Том 40, номер 7, 2021

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия	
Валова Т.М., Барачевский В.А., Шиенок А.И., Зайченко Н.Л.	
Фотохромизм комплексов молекул спирооксазинов с ионами магния и тербия	3
Кинетика и механизм химических реакций, катализ	
Петров Л.В., Соляников В.М.	
Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола — хлорид меди(II) — ионол в растворе метанола	11
Горение, взрыв и ударные волны	
Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Набатова А.В., Шастин А.В.	
Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). 2. Реакция в твердом состоянии	16
Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.	
Энергетические возможности некоторых производных 1,2,4,5-тетразин N-оксидов как компонентов смесевых твердых ракетных топлив	24
Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Малков Г.В., Ларикова Т.С., Неделько В.В., Корепин А.Г., Корсунский Б.Л.	
Фазовые превращения 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина	35
Химическая физика биологических процессов	
Смирнова А.Н., Швыдкий В.О., Шишкина Л.Н.	
Физико-химические свойства и состав липидов цветков календулы и плодов облепихи	43
Химическая физика полимерных материалов	
Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В., Коверзанова Е.В., Хватов А.В., Ломакин С.М.	
Сравнительный анализ термических и физико-механических свойств композиций полиэтилена, содержащих микрокристаллическую и нанофибриллярную целлюлозу	49
Шуршина А.С., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Кулиш Е.И.	
Влияние модифицирующих добавок на процесс высвобождения лекарственных веществ из жидких лекарственных форм	58
Химическая физика наноматериалов Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Озерин С.А., Руденко Е.И., Гришин М.В., Шуб Б.Р.	

Моделирование адсорбции водорода на наночастице золота, нанесенной на подложку графита с различными дефектами

Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л., Мнацаканян А.С.

Получение сплавов на основе Ti–Nb–Zr, перспективных для изготовления имплантов

Химическая физика атмосферных явлений

Ольхов О.А., Шестаков Д.В.

Геометрическое квантовое описание ионосферной задержки спутниковых сигналов и "скрытые параметры" теории

85

76

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 7, с. 3–10

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 544.164.032.6

ФОТОХРОМИЗМ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛ СПИРООКСАЗИНОВ С ИОНАМИ МАГНИЯ И ТЕРБИЯ

© 2021 г. Т. М. Валова¹, В. А. Барачевский^{1, 2*}, А. И. Шиенок³, Н. Л. Зайченко³

¹Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Москва, Россия

² Межведомственный центр аналитических исследований по физике, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: barva@photonics.ru

Поступила в редакцию 30.09.2020; после доработки 18.11.2020; принята в печать 20.11.2020

Проведено спектрально-кинетическое исследование процессов комплексообразования молекул фотохромных спирооксазинов, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители в оксазиновом фрагменте, с катионами магния и тербия. Установлена зависимость фотохромных свойств и механизма комплексообразования от структуры фотохромных соединений.

Ключевые слова: фотохромизм, спирооксазины, комплексы с ионами металлов, спектроскопия. **DOI:** 10.31857/S0207401X21070116

ВВЕДЕНИЕ

В связи с разработкой инновационных "умных" материалов фотохромные системы, испытывающие обратимые фотоиндуцированные превращения между двумя формами с различными физико-химическими свойствами, привлекают внимание возможностью их использования при создании новых материалов для применения в различных областях науки и техники [1]. Особый интерес вызывают фотохромные спиросоединения (спиропираны и спирооксазины), которые могут быть использованы для разработки оптических сенсоров катионов металлов на основе явления комплексообразования между молекулами фотохромных соединений и ионами металлов [2, 3].

Эти соединения испытывают обратимые фотоиндуцированные превращения между бесцветной (А) и фотоиндуцированной окрашенной (В) формами (*Cxema 1*).

Схема 1. Фотохромные превращения спироциклических соединений.



X = CH-спиропираны; X = N-спирооксазины.

Обычно комплексы возникают в результате взаимодействия между фенолятным кислородом фотоиндуцированной окрашенной формы В и катионами металлов (*Схема 1*). Эти комплексы могут проявлять как положительный (переход из бесцветной (A) в окрашенную (B) форму под действием УФ-света), так и отрицательный фотохромизм (переход из формы В в форму А под действием видимого света).

Наиболее интенсивные исследования в этом направлении проводились с использованием спиропиранов [2–4]. Комплексообразование спироокса-

зинов с ионами металлов исследовалось менее интенсивно, хотя они более перспективны для использования в сенсорике, поскольку отличаются от спиропиранов более высокой устойчивостью к необратимым фотохимическим превращениям.

Ранее было исследовано комплексообразование серии фенантролиновых спирооксазинов с ионами металлов [5-7]. Обнаружен отрицательный фотохромизм растворов этих соединений в метаноле при введении катионов Ni²⁺ [5]. Окрашенный комплекс. характеризующийся полосой поглощения с максимумом при 600 нм, обесцвечивался под действием видимого излучения и возврашался в исходное состояние через 600 с. Смещение равновесия в сторону мероцианиновой формы и отрицательный фотохромизм наблюдался после введения нитратов редкоземельных элементов и перхлоратов щелочноземельных металлов в ацетонитрильные растворы ряда производных спиронафтооксазинов [8]. Сдвиг равновесия в сторону окрашенной формы при введении в растворы спирооксазинов катионов металлов свидетельствует о том, что в результате комплексообразования уровень энергии основного состояния мероцианиновой формы снижается относительно энергии основного состояния исходной неокрашенной формы настолько, что обеспечивает термическое заселение уровня окрашенной формы. Интенсивность полос поглощения мероцианиновой формы определяется заселенностью этого уровня [9]. Энергия стабилизации окрашенной формы зависит от заряда и ионного радиуса атома металла. Отрицательный фотохромизм проявляют комплексы ионов металлов с молекулами сульфобутилзамещенных спирооксазинов [10].

Комплексообразование гибридных молекул 1,3-дигидро-8'-(2-гидрокси-5-фенилазобензилиденимино)-1,3,3-триметилспиро{2Н-индол-2,3'-[3Н]-нафто[2,1-b] [1, 4]оксазина} с рядом ионов металлов проявляется только в изменении скорости темновой релаксации мероцианиновой формы, но не в спектральных сдвигах полос поглощения [11]. В случае ионов Cu²⁺ образуются несветочувствительные комплексы. Молекулы бихромофорного фотохромного спирооксазина с гидроксинафтилидениминным фрагментом при взаимодействии с ионами металлов образуют комплексы как с гидроксинафтилидениминным фрагментом в случае закрытой спирооксазиновой формы, так и с этим же фрагментом и фенолятным кислородом мероцианинового изомера [12].

Анализ результатов исследования комплексообразования молекул спирооксазинов с ионами металлов показывает, что влияние природы заместителей на фотохромные свойства этих соединений ранее не изучалось. Цель настоящей работы сравнительное спектрально-кинетическое исследование процессов взаимодействия молекул спирооксазинов, содержащих в оксазиновом фрагменте электронодонорные или электроноакцепторные заместители, с катионами магния и тербия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны четыре спирооксазина 1–4.



