как встроенных в цепочку ПММА, так и свободных молекул ФХ. Согласно предложенной модели [16, 17], рассмотренной также в [14], это обуславливает образование двух фазовых дифракционных решеток, находящихся в противофазе друг к другу. Последующая после записи диффузия несвязанных молекул ФХ приводит к выравниванию их пространственного распределения и увеличению суммарной амплитуды модуляции показателя преломления. Такой же механизм диффузионного усиления фазовой голограммы реализуется и после записи в ПММА + НХ при индуцированном светом отделении молекул нафтохинона хромофора НХ от полимерной цепочки [20]. Установлено [16, 17], что время стабилизации голограммы сильно зависит от ее пространственной частоты и температуры отжига.

Схожесть ПЭПК + CHI_3 с рассмотренными полимерами состоит в инициированной облучением модуляции распределения в матрице ПЭПК различных компонентов. Это предполагает участие различных пострadiaционных процессов диффузии в темновой стадии формирования ДР. Установлено [8, 9], что диффузия образовавшихся атомов и молекул йода обуславливает медленное протекание (в течение нескольких часов) темновой реакции сшивания полимера в облученной области. Длительное (в течение 6 суток) пострadiaционное изменение дифракционной эффективности может быть вызвано диффузионными процессами в комбинированной фазовой дифракционной решетке. Можно предположить, что увеличение суммарной амплитуды модуляции показателя преломления вызвано выравниванием вдоль вектора ДР распределения атомов и молекул йода, либо CHI_3 .

На ход зависимости $\eta_1(q)$ оказывает влияние уширение области рассеяния электронов в мишени с ростом q . При $q > q^*$ в процессе последовательной записи соседних линий решетки эти области перекрываются, что приводит к повторному электронному облучению соответствующей области регистрирующей среды. С ростом q это сначала ослабляет увеличение, а затем вызывает уменьшение амплитуды модуляции оптических параметров пленки ПЭПК + CHI_3 . Этим обусловлен участок спада на зависимости $\eta_1(q)$. Следует заметить, что повторному обучению подвергается уже модифицированная при записи предыдущей линии

область пленки ПЭПК + CHI_3 . Это может привести к образованию дополнительных продуктов электронного облучения в сравнении с основной областью записи (вне области перекрытия). Возможно, указанные факторы обуславливают участок спада на зависимости $\eta_1(t)$ для решеток, записанных при $q > q^*$, не наблюдаемый для решеток, записанных при $q < q^*$.

Следует заметить, что практическое значение имеет индуцированная облучением модуляция скорости растворения пленки ПЭПК + CHI_3 , обуславливающая формирование рельефных структур. В свете полученных результатов представляется интересным изучение влияния времени хранения образца после записи на свойства рельефно-фазовых ДР, сформированных в данном полимере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пленках ПЭПК + CHI_3 проведена электронно-лучевая запись дифракционных решеток с периодом около 1 мкм. На основании полученных результатов можно сделать вывод о преимущественном вкладе модуляции показателя преломления в формирование дифракционных решеток. Индуцированная электронным облучением пространственная модуляция оптических параметров пленки ПЭПК + CHI_3 обусловлена радиационно-химическими реакциями, инициированными распадом комплексов с переносом заряда ПЭПК • CHI_3 . Обнаружена долговременная (в течение недели) стабилизация дифракционных решеток при хранении в темноте при комнатной температуре. Стабилизация ДР, записанных при низких дозах электронного облучения, приводила к двукратному и более увеличению дифракционной эффективности. Посттрадиционное возрастание ДЭ предположительно может быть объяснено процессами диффузии, обусловленными модуляцией пространственного распределения продуктов радиационно-химической реакции, инициированной электронным облучением.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проводилась при финансовой поддержке Национального агентства по исследованиям и разработкам Республики Молдова в рамках научных проектов № 20.80009.5007.03, № 20.80009.5007.14 и № 22.80013.5007.6BL.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Е.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1153.
2. Grazulevicius J.V., Stroehriegel P., Pielichowski J., Pielichowski K. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1297.
3. Алешин А.Н., Александрова Е.Л., Щербаков И.П. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 5. С. 931.

4. Ундзенас А.И., Герт Е.В. // Высокомолекулярные соединения. 1983. Т. (А) XXV. № 5. С. 984.
5. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. // Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994. 176 с.
6. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Меленевский Д.А., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 4. С. 297.
7. Колнинов О.В., Милинчук В.К., Струков Е.Г., Колесникова В.В. // Высокомолекулярные соединения. 1980. Т. (А) 22. № 9. С. 2042.
8. Колнинов О.В., Милинчук В.К., Колесникова В.В. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. (А) 32. № 3. С. 473.
9. Колнинов О.В., Колесникова В.В., Красавина Т.А., Милинчук В.К. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. (А) 32. № 10. С. 2192.
10. Колнинов О.В., Красавина Т.А., Колесникова В.В., Милинчук В.К., Комаров А.Н., Цышкова Н.Г., Трофимов Ф.А. // Журн. научной и прикладной фотографии. 1994. Т. 39. № 1. С. 23.
11. Chilat E., Bodin A., Chambon S., Frezet L., Rivaton A., Robu S., Bolte M., Mailhot B. // Proc. of SPIE. 2007. V. 6657. P. 66570A-1.
12. Bivol V.V., Robu S.V., Prisacari A.M., Meshalkin A.Yu., Vlad L.A., Karaman M.I. // High Energy Chemistry. 2006. V. 40. № 3. P. 178.
13. Акимова Е.А., Стронский А.В., Паюк А.П., Мешалкин А.Ю., Бояринов Ю.Ю., Присакарь А.М., Робу С.В., Олексенко П.Ф., Литвин О.С. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2014. № 49. С. 31.
14. Mahilny U.V., Marmysh D. N., Tolstik A. L., Matusevich V., Kowarschik R. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2008. V. 10. № 8. 085302.
15. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Изд. 2-е. М.: Наука, 1973. 720 с.
16. Veniaminov A.V., Goncharov V.F., Popov A.P. // Opt. Spectrosc. 1991. V. 70. № 4. P. 505.
17. Вениаминов А.В., Седунов Ю.Н. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1996. Т. 38. № 1. С. 71.
18. Veniaminov A. V. Bandyuk O.V., Andreeva O.V. // J. Opt. Technol. 2008. V. 75. № 5. P. 306.
19. Steckman G.J., Solomatine I., Zhou G., Psaltis D. // Optics Letters. 1998. V. 23. № 16. P. 1319.
20. Steckman G.J., Shelkovnikov V., Berezhnaya V., Gerasimova T., Solomatine I., Psaltis D. // Optics Letters. 2000. V. 25. № 9. P. 607.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАЗМЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ В ГЕЛИИ

© 2023 г. В. Н. Василец^{а, *}, Ю. О. Веляев^б, Н. А. Торхов^б, А. А. Мосунов^б,
Л. В. Потопахин^б, М. П. Евстигнеев^б

^аФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
пр-т Акад. Семенова 2/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Севастопольский государственный университет”, ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053 Россия

*E-mail: vnvasilets@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.08.2022 г.

После доработки 03.09.2022 г.

Принята к публикации 04.09.2022 г.

Процесс обработки поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена в плазме гелия при давлении 0.133 мбар исследовали методами ИК спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Показано, что обработка в плазме гелия приводит к образованию двойных связей в поверхностном слое сверхвысокомолекулярного полиэтилена и сопутствующего ему образованию межмолекулярных сшивок. Сшивание поверхностного слоя сопровождается уменьшением износа поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена более чем на 3 порядка величины, что подтверждается измерениями с помощью атомно-силового микроскопа в контактной моде.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, плазма низкого давления, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК спектроскопия, атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0023119323010138, **EDN:** TBAOLQ

ВВЕДЕНИЕ

Эндопротезирование суставов в настоящее время является наиболее эффективным и популярным хирургическим методом восстановления функции у пациентов, чьи суставы были поражены серьезной травмой или дегенеративными заболеваниями. В большинстве этих протезов, основные элементы которых изготовлены из металлических сплавов, используется разделительная внутрисуставная вставка, изготовленная из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). СВМПЭ широко используется в эндопротезировании благодаря его высокой биосовместимости, низкому коэффициенту трения, относительно высокой износостойкости, пластичности и возможности демпфировать ударную нагрузку. Основной проблемой использования СВМПЭ в коленных и тазобедренных суставах является образование полимерных субмикронных частиц в результате истирания поверхностного слоя СВМПЭ в процессе эксплуатации, которые представляют собой абразивный материал и являются основной долговременной

причиной потери и разрушения искусственного тазобедренного или коленного сустава из-за остеолита (локальной потери костной массы) [1]. Поэтому, важно минимизировать процессы износа СВМПЭ в искусственных тазобедренных суставах.

Плазма газового разряда широко используется для модифицирования поверхностных свойств полимерных материалов [2]. Плазменная обработка, в отличие, например, от гамма-излучения, приводит к модифицированию только поверхностных свойств полимерных материалов, не затрагивая при этом таких важных для ортопедических применений эксплуатационных свойств полимерного материала как эластичность и ударная прочность. В частности, ранее нами было показано, что обработка в плазме инертных газов может приводить к образованию двойных связей и сшиванию поверхностного слоя полимеров под действием таких активных компонент плазмы как электроны, ионы и УФ-излучение [3–5]. Сшивание поверхностного слоя СВМПЭ может значительно повы-

сить трибологические характеристики этого материала и снизить износ поверхностного слоя при трении в паре с металлом.

В данной работе исследовано изменение состава поверхностного слоя и износостойкости СВМПЭ под действием гелиевой плазмы, зажигаемой от высоковольтного генератора при мощности разряда 50 Вт, частоте 40 кГц и давлении 0.133 мбар методами ИК НПВО спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы СВМПЭ размером 20×60 мм, толщиной 1 мм изготавливали из промышленно выпускаемого ортопедического полимера РЕ 1000 (Тетра, Россия) путем горячего прессования. Затем образцы отмывали последовательно в этиловом спирте и дистиллированной воде, используя ультразвуковую ванну. Для обработки поверхности образцов использовали стандартную установку для плазменной очистки материалов EV Plasma Cleaner 2.0L (EVTEC, Россия). Образцы помещали в цилиндрическую вакуумную камеру размером 100 мм в диаметре и 270 мм в длину, в которой зажигали разряд в потоке He от высоковольтного генератора частотой 40 кГц при мощности 50 Вт, давлении 0.133 мбар, потоке газа $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при нормальных условиях и обрабатывали в течение 6, 12 и 20 мин. ИК-спектры поверхностного слоя образцов СВМПЭ до и после плазменной обработки регистрировали при комнатной температуре в диапазоне частот $450\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре Perkin-Elmer "Spectrum Two" (Waltham, Massachusetts, США) с приставкой НПВО на алмазном кристалле. Спектры РФЭС получены с использованием электронного спектрометра Specs RHOIBOS 150 MCD-9 (SPECS GmbH, Берлин, Германия) и рентгеновской трубки с Mg-катодом ($h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$). Вакуум в камере спектрометра составлял 4×10^{-8} Па. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.1 эВ. Обработку данных проводили с помощью Casa XPS версии 2.3.23. Исследования морфологии поверхности образцов СВМПЭ проводили на воздухе при нормальных условиях с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA-SPECTRA (Россия). Сканирование поверхности осуществлялось в контактном режиме, при котором поддерживается постоянный механический контакт острия измерительно-

го зонда (кантилевера) с поверхностью с постоянной силой прижатия. В качестве измерительного зонда использовались кантилеверы DEP30, представляющие собой микромеханическое кремниевое устройство, состоящее из прямоугольного 3.4×1.6 мм кремниевого основания толщиной 0.4 мм, по центру меньшей стороны верхней грани которого была сформирована балка длиной 225, шириной 28, толщиной 3 мкм резонансная частота которой составляла 107 кГц при жесткости 5.6 Н/м. Сканировались квадратные 10×10 мкм участки с разрешением 256×256 точек по кадровой и строчной разверткам с частотой 0.8 с^{-1} и силой прижатия 80 нН. Для оценки наноизноса поверхности внутри каждого участка предварительно однократно сканировались меньшие по размеру участки 4×4 мкм с разрешением 100×100 точек с частотой 0.8 с^{-1} , но с большей силой прижатия 600 нН. Величина наноизноса определялась по глубине выемки, образующейся при сканировании участка 4×4 мкм с большей силой прижатия 600 нН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры СВМПЭ хорошо известны [6]. Самые сильные полосы обусловлены валентными колебаниями связей С–Н. Эти полосы полимера, находятся при 2915 и 2848 см^{-1} (рис. 1, кривая 1) и отвечают симметричным и несимметричным валентным колебаниям связи С–Н соответственно.