В качестве растворителя использовали ацетонитрил безводный (99.8%) фирмы "Sigma-Aldrich". Рабочая концентрация растворов составляла C = $2 \cdot 10^{-4}$ M в присутствии катионов металлов в соотношении лиганд (L)/металл (Me) = = 1/100. В исследованиях использованы соли Mg(ClO₄)₂, Mg(NO₃)₂ и Tb(NO₃)₃ фирмы "Aldrich".

Спектрально-кинетические измерения растворов исследуемых соединений и их комплексов



Рис. 1. Спектры поглощения раствора соединения **1** в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ M) до (*1*) и после (*2*) УФ-облучения через светофильтр УФС-1.

с металлами проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 0.2 см на спектрофотометре "Cary 60" (Agilent Technologies).

Облучение осуществляли светом ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-4 фирмы "Hamamatsu". Для фотоокрашивания растворов использовали светофильтр УФС-1, а для фотообесцвечивания — светофильтры ЖС-16 или ЖС-10.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии спирооксазин **1** в ацетонитриле бесцветен и характеризуется двумя полосами поглощения при 250 и 365 нм (рис. 1, кривая *1*; табл. 1). Фотоиндуцированная мерооксазиновая форма характеризуется структурной полосой поглощения с максимумом при 575 нм (рис. 1, кривая *2*; табл. 1). Соединение проявляет фотохромные свойства, спонтанно возвращаясь в темноте в исходное бесцветное состояние.

После введения в раствор катионов Mg^{2+} раствор окрашивается в отсутствие $У\Phi$ -излучения (рис. 2, кривая *I*). При этом максимум полосы поглощения фотоиндуцированной мерооксазиновой формы батохромно смещается на 30 нм (табл. 1). При облучении раствора видимым светом он не обесцвечивается (рис. 3, кривая *2*). Интенсивность полосы поглощения окрашенной формы обратимо возрастает после облучения раствора У Φ -светом (рис. 2, кривая *3*), проявляя положительный фотохромизм. Однако фотохромные

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

превращения наблюдаются при том значении оптической плотности, которое возникает после введения в раствор иона металла. Здесь и далее полученные результаты не различались при использовании как перхлоратов, так и нитратов магния.

Подобные, но более эффективные необратимые превращения наблюдаются сразу после введения в раствор соединения **1** ионов тербия Tb^{3+} (рис. 3, кривая *1*; табл. 1). При этом максимум полосы поглощения мерооксазиновой формы спирооксазина в присутствии этого иона смещается в длинноволновую сторону на 35 нм относительно положения максимума той же полосы в отсутствие иона. Окрашенный исходный раствор также не обесцвечивался под действием видимого излучения (рис. 3, кривая 2).

Фотоиндуцированное изменение оптической плотности раствора под действием УФ-облучения незначительно (рис. 3, кривая 3; табл. 1) в силу того, что практически все молекулы мерооксазиновой формы фотохромного спирооксазина образовали комплексы с ионами металла при их введении в раствор еще до облучения (табл. 1). Подобные спектральные изменения обнаружены и для спирооксазина **2** (табл. 1).

Введение электроноакцепторных заместителей в оксазиновый фрагмент спирооксазина (соединения **3** и **4**) приводит к батохромному смещению полос поглощения фотоиндуцированной мерооксазиновой формы на 20–30 нм (рис. 4, табл. 1) по сравнению с положением этих полос поглощения для спироксазинов **1** и **2**, содержа-

		До УФ-о	блучения						
Соединение	Металл	$\lambda_{\mathrm{A}}^{\mathrm{макс}}$, нм $\left(D_{\mathrm{A}}^{\mathrm{макc}} ight)$	$\lambda_{\mathrm{B}}^{\mathrm{макс}}$, нм $\left(D_{\mathrm{B}}^{\mathrm{макc}} ight)$	$\lambda_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Makc}}$, HM $\left(D_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Makc}} ight)$	$\Delta D_{ m B}^{ m \phiot}$	$\pm \Delta \lambda_{\rm B}$, нм			
1	—	365 (0.37)	575 (0.01)	575 (0.24)	0.23	_			
	Mg ²⁺	365 (0.38)	605 (0.12)	605 (0.47)	0.35	+30			
	Tb ³⁺	360 (0.23)	610 (1.89)	610 (2.40)	0.51	+35			
2	—	360 (0.39)	580 (0.004)	580 (0.14)	0.14	_			
	Mg ²⁺	360 (0.38)	605 (0.08)	605 (0.41)	0.33	+25			
	Tb ³⁺	360 (0.29)	610 (1.30)	610 (2.45)	1.15	+30			
3	_	360 (0.49)	605 (0.002)	605 (1.66)	1.66				
	Mg ²⁺	365 (0.51)	580 (0.002)	580 (1.33)	1.33	-25			
	Tb ³⁺	360 (0.50)	560 (0.05)	560 (0.97)	0.92	-45			
4	—	350 (0.24)	605 (0.001)	605 (0.68)	0.68				
	Mg ²⁺	350 (0.25)	585 (0.001)	585 (0.97)	0.97	-20			
	Tb ³⁺	350 (0.24)	565 (0.004)	565 (0.88)	0.88	-40			

Таблица 1. Спектральные характеристики спирооксазинов и их комплексов с ионами металлов в ацетонитриле при соотношении L/Me = 1/100

Примечание: $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ – длины волн в максимумах полос поглощения спироциклической А и мероцианиновой В форм соответственно; $D_A^{\text{макс}}$ и $D_B^{\text{макс}}$ – величины оптической плотности в максимумах полос поглощения спироциклической и мероцианиновой форм соответственно; $\Delta D_B^{\text{фот}}$ – фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы; $\pm \Delta \lambda_B$ – величина спектрального сдвига максимума полосы поглощения мероцианиновой формы комплексов относительно положения максимума полосы в отсутствие ионов; L/Me – мольное соотношение концентраций фотохромного соединения и ионов металлов.

щих электронодонорные заместители (табл. 1). Это согласуется с ранее полученными результатами исследования влияния природы заместителей на спектральные свойства мерооксазиновой формы [1].

В отличие от спирооксазинов 1 и 2, фотохромные соединения 3 и 4 не окрашиваются при введении катионов металлов в их растворы (рис. 5, 6; табл. 1). Кроме того, при образовании комплексов с катионами металлов полоса поглощения фотоиндуцированной мерооксазиновой формы испытывает не батохромное, а гипсохромное смещение до 45 нм относительно положения максимума полосы поглощения этой формы в отсутствие катионов, а образующиеся комплексы проявляют положительный фотохромизм (рис. 5 и 6; табл. 1). Подобные результаты спектрально-кинетического исследования получены для растворов спирооксазина 4 (табл. 1).

Анализ полученных результатов показывает, что при комплексообразовании с катионами металлов спирооксазины с электронодонорными (1 и 2) и электроноакцепторными заместителями (3 и 4) проявляют различное поведение. В отличие от соединений 3 и 4, спирооксазины 1 и 2 образуют окрашенную мерооксазиновую форму сразу после введения в их растворы катионов металлов еще до УФ-облучения. При этом наблюдается батохромный сдвиг максимума полосы поглощения мероцианиновой формы на 25-35 нм. Это свидетельствует о высокой гиперполяризуемости возбужденных состояний этих комплексов. Наибольшие спектральные сдвиги проявляет соединение 1, что, по-видимому, связано с большей электронодонорной способностью заместителя по сравнению с соединением 2. Интенсивность полосы поглощения в видимой области спектра, возникающей сразу после введения катионов металлов в растворы фотохромных соединений, зависит от природы катионов. Она резко возрастает при увеличении ионного потенциала катиона (ср. данные для катионов Mg²⁺ и Tb³⁺ в табл. 1). При этом комплексы, образующиеся под действием УФ-облучения, характеризуются теми же максимумами полос поглощения, что и полосы поглощения, возникающие при введении катионов ме-



Рис. 2. Спектры поглощения соединения **1** в ацетонитриле в присутствии катиона Mg^{2+} до (*1*), после облучения видимым светом через светофильтр ЖС-10 (*2*) и последующего УФ-облучения через светофильтр УФС-1(3); [1] = $2 \cdot 10^{-4}$ M, [1]/[Mg²⁺] = 1/100.



Рис. 3. Спектры поглощения соединения **1** в ацетонитриле в присутствии катиона Tb^{3+} до (*1*), после (*2*) облучения видимым светом через светофильтр ЖС-10 и после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (*3*); [1] = 2 · 10⁻⁴ M, [1]/[Tb³⁺] = 1/100.

таллов в раствор до облучения. Однако они проявляют фотохромные свойства, возвращаясь в отсутствие света в исходную спирооксазиновую форму.

При используемом соотношении L/Me = 1/100 реально могут образоваться только динамические комплексы с одной молекулой мероциа-

зующиеся до УФ-облучения, не обладают обратным фотохромизмом. Вероятно, это связано с высоким потенциальным барьером для термической релаксации из состояния комплекса в исходное спироциклическое состояние. При этом существует равновесие между спирооксазиновой формой и ее комплек-

нина. К сожалению, окрашенные комплексы, обра-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021



Рис. 4. Спектры поглощения соединения **3** в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ M) до (*1*), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (*2*) и последующей темновой релаксации (*3*–*5*).



Рис. 5. Спектры поглощения соединения **3** в ацетонитриле в присутствии катиона Mg^{2+} до (*1*), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (*2*) и последующей темновой релаксации (*3*–*5*); [3] = 2 · 10⁻⁴ M, [3]/[Mg⁺²] = 1/100.

сами с катионами металлов. В случае ионов Tb³⁺ оно смещено в сторону комплексов, возникающих до облучения растворов. Оставшиеся спирооксазино-

вые молекулы образуют дополнительные комплексы с фенолятным кислородом мерооксазиновой формы при фотовозбуждении.



Рис. 6. Спектры поглощения соединения **3** в ацетонитриле в присутствии катиона Tb^{3+} до (*1*), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (*2*), последующей темновой релаксации (*3*, *4*) и дополнительного облучения видимым светом через светофильтр ЖС-16 (5); $[4] = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $[4]/[\text{Tb}^{+3}] = 1/100$.

Возможное объяснение полученным результатам заключается в том, что комплексообразование соединений этого типа осуществляется по различным центрам (*Схема 2*). Мы предполагаем, что для спирооксазинов **1** и **2** образуются металлокомплексы хелатного (*a*) и фенолятного (*б*) типа.

Схема 2. Возможные структуры комплексов соединений **1** и **2** с ионами Mg^{2+} и Tb^{3+} (X = CH₂ для **1**, X = O для **2**).





В случае спирооксазинов с электроноакцепторными нитро-заместителями (3 и 4) диалкиламино-группа, на которой может фиксироваться положительный заряд, отсутствует, поэтому комплексы образуются только при фотовозбуждении (*Схема 3*).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021



Гипсохромный сдвиг полос поглощения мерооксазиновой формы этих спирооксазинов свидетельствует о пониженной поляризуемости возбужденных состояний молекул, образующих комплекс. В этом случае комплексообразование осуществляется только с фенолятным кислородом мерооксазиновой формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от спиропиранов комплексы исследованных молекул спирооксазинов, различающихся природой заместителей в оксазиновом фрагменте (с электронодонорными и электроноакцепторными свойствами), с катионами металлов не обладают обратным фотохромизмом. В случае спирооксазинов с электронодонорными пиперидино- и морфолиновыми заместителями окрашенные комплексы до облучения образуются, но они не проявляют фотохромных свойств. Для всех исследованных спирооксазинов характерно фотоиндуцированное образование комплексов с положительным фотохромизмом.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования в рамках государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (АААА-А19-119040590066-7) в части спектрально-кинетического исследования процессов комплексообразования, МЦАИ РАН – в ча-



сти разработки методики комплексообразования и ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (тема 0082-2019-0003) — в части синтеза спирооксазинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Eds. Tian H., Zhang J. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2016.
- Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. // J. Photochem. Photobiol., C. 2011. V. 12. P. 209.
- 3. Barachevsky V.A. // Rev. J. Chem. 2013. V. 3. P. 52.
- 4. Демина О.В., Беликов Н.Е., Мельникова И.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 44.
- Zhang C., Zhang Z., Fan M. et al. // Dyes Pigm. 2008. V. 76. P. 832.
- 6. Zhang Z., Zhang C., Fan M. et al. // Ibid. V. 77. P. 469.
- Kopelman R.A., Snyder S.M., Frank N.L. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 13684.
- Строкач Ю.П., Валова Т.М., Барачевский В.А. и др. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 1999. Т. 44. С. 1.
- 9. Лобанов А.В., Мельников М.Я. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 11.
- Fedorov Yu.V., Shepel N.E., Peregudov A.S. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. 2019. V. 371. P. 453.
- 11. Попов Л.Д., Зайченко Н.Л., Барачевский В.А. и др. // ЖОХ. 2013. Т. 83. С. 2025.
- Строкач Ю.П., Валова Т.М., Барачевский В.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. С. 1434.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124 : 541.128+542.943

ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА ТРОЙНОЙ СИСТЕМОЙ ЭПОКСИД СТИРОЛА – ХЛОРИД МЕДИ(II) – ИОНОЛ В РАСТВОРЕ МЕТАНОЛА

© 2021 г. Л. В. Петров^{1*}, В. М. Соляников¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия *E-mail: plv@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.06.2020; после доработки 16.11.2020; принята в печать 20.11.2020

Изучено окисление молекулярным кислородом тройной системы эпоксид стирола (ЭС) – $CuCl_2$ – ионол (ИОЛ) в растворе метанола. Найдено, что скорость окисления *V* прямо пропорциональна [ИОЛ], порядки по ЭС и хлориду меди дробные, равные 0.4 и 0.5 соответственно. Впервые показано, что поглощение кислорода свойственно аналогичным тройным системам, включающим вместо ЭС эпоксиды иного строения. Обнаружена специфика действия хлорид-аниона в окислении: тройная система ЭС – ацетат Cu(II) – ионол кислорода не поглощает. Введение в эту систему хлорида натрия активирует окисление. Система ЭС – NaCl – ионол не окисляется, но введение в нее ацетата Cu(II) вызывает поглощение кислорода. Эксперимент доказывает необходимость присутствия хлорид-аниона для окисления тройной системы.