Полосы поглощения при 1473 и 1462 см^{-1} относятся к симметричным и несимметричным деформационным колебаниям связи С–Н соответственно, а полосы при 730 и 719 см^{-1} приписываются скелетным колебаниям полимерной цепи. После обработки в плазме He при давлении 0.133 мбар в ИК спектре НПВО появляются новые линии поглощения: полоса при 966 см^{-1} , отвечающая транс-виниленовым двойным связям, полоса при 1713 см^{-1} , отвечающая колебаниям связи С=О в карбонильных группах и полоса при 3362 см^{-1} , отвечающая колебаниям гидроксильной группы О–Н [6]. Как нами было показано ранее [3–5] в поверхностном слое ПЭ непосредственно под действием ВУФ-излучения, ионной и электронной компоненты плазмы происходит отрыв атомов Н и образование алкильных и аллильных радикалов в поверхностном слое полимера толщиной несколько десятых микрон. При рекомбинации соседних радикалов происходит образование транс-виниленовой двойной связи $-\text{CH}=\text{CH}-$, а при рекомбинации радикалов, локализованных в соседних молекулах, происходит образование межмолекулярных сшивок [3, 4]. При выносе образцов СВМПЭ на воздух непрореагировавшие алкильные и аллильные радикалы вступают в реакции с

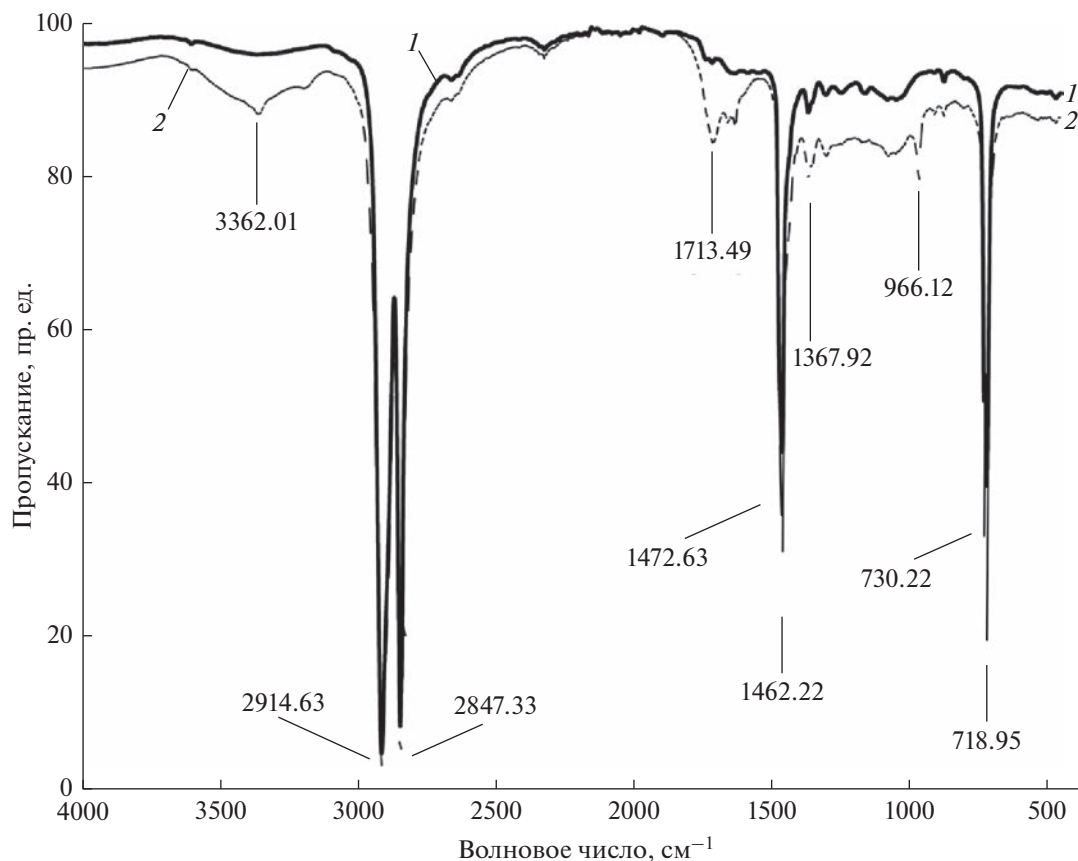


Рис. 1. ИК НПВО спектры СВМПЭ до (1) и после (2) обработки в плазме He в течение 12 мин при низком давлении (мощность разряда 50 Вт, поток He 5 см³/мин при н.у.).

молекулами кислорода и воды, находящимися в воздухе, в результате чего и происходит образование кислородсодержащих карбонильных С=О и гидроксильных ОН-групп в поверхностном слое СВМПЭ. На рис. 2 показаны участки ИК-спектра в диапазоне 1050–850 см⁻¹, исходного СВМПЭ и полученные после обработки образцов СВМПЭ в плазме He в течение 6, 12 и 20 мин. Видно, что интенсивность полосы при 966 см⁻¹ увеличивается со временем обработки. В этом масштабе видно также увеличение интенсивности линии при 910 см⁻¹, отвечающей концевым двойным связям. Этот факт свидетельствует о частичной деструкции полимерной цепи при воздействии He плазмы. Расчет относительной интенсивности полосы при 966 см⁻¹ к неизменной полосе при 1473 см⁻¹ показывает, что концентрация двойных связей в анализируемом с помощью ИК НПВО поверхностном слое толщиной около 0.5 мкм выходит на предельное значение уже после 12 мин обработки в He плазме. Разумно предположить, что и концентрация межмолекулярных сшивок также

выходит на предельное значение после 12 мин обработки в He плазме.

Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходного и обработанного в плазме He в течение 20 мин образцов представлены на рис. 3. Видно, что помимо пиков углерода и кислорода на спектре присутствуют следы пиков азота и кремния. Появление азота на поверхности связано с его присутствием в остаточных газах камеры, где проходила обработка образца в плазме He, а возрастающее присутствие кремния, по-видимому, связано с тем, что образцы СВМПЭ обрабатывались на подложке из стекла. Обработка в плазме и последующее выдерживание образца на воздухе, как и следовало ожидать из данных ИК-спектроскопии, приводит к увеличению концентрации кислорода в слое толщиной около 10 нм, анализируемом методом РФЭС (табл. 1).

Линии высокого разрешения C1s исходного и обработанного образцов представляют собой пики с максимумом вблизи 285.0 эВ и с затянутым плечом со стороны более высоких энергий связи (рис. 4). Такой пик может быть аппроксимирован

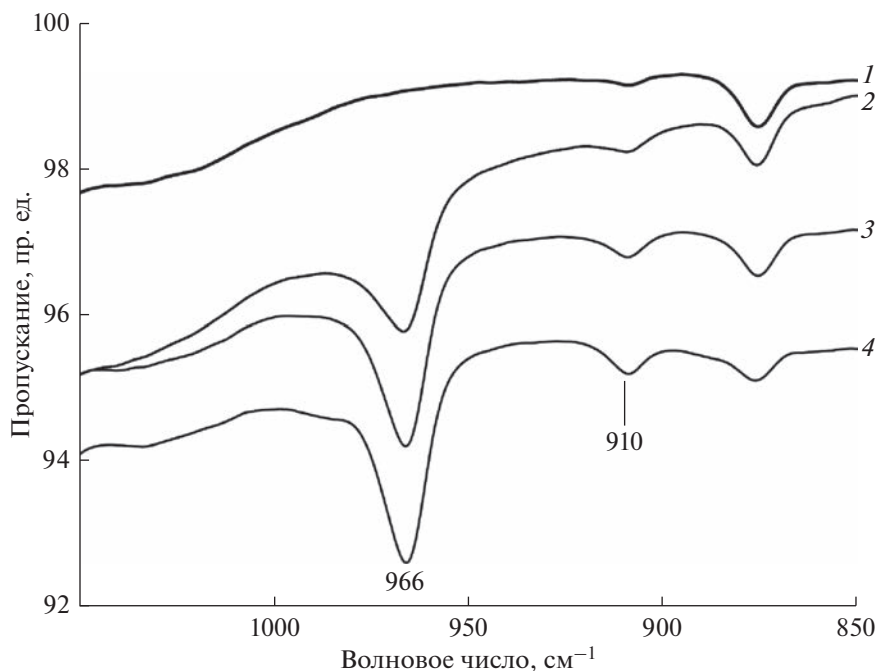


Рис. 2. ИК НПВО спектры СВМПЭ до (1) и после обработки в плазме He при низком давлении в течение 6 (2), 12 (3) и 20 мин (4) (мощность разряда 50 Вт, поток He 5 см³/мин при н.у.).

три гауссовыми пиками с максимумами при 285.0, 287.0 и 288.7 эВ. Согласно данным [7, 8] пик с $E_{\text{св}} = 285.0$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287.0 эВ, табл. 2) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными ($>\text{C}-\text{O}-\text{C}<$) и/или гидроксильными ($>\text{C}-\text{OH}$) группами. Наконец, появление третьего пика (288.4 эВ) приписывают карбоксильным ($-\text{COOH}$) группам. Кроме того, в пленке после обработки в плазме, когда увеличивается концентрация двойных связей, должна увеличиваться интенсивность π -плазмона, отсто-

ящего от основного пика на 5–7 эВ [9]. Видно, что качественные данные по образованию кислородсодержащих групп, полученные методом ИК НПВО спектроскопии в слое 0.5 мкм, хорошо согласуются с данными РФЭС, глубина зондирования которого составляет около 10 нм. При этом удается количественно оценить как общее содержание кислорода, так и процентное содержание различных кислородсодержащих групп (см. табл. 2).

На рис. 5 представлены атомно-силовые изображения исходного СВМПЭ (а), СВМПЭ обработанного 6 мин в плазме He (б) и СВМПЭ, обработанного 12 мин в плазме He (в). Величина наноизноса определялась по глубине выемки, образующейся

Таблица 1. Состав приповерхностного слоя исследуемых пленок СВМПЭ (ат. %). Обзорные спектры РФЭС

Пленка	C	O	N	Si
Исходная СВМПЭ	82.3	10.5	0.4	3.5
СВМПЭ + 6 мин обр. в плазме He	79.3	12.3	0.6	4.3
СВМПЭ + 12 мин обр. в плазме He	76.1	18.1	0.7	4.8
СВМПЭ + 20 мин обр. в плазме He	70.2	24.1	0.7	5.0

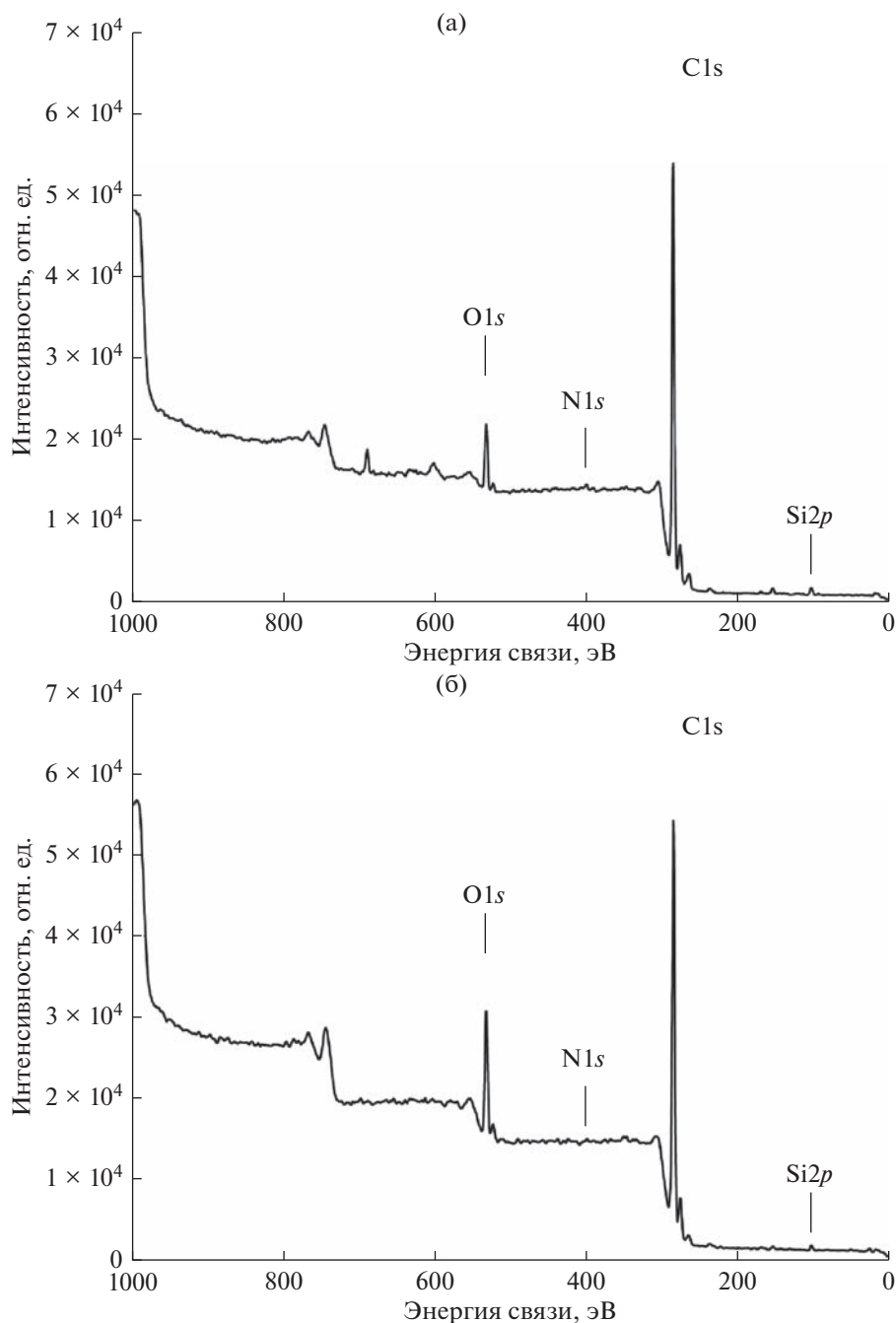


Рис. 3. Обзорные спектры РФЭС, полученные для СВМПЭ до (а) и после 20 мин обработки в плазме He (б) (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.).

при сканировании участка $4 \times 4 \text{ мкм}$ в центре изображения с силой прижатия 600 нН. На рис. 6 представлены профили глубины, полученные для исходного СВМПЭ (а) и для образцов СВМПЭ, обработанных в плазме низкого давления He в течение 6 (б) и 12 мин (в). Из приведенных данных следует, что наноизнос исходного образца СВМПЭ, полученный в данных условиях, состав-

ляет 2.6 мкм. Тогда как обработка в плазме низкого давления He приводит к значительному уменьшению наноизноса до величины 0.16 и 0.0015 мкм после плазменной обработки в He в течение 6 и 12 мин соответственно.

Таким образом показано, что процесс обработки СВМПЭ в плазме низкого давления He при давлении 0.133 мбар, мощности разряда 50 Вт и

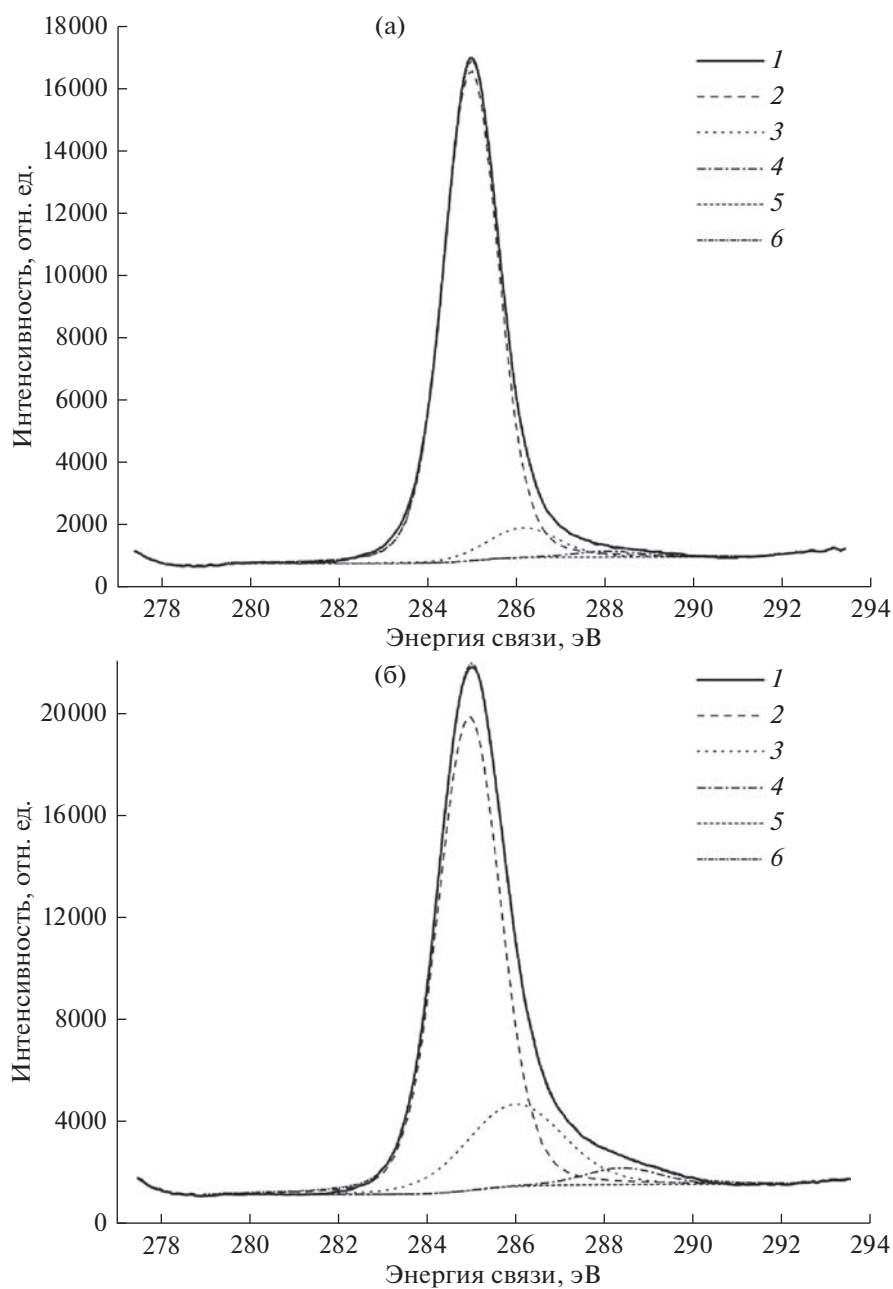


Рис. 4. $C1s$ спектры высокого разрешения РФЭС, полученные для СВМПЭ до (а) и после 20 мин обработки в плазме He (б) (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.). Результаты аппроксимации исходного спектра гауссовыми пиками: 1 – исходный спектр, 2 – линия, отвечающая группам C–C, 3 – линия, отвечающая группам C–O, 4 – линия, отвечающая группам C=O, 5 – спектральный фон, 6 – сумма линий 2 + 3 + 4.

Таблица 2. Результаты аппроксимации линии q высокого разрешения $C1s$ в спектрах РФЭС

Пленка	Пики	1	2	3
Исходная СВМПЭ	$E_{\text{св}}$, эВ	285.0	287.0	288.4
	Относит. инт., %	91.5	7.2	1.3
СВМПЭ + 6 мин обр. в плазме He	$E_{\text{св}}$, эВ	285.0	286.9	288.6
	Относит. инт., %	86.5	12.1	1.4
СВМПЭ + 12 мин обр. в плазме He	$E_{\text{св}}$, эВ	285.0	287.1	288.7
	Относит. инт., %	79.7	17.8	2.5
СВМПЭ + 20 мин обр. в плазме He	$E_{\text{св}}$, эВ	285.0	287.2	288.7
	Относит. инт., %	76.1	20.7	3.2

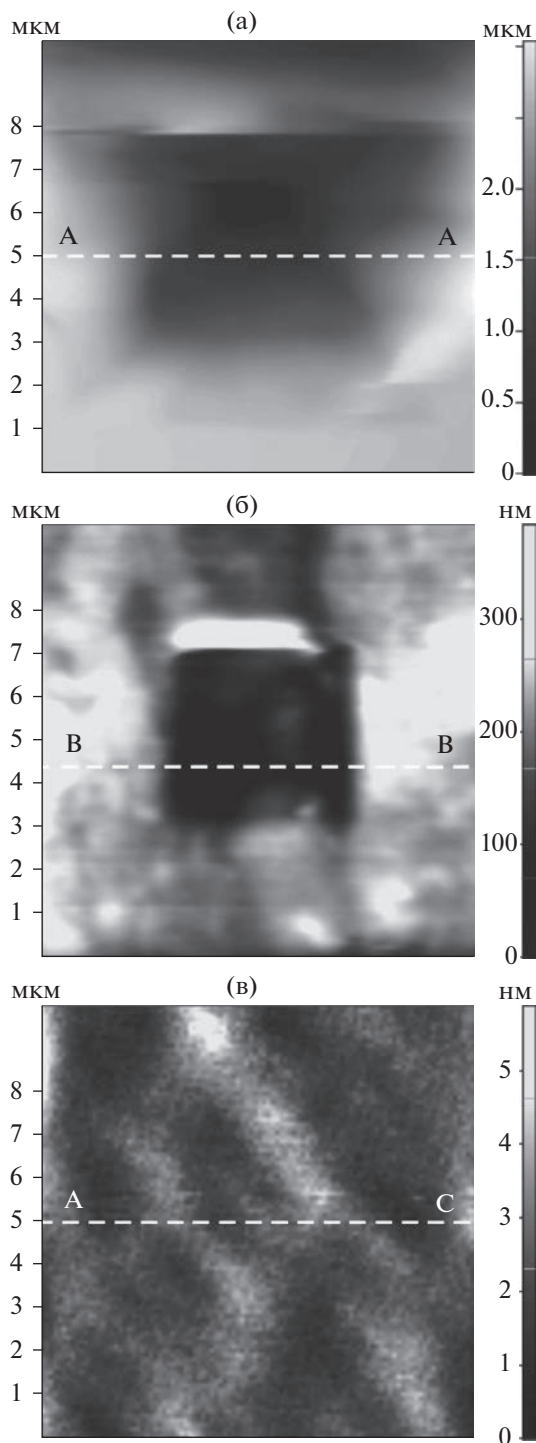


Рис. 5. Атомно-силовые изображения исходного СВМПЭ (а), СВМПЭ обработанного 6 мин в плазме He (б), СВМПЭ, обработанного 12 мин в плазме He (в) (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.).

потоке He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у. приводит к существенному изменению физико-химических характеристик поверхностного слоя образца толщиной

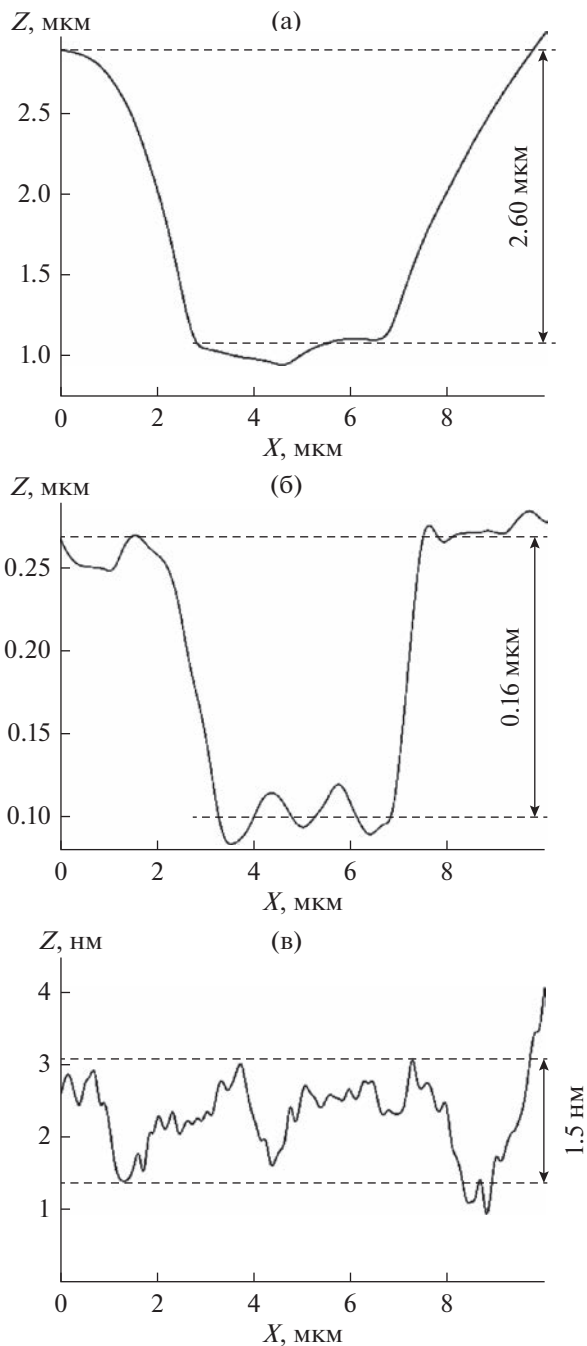


Рис. 6. Профили глубины выемки, образующейся при сканировании участка $4 \times 4 \text{ мкм}$ в центре изображения с силой прижатия 600 нН, полученные для исходного СВМПЭ ((а) сечение А–А), СВМПЭ обработанного 6 мин в плазме He ((б) сечение В–В), СВМПЭ, обработанного 12 мин в плазме He ((в) сечение А–С) (см. рис. 5), (мощность разряда 50 Вт, поток He $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ при н.у.).