Ключевые слова: окисление, молекулярный кислород, эпоксид стирола, ионол, катализ, медь хлорная, метанол, свободные радикалы.

DOI: 10.31857/S0207401X21070086

Изучение химии лабильных органических соединений эпоксидов, производных гетероцикла оксирана, в последние 25 лет привело к ряду результатов, дополняющих прежние представления о механизмах превращения эпоксидов как о чисто гетеролитических процессах. Так, данные о хорошо известной способности эпокисей реагировать с нуклеофилами (вода, спирты, амины и другие реагенты) в присутствии кислот или металлорганических соединений, использующихся в качестве катализаторов гетеролитических реакций [1-3], дополнены недавними результатами изучения расходования гидропероксидов в тройной системе ЭС – *n*-толуолсульфокислота (TCK) – ROOH [4] и спектрального исследования тройной системы ЭС – ТСК – пиридин с обнаружением образования карбена фенилметилена [5] – активной промежуточной частицы. Давно замечена термостабильность оксирановых циклов даже в присутствии радикальных инициаторов [6]. Соответственно, медленно, с короткими цепями окисляется эпоксид стирола в присутствии инициатора при 140 °С [7]. Однако легко поглощают кислород двойные системы ЭС - кислота при температуре 70°С [8, 9]. Высокотемпературная реакция ЭС с α-нафтолом в присутствии ТСК (тройная система) протекает с образованием продуктов, отвечающих классике гетеролитической реакции [10]. Однако изучение тройных систем ЭС – кислота – гидрохинон и ЭС – хлорид меди(II) – α -нафтол при температурах на ~75°C ниже обнаружило альтернативный гетеролизу маршрут окисления этих систем кислородом с образованием бензальдегида – продукта расщепления кольца исходного фенилоксирана [11–13].

В этой статье представлены результаты изучения реакции поглощения кислорода тройной системой ЭС – CuCl₂ – ионол (ионол, или 2,6-ди-третбутил-4-метилфенол – ингибитор, используемый в науке и практике окисления углеводородов). Статья продолжает серию работ по изучению окисления тройных систем эпоксид - катализатор – ингибитор [14]. Данных по изучению сложного механизма окисления таких систем недостаточно для создания модели механизма даже первого приближения. Поэтому целесообразно расширение круга объектов исследований такого рода. Центральный вопрос этих исследований можно сформулировать так: в чем общность и различие механизмов окисления двойной системы ЭС кислота и тройных систем ЭС - кислота - ингибитор и ЭС – соль металла – ингибитор [5, 11, 15]? Конкретнее: различается ли природа частиц, образующихся и реагирующих с кислородом в этих системах, или же это обнаруженный ранее фенилметилен [5]? Практический аспект этого направления связан с поиском перспективных систем для использования их в качестве новых радикальных инициаторов на эпоксидной, а не на гидроперок-



Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в растворе метанола при 323 К тройной системой эпоксид стирола – CuCl₂ – ионол при [ЭС] = 0.35, [ИОЛ] = 0.0164 моль/л и [CuCl₂ · 2H₂O] = 11.6 · 10⁻³ (*1*), 3.65 · 10⁻³ (*2*), 2.5 · 10⁻³ (*3*), 1.16 · 10⁻³ моль/л (*4*).

сидной [16, 17] основе. Нужны системы с высоким отношением скоростей окисления (V_{O_2}) и расходования эпоксида ($V_{\Theta C}$). Экспериментально полученная величина $V_{O_2}/V_{\Theta C} > 0.5$ для какой-либо системы была бы обнадеживающим показателем в этом плане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе ионол предварительно перекристаллизовывали из этанола для очистки. Растворитель метанол очищали в процессе ректификации. Соль CuCl₂ · 2H₂O марки "Ч" использовали без дополнительной очистки. Опыты в стеклянной барботажной ячейке, отбор проб и последующий количественный анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проводили так же, как и в работе [13]. Пробы (0.5 мкл) через дозатор вводили в стандартные стеклянные колонки (150 × 3 мм) чешского жидкостного хроматографа "ГПЦ" с УФдетектором LCD 2563. В основном определении эпоксида стирола (УФ-254) использована колонка с наполнителем "Separon SGX CN" с размером частиц 5-7 мкм и элюент н-гептан + 0.1 об.% изопропанола при давлении на входе в колонку 4 МПа и скорости потока 0.5 мл/мин. Ионол (УФ-313) анализировали на колонке с обращенной фазой "Separon SGX C18" (размер частиц – 5 мкм) и спиртово-водным элюентом (90 об.% СН₃ОН + + 10 об.% Н₂О) при давлении на входе в колонку 10 МПа и скорости потока 0.2 мл/мин. Содержание эпоксида стирола дополнительно контролировалось и в условиях обращенной фазы.

Скорости поглощения кислорода измеряли в опытах по поглощению кислорода при постоянном давлении 1 атм в кварцевом реакторе манометрической установки конструкции В.Ф. Цепалова. Независимость величин скорости окисления от частоты встряхивания реактора (перемешивания) проверена опытным путем. Кривые поглощения кислорода (см. ниже рис. 2, 5) идут не из начала координат, так как согласно методике проведения опытов отсчет времени окисления вели с момента начала обогрева, т.е. с момента погружения реактора в термостат.

При выборе объекта изучения, имея два фенола с трет-бутильными группами в 2,6-положениях (так называемые стерически затрудненные ингибиторы), 2,4,6-три-трет-бутилфенол (ТТБФ) и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ИОЛ), предпочли последний, исходя из удобства эксперимента: окисляемости двух тройных систем, включающих эти фенолы, близки. Но оксидаты ТТБФ содержали окрашенный вязкий осадок, трудноудалимый со стенок реактора. Оксидаты же системы с ионолом прозрачны, без осадка, поэтому после обычного промывания ацетоном использованный реактор готов к следующему опыту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены примеры кинетических кривых поглощения кислорода тройной системой ЭС - CuCl₂ - ИОЛ. Окисление каталитическое по природе, хотя число каталитических циклов невелико: для кривых 3 и 4 рис. 1 отношение $\Delta[O_2]/[CuCl_2]$ составляет 4 и 6 соответственно. Зависимости начальных скоростей окисления от концентраций CuCl₂ и ЭС даны на рис. 2. По этим данным рассчитаны дробные величины частных порядков реакции *n*: $n_{Cu} = 0.5$ и $n_{\Theta C} = 0.4$ соответственно. Скорость окисления пропорциональна величине [ИОЛ] в растворе ($n_{\text{ИОЛ}} = 1$) и содержанию кислорода в газовой смеси (рис. 3). Соответственно, скорость окисления выражается через концентрации реагентов как V = $= k[\Im C]^{0.4}[CuCl_2]^{0.5}[ИОЛ]^{1.0}$ при 100%-ном содержании кислорода в газовой фазе. По данным опытов при разных температурах (317-330 К) рассчитаны эффективные величины энергии активации E_a и константы скорости в аррениусовской форме: $E_a =$ = 50.2 кДж/моль, $k [(\pi/моль)^{0.9} \cdot c^{-1}] = 4.8 \cdot 10^{6} \times c^{-1}$ × exp(-50.2/RT). При сопоставлении величины Е_а с ранее полученными данными обнаруживаются непривычно низкие величины энергий активации окисления тройных систем ЭС – CuCl₂ – ароматический спирт: 50, 34, 44.0 кДж/моль соответственно для ионола, гидрохинона, α -нафтола в растворе метанола [12] и 22 кДж/моль для тройной системы с гидрохиноном в водном растворе трет-бутанола [14]. Для сравнения величина E_a окисления двойной системы ЭС – ТСК равна 84 кДж/моль, а в реакции накопления продукта окисления бензальдегида $E_a = 89$ кДж/моль [13].