несколько десятых микрона под действием химически активных компонент плазмы — ВУФ-излучения, а также электронной и ионной составляющих. В поверхностном слое полимера образуются

транс-виниленовые и концевые двойные связи, а также, в результате пост-процессов с участием окружающего воздуха, карбонильные (C=O) и гидроксильные (O—H) кислородсодержащие группы. Образование двойных связей в поверхностном слое СВМПЭ всегда сопровождается образованием межмолекулярных сшивок [3, 4]. Методом атомно-силовой микроскопии в контактной моде установлено, что плазма-инициированное сшивание приводит к значительному уменьшению наноизноса поверхности СВМПЭ более чем на 3 порядка величины, что представляет большой интерес для применений в ортопедии данного полимера.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено частично при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00046, а также в рамках Государственного Задания № 122040500074-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lwise D., Trantolo D.J., Altobelli D. E. et al.* // *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Marcel Dekker, New York 1995. 1759 p.
2. *Ponomarev A.N., Vasilets V.N., Talroze R.V.* // *The Russian Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 21. P. 96.
3. *Vasilets V.N., Tikchomirov L.A., Ponomarev A.N.* // *High Energy Chemistry*. 1981. V. 15. P. 77.
4. *Vasilets V.N., Tikchomirov L.A., Ponomarev A.N.* // *High Energy Chemistry*. 1979. V. 13. P. 142.
5. *Vasilets V.N., Tikchomirov L.A., Ponomarev A.N.* // *High Energy Chemistry*, 1978. V. 12. P. 370.
6. *Krimm S.* *Infrared spectra of high polymers in* // *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer 1960. 303 p.
7. *Omran A.V., Baitukha A., Pulpytel J. et al.* // *Plasma Processes and Polymers*. 2017. V. 15(1). P. 1700145.
8. *Marcondes A.R., Ueda M., Kostov K.G. et al.* // *Brazilian Journal of Physics*. 2004. V. 34. P. 1667.
9. *Shulga Y.M., Rubtsov V.I., Lobach A.S.* // *Z. Phys. B: Condensed Matter*. 1994. V. 93. P. 327.

УДК 665.6/.7+533.9.07+543.42

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТЕНОВ ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2023 г. А. А. Гринько^{a, b, *}, Л. В. Иванова^c, Е. В. Францина^{a, b}, Ю. Ю. Петрова^a, А. Я. Пак^b,
П. В. Поваляев^b, В. В. Каичев^d, В. В. Аркаченкова^a, К. А. Литвинцева^d

^aСургутский Государственный Университет, пр. Ленина, д. 1, Сургут, 628412 Россия

^bТомский Политехнический Университет, пр. Ленина, д. 30, Томск, 634050 Россия

^cРГУ Нефти и Газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский пр., д. 65, к. 1, Москва, 119991 Россия

^dФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, д. 5, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: grinko_aa@surgu.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

В работе представлен анализ результатов экспериментального исследования углеродных материалов, полученных в плазме дугового разряда постоянного тока из асфальтенов, выделенных из легкой нефти Среднеургутского месторождения и тяжелой сборной нефти месторождений Венесуэлы, а также асфальтенов, выделенных из природного асфальтита. Изучено влияние состава исходных асфальтенов на состав и свойства углеродных материалов, получаемых в результате плазменной обработки. Исходные асфальтены и синтезированные из них углеродные материалы исследованы комплексом физико-химических методов: рентгеновская дифракция, термогравиметрический анализ, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-Фурье-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, лазерная дифракция. Установлены изменения в составе и структуре полученных материалов после плазменной обработки асфальтенов. Показано, что данный метод может считаться перспективным способом переработки нефтяного материала, а также отходов нефтяной промышленности, обогащенных смолисто-асфальтеновыми компонентами.

Ключевые слова: асфальтены, тяжелая нефть, углеродные материалы, плазма, РФЭС, графит

DOI: 10.31857/S002311932303004X, **EDN:** KBQSSV

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день нефть остается практически незаменимым полезным ископаемым, применяемым практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Однако со временем структура нефтяных запасов меняется: истощаются месторождения легкой нефти, и все больше вовлекаются в разработку месторождения с тяжелой и битуминозной нефтью. Нетрадиционные виды нефти: тяжелые, сверхтяжелые и битуминозные составляют значительную долю мировых запасов нефти и привлекают интерес как альтернативной источник углеводородного сырья [1]. Баланс между различными категориями нефти на данный момент выглядит следующим образом: легкая нефть ($\approx 47\%$), тяжелая нефти ($\approx 21\%$) и природный битум ($\approx 32\%$) [2].

Тяжелая нефть — высоковязкая нефть, обладающая повышенной плотностью и высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов [3].

Вследствие своих физических свойств тяжелая нефть не может быть извлечена традиционными способами добычи, применяемыми для легких нефтей [4]. Наибольшее скопление тяжелой нефти находится на границах геологических бассейнов и во многом является результатом естественной деградации бывших традиционных скоплений нефти [5]. По данным института Мировых Ресурсов, основные залежи тяжелой нефти приходятся на территорию Канады и Венесуэлы. Крупные месторождения тяжелой и сверхтяжелой нефти в Венесуэле открыты в нефтеносном поясе реки Ориноко (the Orinoco Heavy Oil Belt) в Восточной Венесуэле, на прибрежной нефтеносной площади Боливар (the Bolivar Coast Fields) в Западной Венесуэле, а также в Санта-Барбара (Santa Barbara) и Пириталь (Pirital) на северо-востоке страны. Месторождения нефтеносного пояса Ориноко содержат сверхтяжелую нефть с удельным весом от 0.84 до 0.98, вязкостью нефти свыше 8500 мПа · с, содержанием серы 1.2% [6]. Около 35% добывает-

Таблица 1. Обозначения асфальтенов и соответствующих углеродных материалов, полученных в результате плазменной обработки

Источник асфальтенов	Обозначение выделенных асфальтенов	Обозначение полученных углеродных материалов
Легкая нефть Средне-Угутского месторождения	AS	CMAС
Тяжелая нефть Венесуэлы	AV	CMAV
Природный асфальтит	AA	CMAA

мого материала на месторождениях Венесуэлы является тяжелой нефтью и битумом [7].

Легкая, тяжелая нефть и битум заметно отличаются по своему химическому составу, прежде всего по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) [8]. Содержание САВ в тяжелых нефтях и битумах составляет от 40 до 70%. Из-за недостатка мощностей по переработке тяжелых нефтяных остатков смолисто-асфальтеновые вещества довольно часто рассматриваются как отход производства [9, 10]. В связи с этим поиск путей альтернативной переработки данных компонентов нефти является важной задачей. На сегодняшний день известны некоторые способы переработки асфальтенов, для получения возобновляемой продукции [11]. Из САВ могут быть дополнительно извлечены масляные компоненты [12, 13], асфальтены (модифицированные асфальтены) также могут быть использованы как ключевой компонент для получения композитных материалов [14, 15]. Известны работы по получению оксида графена (и восстановленного оксида графена) из асфальтенов [16–18]. При этом, как правило, применяется температурная или химическая обработка окислителями [18]. Однако одним из перспективных способов является плазмохимическая обработка асфальтенов в инертной и воздушной средах [19–21]. При использовании метода плазменной обработки асфальтенов в условиях дугового разряда наблюдается образование автономной газовой среды за счет образования СО и СО₂, при этом создается эффект самозакранивания реакционного пространства, позволяющий достигнуть условий подобных инертной среде [22]. В результате плазменной обработки этим способом были получены графитоподобные материалы, нанотрубки и нанолуковицы [21]. Полученные материалы потенциально применимы или уже находят широкое применение во многих областях науки и техники [18, 23, 24].

В связи с различиями, имеющимися в составе и структуре асфальтенов, выделенных из легкой и тяжелой нефтей [25], а также асфальтенов, полученных из нефти и битума [26], состав и структура получаемого углеродного материала после плазменной переработки асфальтенов предположительно будет также различной.

Целью данной работы являлось исследование особенностей переработки асфальтенов легкой и тяжелой нефтей, а также асфальтенов природного асфальтита в плазме электродугового разряда, инициированного в открытой среде, и изучение влияния состава и структурных особенностей исходных асфальтенов на свойства получаемых из них соответствующих углеродных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного исследуемого материала использовались асфальтены, выделенные из тяжелой Венесуэльской нефти [27], асфальтены легкой нефти Средне-Угутского месторождения [28], и асфальтены, выделенные из природного асфальтита [29] (см. табл. 1). Асфальтены выделяли в соответствии со стандартной процедурой SARA-анализа [25, 26]. Вкратце, к образцу нефти (асфальтита) добавлялся избыток н-гексана в количестве 40 : 1 по объему и смесь выдерживалась в темном месте в течение суток. Далее осажденные асфальтены фильтровали и отмывали от мальтенов в аппарате Сокслета в течение 18 ч до полного обесцвечивания экстрагента (н-гексан). Очищенные асфальтены сушили до постоянного веса в сушильном шкафу и хранили в темном месте для предотвращения процессов фотоокисления.

Выделенные асфальтены (AS, AV, AA) в дальнейшем обрабатывали на плазменной установке для получения соответствующих углеродных материалов (табл. 1).

В настоящей работе результаты определения состава и структуры исходных асфальтенов тяжелой Венесуэльской нефти и полученного соответствующего углеродного материала сравниваются с таковыми результатами, полученными для асфальтенов, выделенных из легкой парафинистой нефти Средне-Угутского месторождения и природного асфальтита.

Получение углеродного материала из исходных асфальтенов проводили на плазменном электродуговом реакторе в открытой среде. Процесс и устройство подробно описаны в работах [22, 30, 31]. Для проведения эксперимента использовали электродуговой реактор постоянного тока с горизонтальным расположением электродов (рис. 1), такая конфигурация установки предполагает об-

разование дугового разряда непосредственно над исходной смесью между двумя графитовыми стержнями — катодом и анодом. Инициация разряда происходит внутри графитового тигля, со сквозными отверстиями для электродов, на дно которого помещается образец асфальтенов.

Источником постоянного тока в такой системе выступает выпрямительно-инверторный преобразователь с возможностью регулирования рабочего тока в диапазоне от 20 до 200 А. Ранее в работе [21] были определены рабочие параметры реактора для процесса переработки асфальтенов, отработан оптимальный режим его работы, позволяющий при минимальных энергозатратах получать максимальное количество углеродного материала (выход ~39 мас. % и более), а также обеспечивающий максимальный выход полезных продуктов газовой фазы (H_2 , CH_4 , при наличии CO и CO_2). При этом стоит отметить фактически образование синтез-газа (соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} \approx 2 : 1$). Оптимальными являлись следующие параметры работы реактора, мощность ~2.9 кВт, выделяемая энергия ~123 кДж, время ~30 с и сила тока — 100 А.

Исходные асфальтены и продукты их плазменной обработки (углеродные материалы) изучали различными физико-химическими методами.

Метод рентгеновской дифрактометрии

Запись рентгеновских дифрактограмм проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000s используя излучение $\text{Cu K}\alpha$. Качественный фазовый анализ проводили с использованием международной структурной базы данных ICDD PDF 4+.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star System в инертной среде (N_2) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур от 30 до 1050°C .

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА)

Исследования проводили на приборе Shimadzu EDX-8000в вакууме. Количественный элементный анализ осуществляли с использованием метода фундаментальных параметров.

ИК-Фурье-спектроскопия. ИК-спектры образцов в виде таблеток KBr записывали на Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 Series. Спектры записывались в диапазоне $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} в режиме на пропускание.

Метод лазерной дифракции. Фракционный состав образцов определяли методом лазерной дифракции. Исследования проводили на приборе Shi-

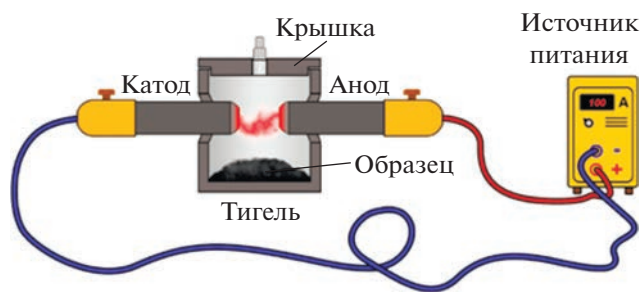


Рис. 1. Реактор плазменной обработки асфальтенов.

madzu SALD-2300 в суспензии, 0.12% в олеате натрия.