В предположении о явном различии значений Еа для упомянутых тройных и двойных систем вследствие реализации разных механизмов окисления, мы попытались найти химические проявления такой разницы. В опытах по окислению нескольких тройных систем эпоксид — $CuCl_2 - \alpha$ -нафтол с разными эпоксидами обнаружено различие такого рода. Оказалось, что введение следующих эпоксидов: фенилглицидилового эфира, эпихлоргидрина, окиси циклогексена, бутилглицидилового эфира, в метанольный раствор $CuCl_2 - \alpha$ -нафтол вызывает быстрое поглощение кислорода, т.е. эти тройные системы реагируют с кислородом аналогично системам на основе ЭС, но ни одна двойная система эпоксид-кислота, кроме содержащей эпоксид стирола, кислород не поглощает. Экспериментальное подтверждение упомянутой аналогии продемонстрировано на рис. 4: кинетическая кривая 1 относится к новой тройной системе: бутилглицидиловый эфир (БГЭ) – CuCl₂ – ионол. Изломы кривых поглощения 2-4 рис. 4 (ускорение окисления) связаны с введением в двойные системы недостающего третьего компонента тройной системы БГЭ – CuCl₂ – ИОЛ (см. подпись к рис. 4). Обнаружение новых тройных систем значительно увеличивает потенциал исследований в этой области.

На рис. 5 представлены данные по расходованию эпоксида стирола (кривые 1-3) и ионола (кривые l'-3') Этот рисунок иллюстрирует эффект, полученный от ввода недостающего компонента изучаемой тройной системы в исходные двойные системы: растворы пар компонентов ЭС -ИОЛ (1), ЭС – CuCl₂ (2), CuCl₂ – ИОЛ (3). Из этих данных следует, что эпоксид стирола, хлорид меди и ионол действительно образуют тройную синергистическую систему, в которой расходуются эпоксид и ионол и при этом поглощается кислород. Для трех этих процессов справедливо неравен-ство $V_{\rm TpC} \gg \Sigma V_{\rm AC}$, где $V_{\rm TpC}$ и $V_{\rm AC}$ – скорости расхо-дования ЭС, ИОЛ и поглощения O₂ в тройной (индекс "TpC") и двойной (индекс "ДС") системах. Данные рис. 5 позволили оценить величину отношения V_{O_2}/V_{3C} – традиционного критерия соотношения гомолитического и нерадикального маршрутов превращения эпоксида стирола. Начальную скорость V_{ЭС} рассчитали как среднюю величину тангенсов наклона начальных участков кривых расходования ЭС 1-3 рис. 5. В интервале времени между седьмой и десятой минутами, т.е. в течение трех минут в опытах, которым соответствуют кривые 1-3 рис. 5, расходуется в

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021



Рис. 2. Зависимости скорости окисления в растворе метанола при 323 К тройной системы $\Im C - CuCl_2 -$ ИОЛ: *1* – от [CuCl₂ · 2H₂O] при [$\Im C$] = 0.35, [ИОЛ] = 0.0164 моль/л; *2* – от [$\Im C$] при [CuCl₂ · 2H₂O] = 5.0 · 10⁻³, [ИОЛ] = 0.0164 моль/л.



Рис. 3. Зависимости скорости окисления в растворе метанола при 323 К тройной системы $\Im C - CuCl_2 - UOЛ$ от концентрации ионола (*1*) и от процентного содержания кислорода в газе-окислителе (*2*); [ИОЛ] = = 0.0164 моль/л, [$\Im C$] = 0.35, [$CuCl_2 \cdot 2H_2O$] = $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

среднем ~0.025 моль/л эпоксида, отсюда $V_{\rm ЭC} \approx 1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л · с. Рассчитанная по концентрационной зависимости $V_{\rm O_2} = k \ [{\rm ЭC}]^{0.4} [{\rm CuCl_2}]^{0.5} [{\rm ИОЛ}]^{1.0}$ ($k = 0.034 \ ({\rm л/моль})^{0.9} \cdot {\rm c}^{-1}$) скорость поглощения кислорода $V_{\rm O_2} = 5.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л · с (эксперимен-



Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода в растворе метанола при 323 К: *1* – тройной системой БГЭ – CuCl₂ – ИОЛ при концентрациях компонентов 0.28, 0.005 и 0.0136, моль/л соответственно; *2*–*4* – двойными системами CuCl₂ – ионол, БГЭ – CuCl₂, БГЭ – ионол до и после ввода (помечен стрелкой) недостающего компонента указанной выше тройной системы.



Рис. 5. Кривые изменения во времени концентрации эпоксида стирола (кривые 1-3, левая шкала, светлые точки) и ионола (кривые l'-3', правая шкала, темные точки) до и после ввода на шестой минуте опытов (360 с) третьего компонента в соответствующие двойные системы: $l, l' - \text{CuCl}_2$ в систему ЭС – ИОЛ; 2, 2' – ионола в систему ЭС – CuCl₂; 3, 3' – эпоксида в систему CuCl₂ – ИОЛ; [ЭС] = 0.47, [CuCl₂] = 0.011, [ИОЛ] = 0.021 моль/л; раствор метанола, 323 К, барботаж кислорода.



Рис. 6. Кинетические кривые поглощения кислорода в метаноле при 330 К: Ia – двойной системой ИОЛ – ацетат меди; Ib – тройной системой ИОЛ – ацетат меди, $- \Im C$, $\Im C$ введен в ходе опыта на 9-й минуте (540 с); Ie – той же системой, что и в случае Ib, после ввода NaCl на 18-й минуте (1080 с); 2a – тройной системой ИОЛ – $\Im C$ – NaCl; 2b – той же системой, что и в случае 2a, после ввода ацетата меди на 9-й минуте (540 с); $[\Im C] = 0.35$, [IOЛI] = 0.011, $[Cu(AII)_2 \cdot H_2O] = 0.003$, [NaCl] = 0.03 моль/л.

тально измеренное значение $V_{O_2} = 5.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л · с близко к расчетному), а отношение $V_{O_2}/V_{\Im C} \approx 0.4$, т.е. вклад радикального процесса в брутто-расходование эпоксида стирола составляет около 40%. Это самый высокий показатель выхода радикалов в изученных системах на основе катализированного превращения эпоксида стирола. До сих пор наибольший выход (~24%) зафиксирован в тройной системе гидрохинон — эпоксид стирола *n*-толуолсульфокислота [14]; обнаружение систем с выходом >50% интересно для создания в перспективе новых радикальных инициаторов.

Рассчитав по тангенсу наклона штриховой линии на рис. 5 скорость расходования ионола $V_{\rm ИОЛ} = 2.6 \cdot 10^{-5}$, используя рассчитанные выше значения $V_{\rm O_2} = 5.5 \cdot 10^{-5}$ и $V_{\rm ЭС} = 1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л · с, находим $V_{\rm O_2}/V_{\rm ИОЛ} = 2.11$ и $V_{\rm ЭС}/V_{\rm ИОЛ} = 5.4$. Расходование в тройной системе одной молекулы ингибитора сопровождается поглощением двух молекул кислорода и расходованием пяти молекул эпоксида. В тройной системе гидрохинон – ЭС – кислота [11] убыли одной молекулы диоксибензола отвечает расходование также пяти молекул эпоксида. Объяснить природу такого соотношения пока невозможно.

В ходе данной работы по изучению окисления тройной $\Im C - CuCl_2 - ИОЛ$ получен ответ на вопрос, возникший в ходе работы с тройной системой $\Im C - CuCl_2 - \alpha$ -нафтол [12], а именно: почему ка-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

талитической активностью в окислении обладает только хлорид меди, но совершенно не активны сульфат и ацетат меди? В случае сульфата меди помехой могла быть малая растворимость его в метаноле, но ацетат Cu(II) хорошо растворяется в спирте. На рис. 6 приведены две кинетические кривые поглощения кислорода, сопоставление которых приводит к выводу о необходимости присутствия в растворе хлор-аниона как участника окисления. Действительно, при наличии в тройной системе ацетата меди окисление не идет (участок б кривой 1, рис. 6), введение хлорида натрия вызывает окисление. Присутствие только хлорида натрия недостаточно для протекания реакции (участок *a* кривой 2), введение $Cu(A\mu)_2$ (участок б кривой 2) активирует поглощение О2. В этом эксперименте отчетливо выявился еще один аспект сложности изучаемой реакции - чувствительность ее к природе противоиона атома металлакатализатора.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119071890015-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Parker R.E., Isaacs N.S.* // Chem. Rev. 1959. V. 59. № 4. P. 737.
- Weil T., Kotke M., Kleiner Ch.M., Schreiner P.R. // Org. Lett. 2008. V. 10. № 8. P. 1513.
- 3. *Tan N., Yin Sh., Li Y. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 8. P. 1579.
- 4. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 225.
- 5. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2452.
- 6. *Мелешевич А.П.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 3. С. 444.
- 7. *Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 3. С. 263.
- 8. *Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 5. С. 379.
- 9. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 467.
- 10. *Guss C.O., Williams H.R., Jules L.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 3. P. 1257.
- 11. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 474.
- 12. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1869.
- Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
- 14. *Петров Л.В., Соляников В.М. //* Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 28.
- 15. *Петров Л.В., Соляников В.М. //* Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 19.
- 16. Смурова Л.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 47.
- 17. *Смурова Л.А., Карташева З.С. //* Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 88.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.127; 547.461

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА (FOX-7). 2. РЕАКЦИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2021 г. Г. М. Назин¹, В. В. Дубихин¹, Т. К. Гончаров¹, А. И. Казаков^{1*}, А. В. Набатова¹, А. В. Шастин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия *E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.12.2019; после доработки 15.06.2020; принята в печать 20.07.2020

Исследована кинетика термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в твердом состоянии манометрическим и калориметрическим методами. Найдены условия, при которых твердофазная реакция и сопровождающие ее быстрые побочные процессы сублимации вещества и распада паров разделены во времени, а вклад вторичных реакций в начальную скорость твердофазного разложения невелик. В этих условиях определена константа скорости некаталитической стадии разложения вещества в твердой фазе.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, твердое состояние, термическое разложение. **DOI:** 10.31857/S0207401X21070050

введение

Цель данной работы заключалась в изучении термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена – FOX-7 (I) в твердом состоянии и определении в конечном итоге кинетических параметров начальной некаталитической стадии реакции. Скорость разложения на этой стадии определяет верхнюю границу термической стабильности вещества в условиях хранения и практического применения. Как показано в работе [1], трудность изучения твердого соединения I заключается в том, что из-за высокой летучести этого соединения твердофазный распад сопровождается сублимацией и быстрым разложением вещества в паровой фазе. В принципе, конкуренцию газовой реакции можно исключить, повысив величину отношения массы навески *т* к объему сосуда V, т.е. создав условия, когда скорость реакции в газовой фазе, которую можно представить как произведение массы паров на константу скорости распада, $m_r k_r$, будет много меньше скорости в твердой фазе, $m_{\rm TB}k_{\rm TB}$, т.е. когда $k_{\rm T}/k_{\rm TB} \ll m_{\rm TB}/m_{\rm T}$. В литературе описано успешное применение этого способа нахождения $k_{\text{тв}}$ в случае гексогена [2]. Упругость паров гексогена при 180°С равна 1 Торр [3], $k_{\rm r}/k_{\rm rs} = 100$ [2], и газовая реакция становится незаметной уже при m/V < 0.01 г/см³. Однако в случае соединения I величины P_{ynp} (давление паров) и $k_{\rm r}/k_{\rm rs}$ имеют [1] на порядок бо́льшие значение, чем у гексогена [1], и при свободном

поступлении паров в сосуд вклад газовой реакции при температурах исследования может оказаться значительным при любом значении *m*/*V*. Поэтому для устранения газовой реакции в работе [1] предложено не повышать величину m/V, а воспользоваться уникальной особенностью соединения I, которая заключается в способности газофазной реакции к самоторможению. Последнее связано с образованием при газофазном распаде труднолетучих соединений, которые конденсируются на поверхности кристаллов в виде пленки, препятствующей сублимации. Отметим, что в литературе описаны случаи, когда при разложении взрывчатых веществ образуются продукты с большим молекулярным весом [4-7]. Однако происходит это не в паровой, а в конденсированной фазе, и продукты находятся в смеси с исходным веществом, а не осаждаются на его поверхности.

В закрытых сосудах образование пленки идет быстро, при температуре 200°С — фактически за время прогрева. Пары́, вышедшие в сосуд, разлагаются за короткое время, и газовая реакция заканчивается. Таким образом, защитная пленка решает проблему устранения побочной реакции. Однако на полноту эффекта влияют ряд ограничений, касающихся массы вещества, объема реакционного сосуда и предварительной обработки вещества. Все закономерности газовой реакции и ее ингибирования описаны в работе [1].