Структурно-групповой анализ. Структурно-групповой анализ (СГА) использовался для определения структурных характеристик молекул исходных асфальтенов. Метод основан на измерении элементного состава образцов, определения молекулярных масс и спектров ^1H ЯМР, и применим для исследования таких высокомолекулярных гетероатомных компонентов как смолисто-асфальтеновые вещества [25, 32]. Элементный анализ выполняли на анализаторе CHNS Vario EL Cube, молекулярные массы определяли криоскопическим методом в нафталине, спектры ЯМР записывали на приборе Bruker Avance AV 300 (ЯМР-Фурье спектрометр) при 300 МГц в растворе CDCl_3 . Определялись следующие структурные параметры: C — общее число атомов углерода в средней молекуле асфальтенов, C_a — число атомов углерода в ароматических структурных фрагментах; C_n — число атомов углерода в нафтеновых структурных фрагментах; C_p — количество атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах, C_α — число атомов углерода в α -положении к циклическим структурам; C_γ — число атомов углерода в терминальных метильных группах. Распределение атомов углерода (%): f_a — в ароматических структурах, f_n — в нафтеновых структурных фрагментах, f_p — в парафиновых структурных фрагментах. Кольцевой состав: K_a — количество ароматических колец; K_n — количество нафтеновых циклов; K_o — общее число колец. Необходимо отметить, что перечисленные расчетные параметры описывают структуру усредненной молекулы асфальтенов.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Исследование химического состава образцов проводилось методом РФЭС на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6\text{ эВ}$).

Таблица 2. Условия процесса плазменной обработки и выход углеродных материалов

Образец	Режим работы реактора (сила тока), А	Время процесса, с	Выход углеродного материала, мас. %
AS	100	30	39.08
AA	100	30	62.60
AV	100	30	65.59

Учет эффекта зарядки производился по пику с энергией связи 248.8 эВ в спектре *C1s*. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определены на основании интегральных интенсивностей РФЭС спектров с учетом сечения фотоионизации [33]. Для детального анализа использовано разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая аппроксимировалась набором пиков, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в разном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков аппроксимирована симметричной функцией, полученной суммирования функций Гаусса и Лоренца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия процесса и выход углеродных материалов

Как было показано ранее в работе [21] оптимальными условиями проведения процесса плазменной обработки являются: время — 30 с, сила тока — 100 А. В табл. 2 показаны условия плазменной обработки и дан выход образующихся углеродных материалов в расчете на исходный образец асфальтенов.

В результате плазменной обработки асфальтенов наблюдаются существенные различия в выходе твердой фазы углеродного материала — в случае обработки асфальтенов AS выход более чем в 1.5 раза меньше по сравнению с AA и AV. Этот факт, наиболее вероятно, связан со струк-

турными особенностями асфальтенов AS, которые будут рассмотрены далее.

Элементный и структурно-групповой анализ исходных асфальтенов

Результаты элементного анализа исходных образцов асфальтенов приведены в табл. 3. Методом ЭДРФА дополнительно были определены микроэлементы помимо основных CHNS. Результаты ЭДРФА приведены в табл. 4.

Высокое содержание углерода по отношению к другим элементам характерно для асфальтенов и связано с их строением. После обработки в плазме содержание углерода возрастает (>98 мас. %, см. табл. 10) в связи с разрушением углерод-водородных связей и удалением других элементов. Наибольшее содержание серы наблюдается у образца AA (7.33%), что связано с особенностями его происхождения и влиянием пород при образовании асфальтита [29]. Элементы, представленные в табл. 4 являются как правило элементами включения, т.е. непосредственно не входят в структуру молекул асфальтенов, кроме V, Ni и Fe, являющихся составными частями порфириновых фрагментов молекул асфальтенов.

Гораздо большее суммарное содержание данных элементов наблюдается для образца асфальтенов AS по сравнению с асфальтенами AA и AV.

Таблица 3. Элементный состав исходных асфальтенов

Элемент, мас. %	Образец асфальтенов		
	AS	AA	AV
C	80.13	78.34	82.29
H	7.28	8.56	8.05
N	1.69	2.35	1.67
S	2.48	7.33	5.14
O	8.42	3.42	2.85
H/C	1.09	1.31	1.17

Таблица 4. Результаты ЭДРФА исходных образцов асфальтенов

Элемент	Содержание элементов, мас. %		
	AS	AA	AV
Na	6.92	<0.01	0.039
Cl	1.065	0.023	0.116
Ca	0.084	0.007	0.006
Mg	0.05	<0.01	<0.001
Si	0.037	0.022	<0.001
Al	<0.001	0.022	0.004
Fe	0.002	0.002	<0.001
V	<0.0001	0.038	0.029
Ni	<0.0001	0.004	0.004
K	0.004	0.001	0.002

При этом необходимо отметить высокое содержание натрия (6.92 мас. %) и хлора (1.065 мас. %). Данный факт несомненно связан с характерными особенностями формирования нефтей и асфальтита в материнских породах. По всей видимости, в пластовых условиях происходил в большей степени контакт пластовых вод и нефти в случае Средне-Угутского месторождения. По этой причине содержание таких элементов, как Na, Cl, Ca, Mg и Si в асфальтенах AS выше, чем в асфальтенах AA и AV, исключение составляет Al, содержание которого максимально в асфальтенах асфальтита AA.

Содержание таких элементов как Ni, V и Fe, входящих в состав порфириновых структурных фрагментов, в основном присуще зрелой нефти или продуктам ее окисления, поэтому мы наблюдаем наибольшее содержание этих элементов в образце асфальтенов асфальтита AA – Ni ~ 0.004 мас. %; V ~ 0.038 мас. %; Fe ~ 0.002 мас. %, и наименьшее в образце AS Ni и V < 0.0001 мас. %; Fe < 0.002 мас. %,

за счет незрелого органического вещества, присущего легкой нефти [29, 34].

Результаты определения молекулярных масс и структурно-группового состава исходных асфальтенов приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5 образец асфальтенов асфальтита (AA) является наиболее водородонасыщенным и обогащенным гетероатомами, в особенности серой (7.33 мас. %). Больше количество кислорода приходится на образец AS. Образец асфальтенов венесуэльской нефти AV является самым высокомолекулярным, наименьшую молекулярную массу имеют асфальтены AS. По данным СГА (табл. 3) наибольшую степень ароматичности имеет образец AA (параметр $f_a = 41.57$), наименьшее количество парафиновых структурных фрагментов содержится в молекулах асфальтенов образца AS ($f_p = 5.03$). Молекулы асфальтенов AS и AA имеют в своем составе довольно большое количество нафтеновых циклов в сравнении с моле-

Таблица 5. Структурно-групповой анализ исходных асфальтенов

Параметр	Образец асфальтенов		
	AS	AA	AV
Молекулярная масса, а.е.м.	710	1096	2037
Число атомов в средней молекуле:			
C	47.41	71.55	139.69
H	51.28	93.07	162.68
N	0.86	1.84	2.43
S	0.55	2.51	3.27
O	3.74	2.34	3.64
H/C	1.09	1.31	1.17
Кольцевой состав:			
K_o	12.51	10.82	33.73
K_a	4.57	7.95	12.99
K_n	7.94	2.87	20.74
Распределение атомов C, %			
f_a	38.92	41.57	35.82
f_n	56.06	42.47	56.81
f_p	5.03	15.96	7.38
Количество атомов углерода различного типа в средней молекуле:			
C_a	18.45	29.74	50.03
C_n	26.58	11.42	79.35
C_p	2.38	30.39	10.30
C_α	6.98	7.12	19.49
C_γ	2.38	7.86	10.30

Таблица 6. Относительное содержание гетероатомных структурных фрагментов в исходных асфальтенах

Тип гетероатомного структурного фрагмента	Образец асфальтенов		
	AS	AA	AV
Серосодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Сульфидный (S1)	0.0	4.9	12.6
Тиофеновый (S2)	100	67.9	87.4
Сульфоксидный (S3)	0.0	0.0	0.0
Сульфонный (S4)	0.0	0.0	0.0
Сульфонатный (S5)	0.0	0.0	0.0
Азотсодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Пиридиновый (N1)	25.6	37.3	30.8
Аминный (N2)	14.3	7.5	10.4
Пиррольный (N3)	48.4	55.2	58.8
Четвертичный (N4)	11.7	0.0	0.0
Пиридин-N-оксидный (N5)	0.0	0.0	0.0

Таблица 7. Относительное содержание гетероатомных структурных фрагментов в полученных углеродных материалах

Тип гетероатомного структурного фрагмента	Образец асфальтенов		
	CMAS	CMAA	CMAV
Серосодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Сульфидный (S1)	0.0	10.5	0.0
Тиофеновый (S2)	100	58.6	54.3
Сульфоксидный (S3)	0.0	30.9	7.3
Сульфонный (S4)	0.0	0.0	7.5
Сульфонатный (S5)	0.0	0.0	30.9
Азотсодержащие структурные фрагменты, отн. %			
Пиридиновый (N1)	0.0	16.1	0.0
Аминный (N2)	26.2	16.6	16.1
Пиррольный (N3)	0.0	0.0	0.0
Четвертичный (N4)	47.3	38.3	69.0
Пиридин-N-оксидный (N5)	26.5	29.01	14.9

кулами асфальтенов природного асфальтита (AA) (параметры см. K_n , C_n , f_n).

РФЭС-анализ исходных асфальтенов и углеродных материалов

Результаты РФЭС исследований исходных асфальтенов и полученных углеродных материалов представлены в табл. 6 и 7, спектры приведены на рис. 2 и 3.

Максимальное количество сульфидных структурных фрагментов содержится в асфальтенах AV (12.6%), в образце AA их количество в 2.57 раза меньше, и фактически полное отсутствие наблюдается в образце асфальтенов легкой нефти (AS).

Среди азотсодержащих структурных фрагментов для всех образцов асфальтенов преобладают ароматические структуры (пиридиновые и пиррольные фрагменты). Четвертичный азот был найден только в асфальтенах AS, а также в структуре данного образца содержится максимальное количество азота в составе аминных структурных фрагментов. Асфальтены легкой нефти AS отличаются меньшим количеством ароматических форм азота, но при этом, вся сера в них заключена в тиофеновые фрагменты.

Интересен факт увеличения относительного количества сульфидных структурных фрагментов после плазменной обработки асфальтенов AA. До обработки в плазме их количество составляло

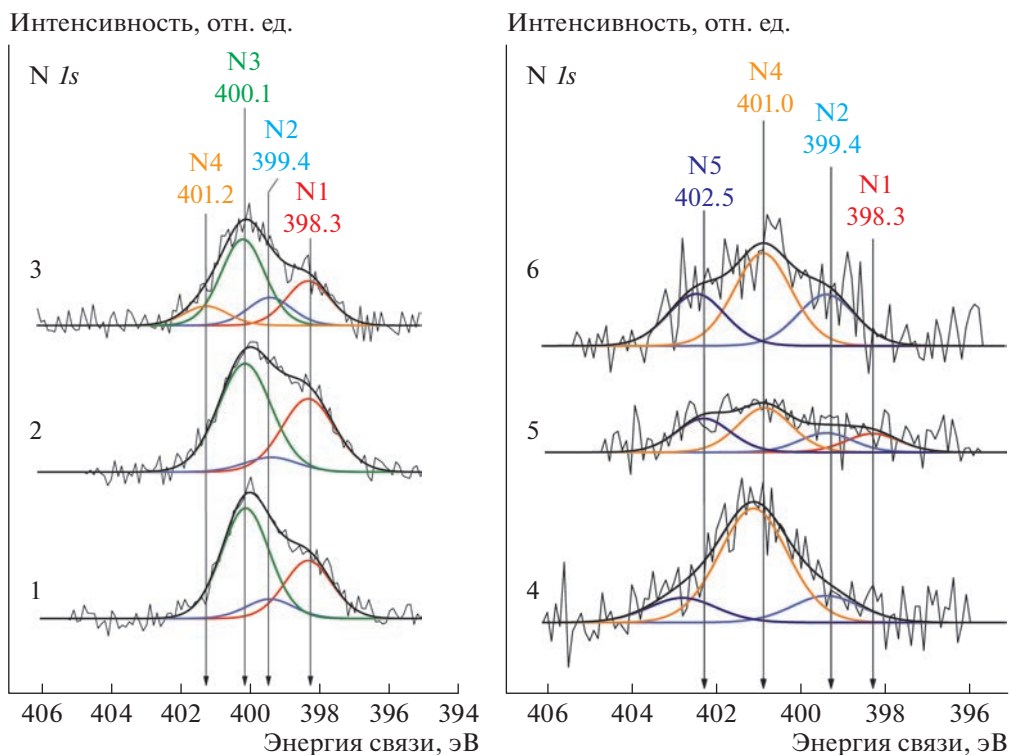


Рис. 2. Спектры N 1s исходных асфальтенов (слева) и соответственных углеродных материалов (справа). 1 – образец AV, 2 – AA, 3 – AS, 4 – CMAV, 5 – CMAA, 6 – CMAS. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующего спектра C 1s.