Разложение твердого соединения I идет с самоускорением. Поэтому для измерения $k_{\rm тв}$ необ-



Рис. 1. Кинетические кривые разложения соединения I при температурах 230° C (*1*), 220° C (*2* и *3*), 215° C (*4* и *5*) и 200° C (*6*–*9*); кривые *1*–7 – крупные кристаллы размером ~1 мм, $m/V = 1.2 \cdot 10^{-3}$ г/см³; кривые *8*, *9* – кристаллы размером ~0.1 мм, $m/V = 7.2 \cdot 10^{-4}$ г/см³; *1*, *2*, *4*, *6*, *8* – полные кинетические кривые; *3*, *5*, *7*, *9* – вторые стадии кривых *2*, *4*, *6*, *8*.

ходимо найти условия эксперимента, при которых начальный некаталитический процесс хорошо отделяется не только от побочной газовой реакции, но и от последующей каталитической стадии. Поиск этих условий облегчает использование результатов детального кинетического исследования распада I при 200°С, проведенного в [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в данной работе образцы FOX-7 и аппаратура для манометрических измерений при повышенных давлениях описаны в работе [1]. Для исследования реакции в изотермическом режиме использовался также дифференциальный автоматический калориметр ДАК-1-2 [8] с чувствительностью 10⁻⁶ Вт. Эксперименты выполняли в запаянных стеклянных предварительно вакуумированных ампулах, выдерживающих при объеме ампулы в 2 см³ давление до 20 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе [1] показано, что при 200°С и $m/V \sim 10^{-3}$ г/см³ первая и вторая стадии хорошо разделяются. Можно было надеяться, что такое разделение сохранится и при некоторых более высоких температурах.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

Разложение при температурах выше 200°С

На рис. 1 приведены полные кинетические кривые разложения образца FOX-7 с размером кристаллов ~1 мм при $m/V = 1.25 \cdot 10^{-3} \, \text{г/см}^3$ (m == 5 мг) и температурах 200–230°C, а также распал при 200°С "мелкого" образца FOX-7 с размером кристаллов ~0.1 мм. Для удобства сравнения использованы координаты $\eta - t$, где $\eta = P_{\text{тек}}/P_{\infty}$ – степень превращения, равная отношению значений текущего давления к конечному. Полное газовыделение в этих опытах в среднем составляет 450 см $^{3}/\Gamma$, т.е. три моля на один моль I. Из рис. 1 видно, что вплоть до 220°C в области 20%-ного разложения наблюдаются изломы, соответствующие завершению 1-й стадии. При 230°С газофазный и твердофазный процессы описываются одной кривой, которая имеет небольшой изгиб при 50%-ном разложении. Таким образом, возможности кинетического анализа как первой, так и второй стадий ограничены температурой в 220°С.

Большая разница в скоростях первой и второй стадий при температурах 200-220 °C позволяет разделить эти стадии и из полной кинетической кривой выделить кривую, описывающую только твердофазную реакцию. Как показано в работе [1], такое разделение проще всего провести, используя исходную кинетическую кривую газовыделения, записанную в координатах P-t. Сначала путем экстраполяции к t = 0 линейного участка кривой, описывающей реакцию после окончания первой стадии, находится прирост давления ΔP_1 ,

полученный в первой стадии. Затем ΔP_1 вычитается из полной кинетической кривой, и находится зависимость $P_{\text{тв}}$ от *t*, отражающая изменение давления $P_{\text{тв}}$ за счет разложения в твердой фазе. Такое преобразование сделано для кривых 2, 4, 6, δ , показанных на рис. 1. Полученные кривые 3, 5, 7, 9 твердофазного распада в координатах $\eta - t$ ($\eta = P_{\text{тв}}/P_{\text{тв}\infty}$) также приведены на рис. 1.

На рис. 2 показана зависимость удельной скорости $W_{yg} = (d\eta/dt)/(1 - \eta)$ от степени превращения η для кривых 3, 5, 7, 9 рис. 1, которые описывают разложение в твердой фазе. Из рис. 2 видно, что линейный рост W_{yg} наблюдается в случае "крупного" образца при всех температурах до 80% глубины разложения I, а в случае "мелкого" образца при 200°С – не более чем до 40%. Далее следует резкий подъем удельной скорости распада. Максимум скорости сдвинут к концу реакции.

Наличие линейных участков на кривых зависимости W_{yg} (η) облегчает экстраполяцию W_{yg} к $\eta = 0$. Из рис. 2 по отрезкам, отсекаемым линиями на оси *Y*, определены константы скорости $k_{\text{тв}}$ начальной стадии твердофазного распада. Эти данные приведены в подписи к рис. 2.

В работе [1] было обнаружено, что при навеске 20 мг после окончания 1-й стадии внутри образца остаются не покрытые пленкой кристаллы. Это происходит потому, что свободный объем между кристаллами внутри навески слишком мал, и нелетучих продуктов, образующихся при разложении паров, недостаточно для образования пленки. Такие кристаллы являются источником паров, которые могут диффундировать в объем сосуда. В результате газовая реакция может проявляться неопределенно долгое время. Дополнительные визуальные наблюдения за изменением цвета кристаллов, сделанные при 200°С, показали, что при навеске 20 мг все кристаллы теряют свой первоначальный желтый цвет только через 24 ч прогревания.

Для выявления возможного влияния газовой реакции на распад соединения I в твердой фазе он был изучен калориметрическим методом при 214.5 °С при разных значениях *m* и *m*/*V*. На рис. 3 показаны скоростные кривые тепловыделения при 214.5 °С для двух опытов с m = 20 мг при разных значениях *m*/*V* и двух опытов с меньшими навесками. На этом рисунке видно хорошее разделение первой и второй стадий и острые пики тепловыделения во время твердофазного распада.

Кинетические кривые, соответствующие второй стадии тепловыделения, при 214.5 °С в координатах η —*t* показаны на рис. 4. Представлены два опыта с *m* = 20 мг, но при разных значениях *m*/*V*, и опыт с малыми навеской и объемом сосуда. На этих кривых длительные, почти линейные участки сменяются участками с резким повыше-



Рис. 2. Зависимость удельной скорости от глубины разложения твердого соединения I по данным рис. 1. Значения температуры (°C) и константы скорости $k_{\text{тв}}$ (c⁻¹): 1 - 220 и $2.3 \cdot 10^{-6}$, 2 - 215 и $1.0 \cdot 10^{-6}$, 3 и 4 - 200 и $3.1 \cdot 10^{-7}$. Размер кристаллов ~1 мм для кривых 1, 2, 4 и ~0.1 мм для кривой 3.

нием скорости. Положение максимума скорости зависит от величины отношения m/V. Но на начальной стадии кривые отличаются друг от друга незначительно. Наклоны кривых при объеме сосудов 0.47 и 7.47 см³ практически совпадают. Из рис. 4 видно, что скорость разложения на линейных участках не зависит от m/V. Значит, постоянство скорости поддерживается чисто твердофазной реакцией. При этом было установлено, что конечный продукт распада, представляющий собой пылевидный порошок, каталитической активности не имеет.