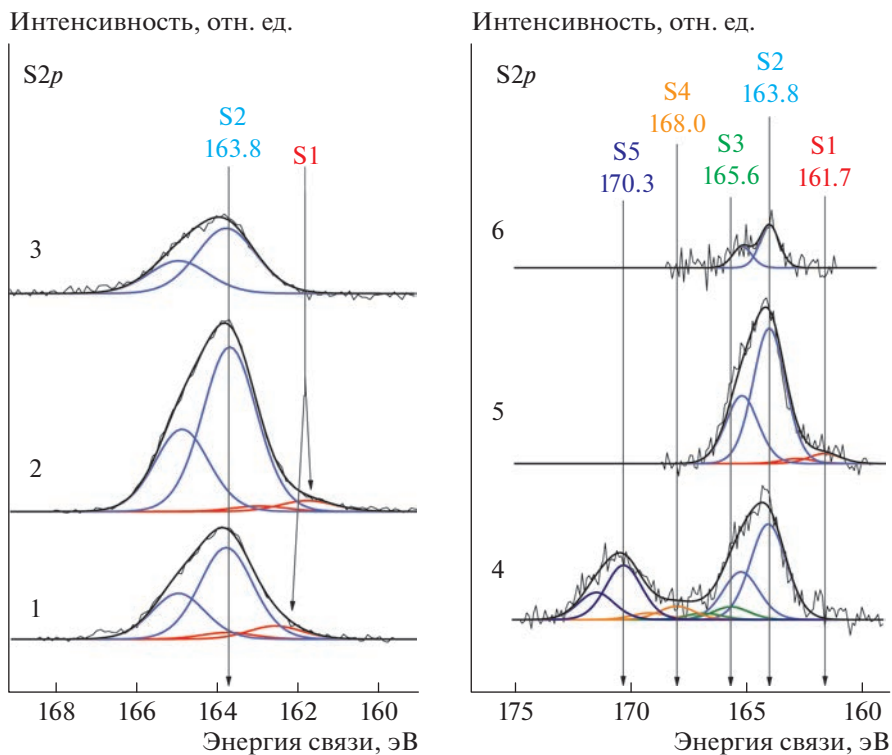


Рис. 3. Спектры S 2p исходных асфальтенов (слева) и соответственных углеродных материалов (справа). 1 – образец AV, 2 – AA, 3 – AS, 4 – CMAV, 5 – CMAA, 6 – CMAS. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующего спектра C 1s.

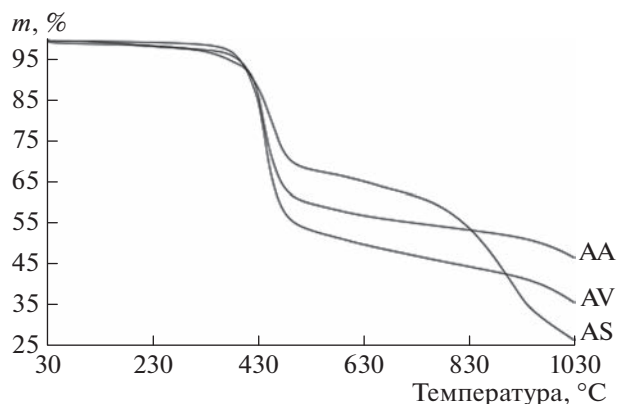


Рис. 4. Кривая ТГА образцов асфальтенов в инертной среде (N_2).

4.9% после выросло до 10.5% (более чем в два раза). Этот факт, вероятно, свидетельствует о происходящих вторичных радикальных реакциях, поскольку связи C—S в сульфидных фрагментах являются наиболее лабильными и легко разрушаются даже при невысоких температурах. На фоне общего снижения серы после плазменной обработки (табл. 10, по данным ЭДРФА) этот факт выглядит необычным в случае асфальтенов AA, поскольку для асфальтенов AS и AV такого эффекта не наблюдается. Возможно, это связано с большим числом парафиновых структурных фрагментов в составе AA, способствующих протеканию радикальных реакций в большей степени. Необходимо отметить образование сульфоксидной формы серы в случае образца СМАО, а также сульфонной и сульфонатной форм в случае обработки в плазме образца AV. По всей видимости, окисление сульфидных фрагментов асфальтенов AV в плазме протекало в гораздо большей степени. Интересен факт отсутствия какого-либо изменения соотношений форм серы в случае плазменной обработки асфальтенов AS (100% серы до и после плазменной обработки заключено в тиофеновых фрагментах). Соответственно, окисление тиофеновых фрагментов при плазменной обработке происходит в меньшей степени, а все окисленные формы серы образуются преимущественно за счет разрушения и окисления связей C—S в составе сульфидных и циклосульфидных структурных фрагментов. Разрушение и окисление тиофеновых фрагментов может происходить, если они размещены в составе отдельных небольших структурных блоков, чего по всей видимости не наблюдается для асфальтенов AS [39, 40]. Также снижение содержания тиофеновых фрагментов может быть связано с их гидрированием атомарным водородом и переходу в тиофановые (тетрагидроотиофеновые) и сульфидные структуры. Рост содержания аминных структурных фрагментов в составе молекул всех образцов асфальтенов подтверждает

факт протекания вторичных радикальных реакций при плазменной обработке асфальтенов. Причем для образца AS этот рост происходит ~ в 1.8 раза. Это предположение также подтверждается увеличением четвертичной формы азота в составе всех образцов углеродных материалов по сравнению с исходными асфальтенами. Вдобавок, в результате плазменной обработки растет содержание пиридин-N-оксидной формы, по всей видимости за счет окисления пиридиновых структур. Необходимо отметить фактически полное исчезновение пиррольных структурных единиц в составе всех асфальтенов. Вероятно, они расходятся на образование аминных и четвертичных форм азота в структуре синтезируемых углеродных материалов. Таким образом, отметим, что пиррольные ароматические структурные фрагменты гораздо менее стабильны при обработке в плазме чем тиофеновые и пиридиновые фрагменты.

Термогравиметрический анализ асфальтенов и углеродных материалов

Меньший выход углеродного материала в результате плазменной обработки асфальтенов AS (табл. 2), вероятно, связан с тем, что молекулы асфальтенов AS по размерам гораздо меньше асфальтенов AA и AV и являются менее термостабильными, как в дальнейшем показал термогравиметрический анализ (рис. 4, табл. 8). Образец асфальтенов AS имеет две ярко выраженные ступени интенсивной термодеструкции — в интервалах 400–500 и 780–930°C. Для образцов асфальтенов тяжелой нефти (AV) и асфальтита (AA) деструкция в районе высоких температур менее выражена, но в температурном диапазоне 400–500°C они имеют большую потерю массы в сравнении с AS.

Стоит отметить, что термическое разложение образцов AV и AA по характеру линии имеют определенные сходства (рис. 4), однако основная потеря массы у образца AV приходится на температурный интервал 250–460°C, а у образца AA 350–550°C (табл. 7). До температуры 350°C образцы AA и AV теряют незначительное количество массы, резкое снижение наблюдается свыше 350°C, такие потери очевидно связаны с разрушением более устойчивых C—C и C-гетероатом связей, входящих в циклическую структуру молекул асфальтенов. Стоит отметить, что при температурах до ~500°C образцы AV и AA теряют больший процент массы по сравнению с асфальтенами AS, поскольку термическая стабильность в данном температурном диапазоне определяется главным образом связями углерод—сера в сульфидных структурных фрагментах молекул [10, 12, 13]. По данным РФЭС, видно, что количество таких структурных единиц в молекулах асфальтенов AS фактически равно нулю, а максимум их приходится на образец венесуэльских асфальтенов AV. С этим согласуются

Таблица 8. Результаты ТГА образцов исходных асфальтенов

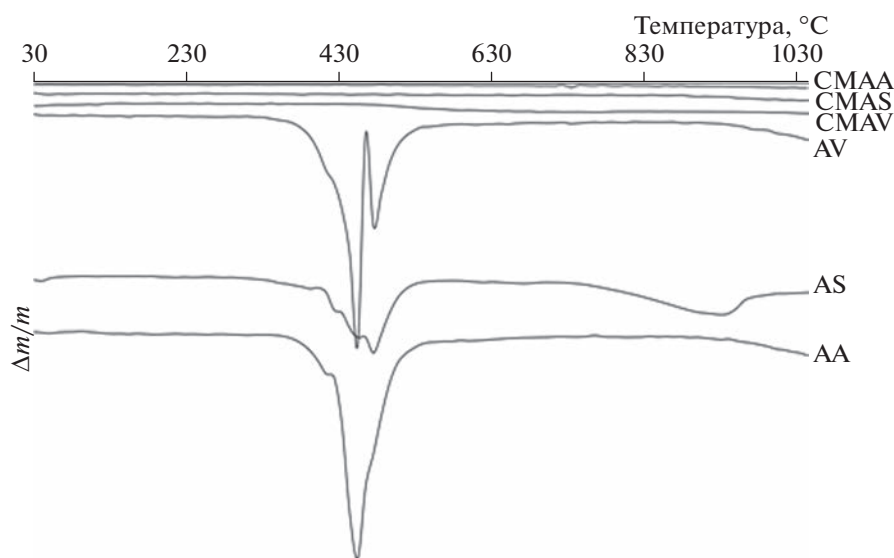
Температурный интервал процесса, °C			Потери масс, %		
AA	AS	AV	AA	AS	AV
<350	<310	<250	2.43	2.04	0.45
350–550 (max 454)	310–510 (max 474)	250–460 (max 450)	37.63 (max 450)	27.40	30.24
550–1030	510–760	460–550 (max 475)	13.11	9.10	16.23
—	760–960 (max 930)	550–1030	—	29.89	17.17
—	960–1030	—	—	7.86	—
30–1030	30–1030	30–1030	53.17	76.29	64.09

данные структурно-группового анализа, которые показывают довольно малое содержание парафиновых структурных фрагментов в составе молекул асфальтенов AS в сравнении с AV и AA (см. табл. 5, параметры C_p и f_p). Можно предположить, что асфальтены AA и AV имеют схожую структуру, но несмотря на это образец асфальтенов AA по отношению к AV более термически стабилен, поскольку имеет в своем составе меньше сульфидных структурных фрагментов [12, 35].

В отношении образца AS при его термическом разложении наблюдается два пика (рис. 4, 5) в температурном интервале 310–510°C и 760–960°C. Первый интервал от 310 до 510°C описывает разрушение алкильных групп, расположенных на периферийных участках асфальтенов [36, 37]. Второй интервал относится к высоким температурам (760–960°C) и связан с разрушением более устойчивых углерод–углеродных связей в составе наф-

теноароматического каркаса молекул асфальтенов, вероятнее всего, этот интервал относится к разрушению C–C связей в нафтеновых структурных фрагментах в составе нафтоароматических ядер молекул асфальтенов AS. Согласно данным СГА асфальтены AS имеют довольно высокое содержание нафтеновых циклов в составе молекул (см. табл. 5, параметр f_n), это также относится и к асфальтенам AV, которые в этом диапазоне температур менее стабильны в сравнении с более ароматическими асфальтенами AA.

На основании термогравиметрического анализа можно предположить, что термодинамическая устойчивость определяется в основном наименее прочными C–S связями в составе сульфидных структурных фрагментов, а также связям углерод–углерод в составе парафиновых фрагментов, в частности, в составе мостиковых C–C связей. Также на термостабильность асфальтенов влияют

**Рис. 5.** ДТА кривые в инертной среде образцов асфальтенов и углеродных материалов (N_2).

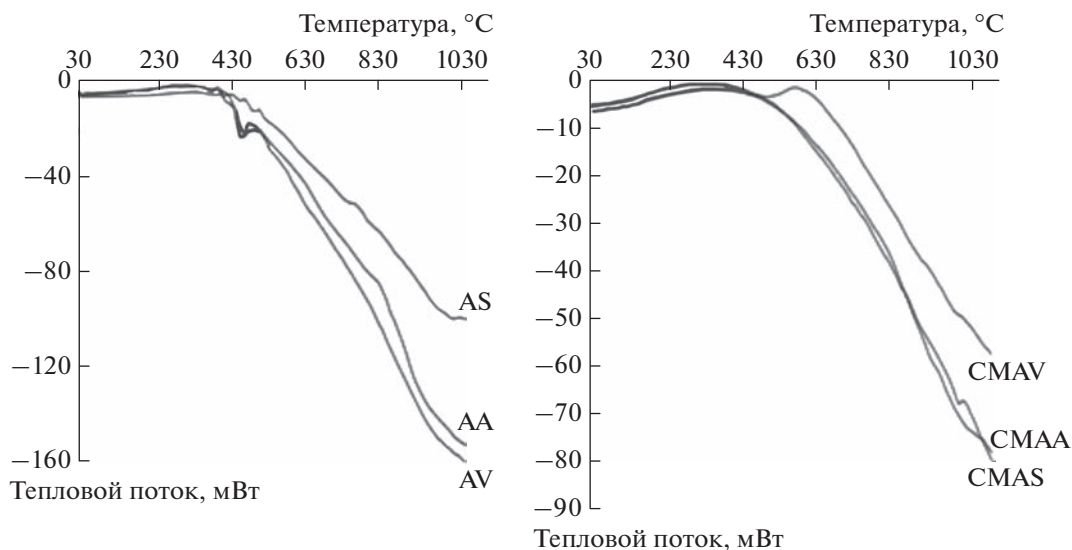


Рис. 6. Результаты ДСК-анализа асфальтенов (слева) и углеродных материалов (справа) в инертной атмосфере (N_2).

связи С—О в составе эфирных и сложноэфирных структурных фрагментов, но их вклад, по всей видимости, выявлен в меньшей степени.

На кривых ДТА (рис. 5) всех образцов асфальтенов можно наблюдать по два явных пика в интервале 430–450°C и 470–490°C. Данные интервалы относятся к началу интенсивной деструкции связей углерод–гетероатом углерод–углерод в составе нафтоароматических ядер молекул асфальтенов [12].

Кривые ДТА углеродного материала (СМАС, СМАС, СМАС) не имеют ярко выраженных пиков потери масс. Потеря масс плавно происходит на всем интервале термогравиметрического анализа 30–1030°C.

На кривых теплового потока всех образцов асфальтенов (рис. 6) показано, что при температуре

<400°C наблюдается эндотермический эффект, который указывает на термическую деструкцию, характерную для рентгеноаморфной фазы. При более высоких температурах происходит разрушение более устойчивых углерод–углерод и углерод–гетероатомных структур в молекуле асфальтенов. Кривые теплового потока образцов углеродного материала не имеют выраженных эндотермических процессов, при температуре <450°C наблюдается плавное снижение выделенного тепла, что характерно при графитизации образцов.

На рис. 7 представлены интегральные термограммы полученных углеродных материалов после плазменной обработки асфальтенов, потери масс в различных температурных диапазонах внесены в табл. 9.

Исходя из данных термического анализа можно сделать вывод о том, что углеродный материал СМАС менее стабилен до температур ~600°C по сравнению с СМАС и СМАС, однако при повышении температуры образец углеродного материала, полученный из асфальтенов тяжелой венесуэльской нефти (СМАС), теряет гораздо больше массы и является менее термостабильным (рис. 7, табл. 9). Тем самым, самая большая общая потеря массы в диапазоне 30–1030°C наблюдается у углеродного материала из асфальтенов тяжелой Венесуэльской нефти ~15.52 мас. % (СМАС), наименьшая – у углеродного материала из асфальтенов асфальтита (СМАС) ~1.46 мас. %. Такой размах в потере масс связан с преобладанием в структуре СМАС наиболее устойчивых графитоподобных структур, которые термически разрушаются при более высоких температурах, вполне вероятно, что формированию этих структур способствовала повышенная степень ароматичности молекул ас-

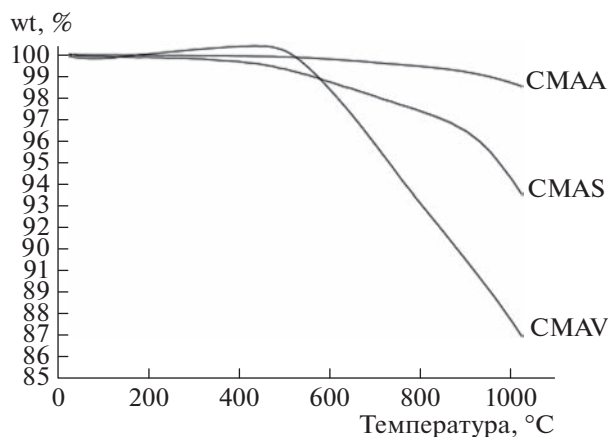


Рис. 7. ТГА кривые углеродного материала в инертной среде (N_2).

Таблица 9. Дифференциальный термический анализ полученных углеродных материалов

Температурный интервал процесса, °C			Потеря массы, мас. %		
СМАО	СМАС	СМАО	СМАО	СМАС	СМАО
30–820	30–820	30–500	0.54	2.72	0.28
820–1030	820–1030	500–1030	0.92	4.03	15.24
30–1030	30–1030	30–1030	1.46	6.75	15.52

фальтенов АА [38]. Предположительно нестабильность материала СМАО может быть связана с окисленными формами серы и четвертичными формами азота в структуре данного материала (см. данные РФЭС, рис. 2, 3, табл. 6, 7).

Соответственно, в целом можно говорить о том, что относительно термически нестабильные исходные асфальтены дают при плазменной обработке менее стабильный углеродный материал.

Как видно из табл. 10 содержание углерода значительно возрастает после плазменной обработки для всех асфальтенов, а содержание серы значительно снижается за счет разрушения серо-содержащих структур и удаления продуктов этой деструкции в газовую фазу процесса (в виде SO_2), что является закономерной тенденцией.

Содержание остальных элементов в целом снижается после плазменной обработки асфальтенов, за некоторыми исключениями (увеличение Si и Al при обработке АС, рост содержания Са при обработке АВ и АА), что, вероятно, связано с неравномерностью удаления соединений включения и относительной неравномерностью температурного поля плазмы. Рост V, Ni и Fe в результате плазменной обработки асфальтенов происходит вследствие разрушения порфириновых фрагментов молекул асфальтенов и концентрирования этих металлов в углеродистом остатке.

Рентгеноструктурный анализ углеродных материалов

На полученных рентгенограммах образцов углеродных материалов (рис. 8) были индуцированы рефлексы структуры подобной графиту, что подтвердило ранее сделанные выводы на основании термогравиметрии о происходящей графитизации образцов во время плазменной обработки.

В результате плазменной обработки асфальтенов увеличивается степень графитизации. При этом, рефлексы графита для образцов СМАО и СМАО несколько лучше выражены, чем для образца СМАС, но принципиальных отличий не наблюдается.

ИК-спектроскопия исходных асфальтенов и углеродных материалов

Методом ИК-Фурье-спектроскопии была проведена идентификация функциональных групп, входящих в состав структуры исходных асфальтенов (рис. 9) и полученных углеродных материалов (рис. 10). По ИК-спектрам можно отметить, что они далеки от спектров графита и графена, но напоминают спектры оксида графена [41, 42] и содержат многие сигналы от различных функциональных групп. Стоит отметить, что в спектрах образцов углеродных материалов (рис. 10) в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ наблюдается колебание гидроксильной группы оксида графена [41, 43].

Полоса поглощения в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах асфальтенов и углеродных материалов относится к асимметричным и симметричным колебаниям С–Н связи, в случае углеродных материалов интенсивность данных полос поглощения снижается за счет разрушения С–Н связи при окислительной деструкции. В области $1380\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ у образцов углеродных материалов также наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения связи С–Н в сравнении с исходными асфальтенами, вследствие деструкции С–С связей каркаса молекул асфальтенов в ходе плаз-

Таблица 10. Результаты ЭДРФА полученных углеродных материалов

Элемент	Элементный состав, мас. %		
	СМАС	СМАО	СМАО
C	99.70	98.80	99.03
S	0.144	1.004	0.738
Na	<0.010	<0.010	0.027
Cl	0.043	<0.001	0.077
Ca	0.017	0.019	0.016
Mg	<0.01	<0.01	<0.01
Si	0.041	0.017	0.002
Al	0.022	0.013	0.003
Fe	0.010	0.015	0.004
V	0.006	0.113	0.053
Ni	<0.0001	0.010	0.008
K	0.001	0.002	0.003

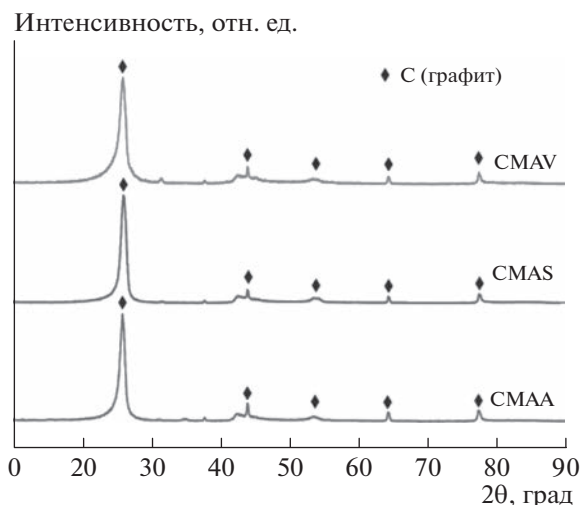


Рис. 8. Рентгенограмма полученного углеродного материала.

менной обработки, при этом происходит выделение водорода, а интенсивность колебаний связей С—С (730 см^{-1}) возрастает.

Валентные колебания в области $1580\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах образцов асфальтенов (рис. 8) могут быть отнесены к связям С—С в сопряженных ароматических системах [44], а в случае углеродных

материалов (рис. 9) полосы поглощения в этой области можно отнести к связям в графитных листах [42, 45]. Полосы поглощения в области 730 см^{-1} характеризуют деформационные колебания связей С—С в асфальтенах и углеродном материале, относящиеся к алифатическим фрагментам, а также к колебаниям ароматического кольца. Полосы поглощения при 1720 см^{-1} и $1080\text{--}1140\text{ см}^{-1}$ в спектрах углеродных материалов относятся к валентным колебаниям карбоксильных групп на краях плоских структур графита и конъюгированных карбонильных групп. Интенсивность этих полос увеличивается после плазменной обработки асфальтенов [42, 44]. Необходимо также отметить увеличение полос поглощения в области 1030 см^{-1} , соответствующих колебаниям S=O групп, что в целом согласуется с данными РФЭС. Соответственно при плазменной обработке асфальтенов происходит не только деструкция нафтоароматического каркаса молекул асфальтенов с последующей его перестройкой в графитоподобную структуру, но также наблюдаются процессы окисления.

Лазерная дифракция исходных асфальтенов и углеродных материалов

Распределение частиц по размерам по данным метода лазерной дифракции для образцов асфальтенов имеет полимодальный характер, раз-

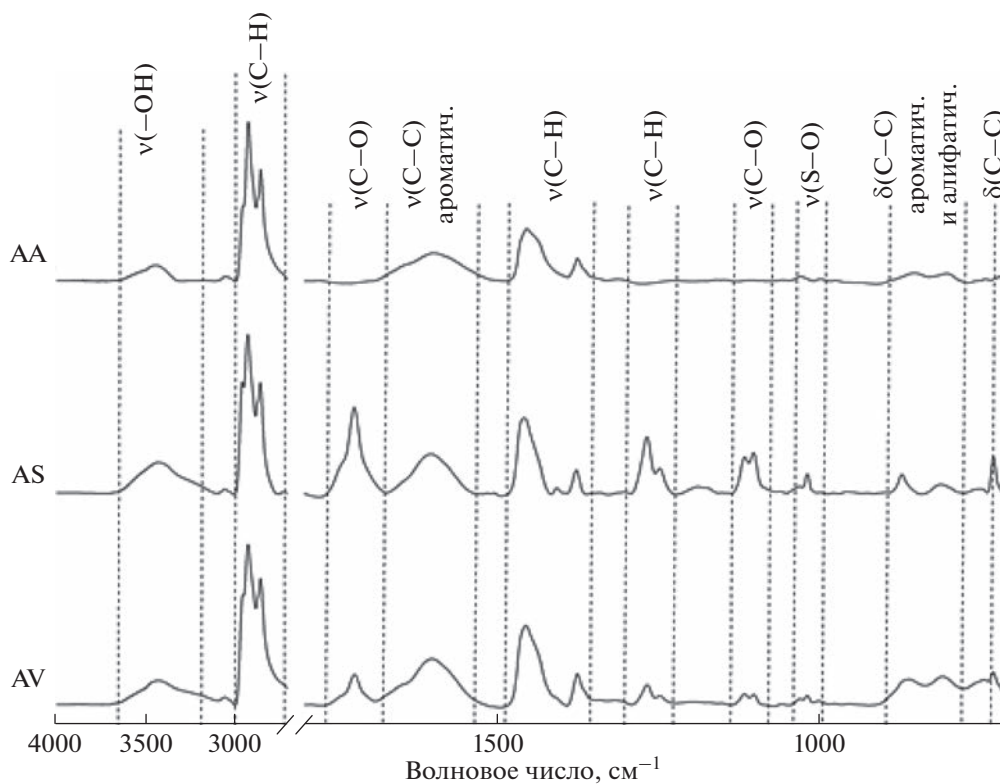


Рис. 9. ИК-спектры образцов исходных асфальтенов.

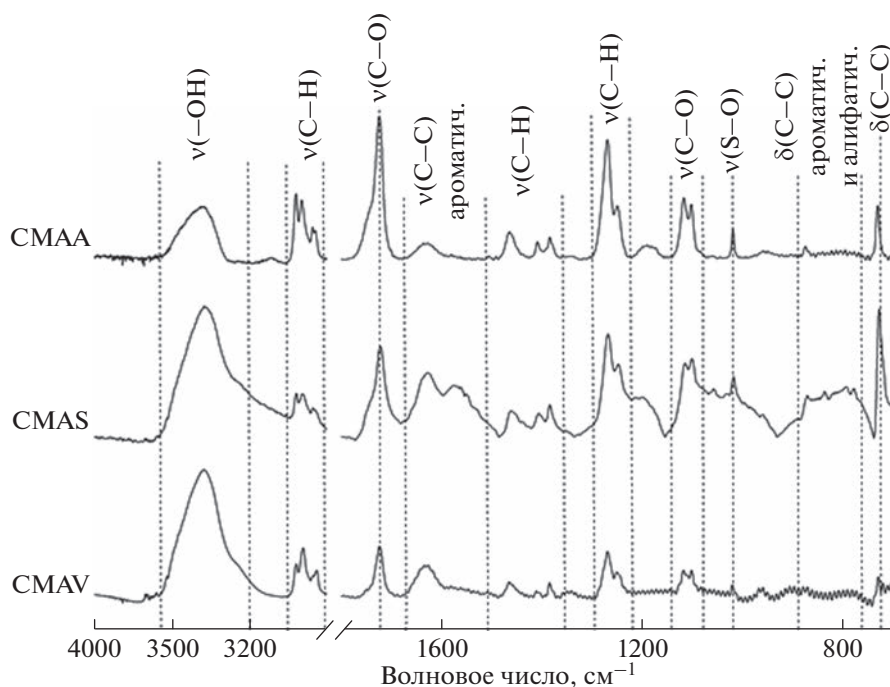


Рис. 10. ИК-спектры образцов полученных углеродных материалов.

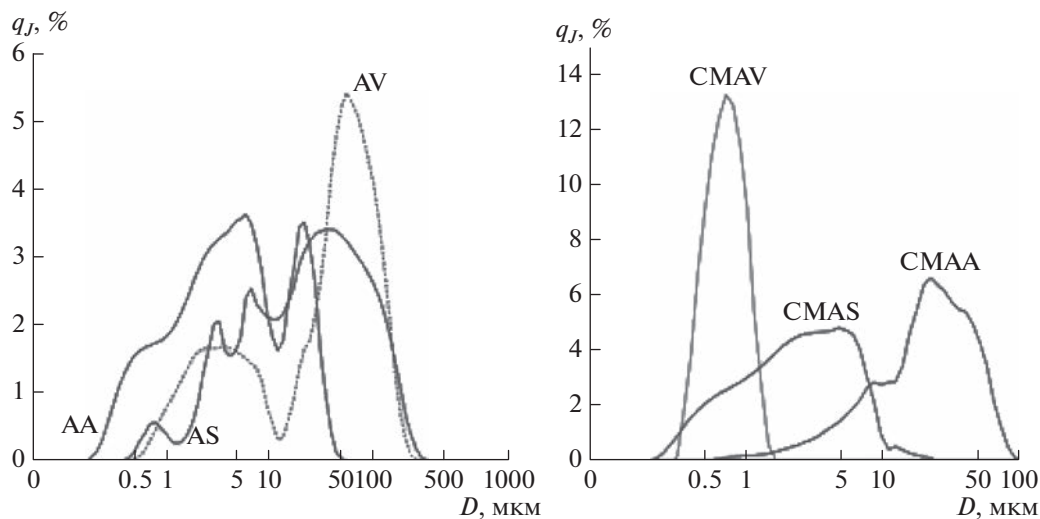


Рис. 11. Распределение частиц по размерам в образцах асфальтенов (слева) и углеродных материалов (справа).

мер частиц находится в диапазоне значений от 500 нм до 300 мкм, средний диаметр частиц для образцов асфальтенов асфальтита AA составляет 3.7 мкм, для нефтяных асфальтенов AS средний диаметр составляет 18.8 и 21.96 мкм — для образца AV (рис. 11). Распределение частиц по размерам в образцах углеродных материалов колеблется от 500 нм до 100 мкм и обладает унимодальным характером, средний диаметр частиц колеблется в диапазоне от 0.63 до 16.88 мкм.

После обработки в плазме дугового разряда для образцов AS и AV средний диаметр частиц уменьшился: для образца AS уменьшение составило от 18.8 до 1.96 мкм, для образца AV от 21.96 до 0.63 мкм, для образца AA средний диаметр частиц, наоборот, увеличился от 3.7 до 16.88 мкм.

Средний размер частиц у исходных асфальтенов возрастает в ряду AA → AS → AV, а для полученных углеродных материалов в ряду CMAV →

Таблица 11. Распределение частиц по размерам исследуемых образцов асфальтенов и углеродных материалов

Образец	Средний диаметр частиц, мкм	Медиана, мкм	Мода, мкм
AS	18.8	22.8	38.8
AA	3.7	3.9	5.8
AV	21.96	38.8	49.3
CMAS	1.96	2.2	4.5
CMAA	16.88	19.7	19.0
CMAV	0.63	0.6	0.7

→ CMAS → CMAA. На основании этих последовательностей возможно предположить, что с увеличением среднего диаметра частиц исходного образца асфальтенов будет снижаться средний диаметр частиц получаемого углеродного материала, как мы видим из данных, приведенных в табл. 11. Вероятно, что такие тенденции связаны со структурными особенностями исходных молекул асфальтенов, а также с их макромолекулярной организацией, что требует дальнейших исследований в этом направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана принципиальная возможность получения графитоподобных углеродных материалов из асфальтенов различной природы, в частности, из асфальтенов легкой и тяжелой нефтей. Данный метод можно рассматривать как перспективный способ переработки нефтяного сырья, обогащенного тяжелыми смолисто-асфальтеновыми компонентами (остатки и отходы нефтепереработки и нефтехимии) с получением полезных углеродных материалов, которые потенциально могут быть использованы в различных областях науки и техники.

2. В ходе обработки асфальтенов в плазме дугового разряда (100 А, 30 с) происходит не только деструкция и перестройка каркаса молекул асфальтенов, но и увеличение определенных серо-азотсодержащих структурных фрагментов в составе образующихся углеродных материалов за счет вторичных радикальных реакций. Так, при обработке асфальтенов природного асфальтита (AA) наблюдается рост относительного содержания серы, располагающейся в сульфидных и сульфоксидных структурных фрагментах, а при плазменной обработке асфальтенов тяжелой нефти (AV) растет относительное количество сульфонных и сульфонатных структурных фрагментов. Увеличение относительного содержания аминных структурных фрагментов, структурных фрагментов, содержащих четвертичный атом азота, пиридин-N-оксидных структурных единиц наблюдается при плазменной обработке всех типов асфальтенов,

одновременно происходит практически полная деструкция пиррольных структурных элементов. Вместе с этим происходят процессы графитизации и окисления.

3. Отмечено изменение элементного состава асфальтенов при плазменной обработке: при формировании углеродных материалов происходит уменьшение общего содержания серы, а также в целом наблюдается снижение количества остальных гетероэлементов, за исключением ванадия, никеля и железа, входящих в состав порфириновых структурных фрагментов — содержание этих металлов растет, поскольку происходят процессы разрушения и перестройки структурной матрицы молекул асфальтенов.

4. Свойства получаемых в результате плазменной обработки углеродных материалов зависят от свойств, состава и структуры исходных асфальтенов. Более термически стабильный углеродный материал получается при использовании в качестве сырья более термостабильных асфальтенов с максимальной степенью ароматичности. В результате плазменной обработки асфальтенов легкой нефти образуется меньше углеродного материала по сравнению с асфальтенами тяжелой нефти и природного битума, однако он более стабилен при высоких температурах (>600°C) по сравнению с углеродным материалом, полученным из тяжелой нефти. Наиболее термостабильным является углеродный материал, полученный из асфальтенов природного асфальтита, вероятно по причине относительно высокой степени ароматичности исходного образца асфальтенов.

5. При обработке в плазме под действием дугового разряда постоянного тока образуются углеродные материалы с высокой степенью упорядоченности (графитизации), их элементный состав, термическая стабильность и фракционный состав находятся в прямой зависимости от используемого сырья — асфальтенов различного происхождения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках финансирования Российского Научного Фонда (РНФ), проект № 22-13-20016 в Сургутском Государственном Университете и Томском Политехническом Университете.

РФЭС исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Santos R.G., Loh W., Bannwart A.C., Trevisan O.V. // Reviews Braz. J. Chem. Eng. 2014. V. 31. P. 571.
2. Хаустов А.П. Редина М.М. // Экспозиция. Нефть. Газ. 2012. № 6. С. 20.
3. Данилова Е.И. // The Chemical J. 2008. С. 34.

4. Guo K., Li H., Yu Z. // Fuel. 2016. V. 185. P. 886.
5. Hein F.J. // J. Petroleum Science and Engineering. 2017. V. 154. P. 551.
6. Маркано Гонсалес А.А., Басниева И.К., Еремин Н.А. и др. // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. № 1(24).
7. Huang W.S., Zhang C.Q., Meng Z. et al. // Proceedings of the International Field Exploration and Development Conference. 2019. P. 955.
8. Rudyk S. // Fuel. 2018. V. 216. P. 330.
9. Скибицкая Н.А., Бурханова И.О., Большаков М.Н. и др. // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2016. № 2. С. 23.
10. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
11. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. Первичная переработка нефти (часть первая). М.: Наука, 2006. 400 с.
12. Гринько А.А., Головкин А.К. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 43.
13. Головкин А.К., Гринько А.А. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 391.
14. Игнатенко В.Я., Костина Ю.В., Антонов С.В. и др. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 11. С. 1626.
15. Петров А.М. Электропроводящие композиты на основе концентратов асфальтенов и полиэтилена (получение и свойства). Дис. канд. техн. наук. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019.
16. Wu X., Ma B., Xu Y. et al. // J. Nanomaterials. 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/2094723>
17. Xu C., Ning C., Zhu X. et al. // Carbon. 2013. V. 62. P. 213.
18. Kamkar M., Natale G. // Fuel. 2021. V. 285. P. 119272.
19. Poveda J.C., Molina D., Martinez H. et al. // Energy and Fuels. 2014. V. 28. № 2. P. 735.
20. Villa M., Calixto-Rodriguez M., Martinez H. et al. // Plasma Science and Technology. 2010. V. 12. № 1. P. 80.
21. Petrova Yu. Yu., Frantsina E.V., Grinko A.A. et al. // Materials Today Communications. 2022. V. 33. P. 104669.
22. Пак А.Я., Поваляев П.В., Францина Е.В. и др. // Известия ТПУ. 2022. Т. 333. № 12. [в печати].
23. Mikhailiv O., Zubyk H., Plonska-Brzezinska M.E. // Inorganica Chimica Acta. 2017. V. 468. P. 49.
24. Shoukat R., Imran Khan M. // Microsystem Technologies. 2021. V. 27. P. 4183.
25. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu. et al. // Energy and Fuels. V. 33. № 9. P. 7971.
26. Gerasimova N.N., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., et al. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2022. V. 333. № 9. P. 128.
27. Guzmán C., Montero C., Briceño M.I. et al. // Fuel Science and Technology International. 1989. V. 7. № 5–6. P. 571.
28. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264.
29. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальта: геохимические и технологические аспекты. СО РАН, Институт химии нефти. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
30. Pak A.Y., Larionov K.B., Kolobova E.N. et al. // Fuel Processing Technology. 2022. V. 227. P. 107111.
31. Pak A.Y., Bolatova Z., Nikitin D.S. et al. // Waste Management. 2022. V. 144. P. 263.
32. Головкин А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 3. С. 364.
33. Scofield J.H. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 81. P. 29.
34. Краюшкин В.А., Гусева Э.Е., Морозова Р.М. // Геологический журн. 2008. № 4. С. 26.
35. Trejo F. Rana M.S., Ancheyta J. // Catalysis today. 2010. V. 150. № 3–4. P. 272.
36. Karacan O., Kok M.V. // Energy Fuels. 1997. V. 11. P. 385.
37. Moschopedis S.E., Parkash S., Speight J.G. // Fuel. 1978. V. 57. № 7. P. 431.
38. Копытов М.А., Головкин А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 41.
39. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu. et al. // Energy and Fuels. 2019. V. 33. P. 7971.
40. Strausz O.P., Mojesky T.W., Lown E.W. // Fuel. 1992. V. 71. P. 1355.
41. Katrik B., Srivastava S.K., Srivastava I. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. P. 4320.
42. Țucureanu V., Matei A., Marius Avram A. // Critical reviews in analytical chemistry. 2016. V. 46. № 6. P. 502.
43. Hontoria-Lucas C., López-Peinado A.J., López-González J.D. et al. // Carbon. 1995. V. 33. № 11. P. 1585.
44. Asemani M., Rabbani A. // Geosciences J. 2016. V. 20. P. 273.
45. Тухомиров С., Кимстач Т. // Аналитика. 2011. № 1(1). С. 28.