Для кривых, изображенных на рис. 4, из зависимости W_{ya} от η найдены константы скорости k_{TB} . Их значения приведены в подписи к рис. 4. Во всех трех опытах эти константы имеют близкие значения. Средняя величина, равная $10.4 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, совпадает с найденной манометрическим методом (рис. 2) для крупных кристаллов — $10.0 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, при 214.5 °C и m = 20 мг на стадии твердофазного распада нет дополнительного вклада от газовой реакции. Значит выход паров из внутренних частей образца в объем отсутствует.

Разложение при температурах ниже 200°С

Чтобы не выходить из области фазовой устойчивости γ-модификации (ниже 165°С), исследование проведено при температурах 170–190°С. При этих температурах реакцию нельзя довести до конца из-за большой длительности опытов. Зато можно, увеличив чувствительность методи-



Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения при разложении мелких кристаллов I от времени при 214.5 °C. Значения *m* (мг) и *V* (см³): *1* – 6.8 и 0.47, *2* – 11.6 и 1.21, *3* – 20.7 и 1.93, *4* – 19.4 и 7.47.

ки за счет повышения величины отношения m/V, точно измерить скорость на самом раннем этапе разложения. Задав определенное значение стехиометрического коэффициента по газовыделению, f, по измеренному значению скорости можно определить $k_{\rm TB}$.

Из механизма разложения I следует, что на начальной стадии единственным первичным продуктом, который выходит в газовую фазу, является азотная кислота. Разложение паров HNO_3 протекает гетерогенно по реакции

$$2HNO_3 \rightleftharpoons 2NO_2 + H_2O + 0.5O_2, \tag{1}$$

свойственной жидкой фазе. Скорость гетерогенной реакции пропорциональна количеству адсорбата и зависит от давления паров HNO₃. Поэтому можно полагать, что на раннем этапе разложения, когда HNO₃ только накапливается и является единственным газообразным продуктом, коэффициент f = 1. По мере разложения **I** давление HNO₃ и скорость ее распада увеличиваются, в пара́х появляется NO₂, и начинается окисление твердого вещества. В результате окислительного разложения появляются легкие газы и коэффициент f увеличивается до f = 3 - величины,которая была определена в опытах при 200-220°С (рис. 1). Степень превращения, для которой f = 1, по-видимому, очень мала, и при повышенных температурах ее зафиксировать невозможно. Но

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

при низких температурах из-за уменьшения скорости разложения HNO_3 участок кривой, соответствующий f = 1, должен увеличиться и может стать доступным для измерения.

На рис. 5 показаны результаты опытов при 190°С. При $m/V = 0.16 \, \text{г/см}^3$ на глубине превращения около 1% (4.5 см³/г) наблюдается побочная реакция, которая постепенно замедляется, но уже через 5 ч переходит в стадию ускорения. Побочный процесс на столь ранней стадии может быть вызван разложением как паров, так и содержащихся в соединении I нестабильных примесей. Для устранения этих процессов был использован предварительный контролируемый прогрев при 200°С. Одновременно, для того чтобы не попасть в стадию ускорения, в пять раз была уменьшена величина m/V. После шестичасового прогрева при 200°С, когда реакция вышла на постоянную скорость, опыт был проведен при 190°С. После этого разложение идет уже без побочной стадии (кривая 3 рис. 5). Заметное ускорение процесса наблюдается только через 8-9 ч после начала опыта. Близкие результаты получаются после 50 ч предварительного прогрева при 180°С или шестичасового прогрева при 210°С (кривые 2 и 4 рис. 5). В последнем случае опыт был проведен при m/V = $= 0.005 \text{ г/см}^3$, и ускорения распада не наблюдалось даже через 3 сут.



Рис. 4. Кинетические кривые тепловыделения в координатах η -*t* для второй (твердофазной) стадии процесса при 214.5 °C. Значения *m* (мг), *V* (см³) и константы скорости $k_1 \cdot 10^6$ (с⁻¹): *I* – 6.8, 0.47 и 1.0; *2* – 20.7, 1.93 и 0.87; *3* – 19.4, 7.47 и 1.2.



Рис. 5. Начальные участки разложения I при 190°С (мелкие кристаллы). Значения m/V (г/см³) и условия предварительного прогрева (°С/ч): I - 0.16, без прогрева; 2 - 0.025, 180/50; 3 - 0.035, 200/6; 4 - 0.005, 210/6.

На рис. 6 показано разложение I при 180 и 170°С. При m/V = 0.1-0.16 г/см³ сначала проявляются, как и при 190°С, побочные процессы, которые заканчиваются через 2–3 сут на глубине разложения менее 0.5%. После этого наблюдается длительный, хорошо выраженный линейный участок, по кото-



Рис. 6. Начальные участки кинетических кривых разложения I при 180 и 170 °С (мелкие кристаллы). Значения температуры (°С), m/V (г/см³) и условия предварительного прогрева (°С/ч): 1 - 180, 0.16, без прогрева; 2 - 180, 0.03, 200/6, 3 - 170, 0.1, без прогрева; 4 - 170, 0.035, 200/6.



Рис. 7. Аррениусовская зависимость константы скорости разложения I в твердом состоянии.

рому можно определить скорость начальной, не осложненной катализом стадии твердофазной реакции. После предварительного прогрева при 200 °С (при меньших значениях m/V) примесные реакции исчезают, а скорости на линейных участках воспроизводятся. По данным рис. 5 и 6 время выделения 1 см³/г газовых продуктов при 190, 180 и 170 °С в среднем равно соответственно 625, 2150 и 4750 мин. Константы скорости $k_{\rm TB}$ для этих темпе-

ратур, вычисленные в предположении, что для начальной стадии конечное газовыделение $V_{\Gamma\infty} = 150 \text{ см}^3/\Gamma$, т.е. f = 1, соответственно равны $1.8 \cdot 10^{-7}$, $5.1 \cdot 10^{-8}$ и $2.3 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹. Эти данные наряду со значениями $k_{\text{тв}}$, полученными при температурах 200–220°С (рис. 2), использованы для построения аррениусовской зависимости (рис. 7). Активационные параметры начальной стадии твердофазного разложения $E_a = (161 \pm 1.8) \text{ кДж/моль, lg}(A, \text{ c}^{-1}) = 11.3 \pm 0.9$. Значения lg $k_{\text{тв}}$, найденные при высоких и низких температурах, лежат на одной прямой, что подтверждает правильность выбранных способов их определения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТОВ

Результаты проведенных исследований в сочетании с механизмом распада I, рассмотренным в работе [1], позволяют составить представление о том, как происходит разложение этого соединения в твердой фазе. Отметим, что при температурах, которые используются для изучения распада I, реакцию в твердой фазе можно наблюдать только "под пленкой", т.е. после завершения быстрых побочных процессов сублимации и разложения паров, в результате которых кристаллы соединения I покрываются пленкой, препятствующей сублимации.

Согласно [1], первым актом разложения І является изомеризация в ациформу, которая быстро разлагается на HNO₃ и нитрилоксид RC≡N⁺-O⁻, где R=HN=C(NH₂)-. Нитрилоксид изомеризуется в изоцианат RN=C=O, и оба соединения остаются в твердой фазе как конденсированные продукты распада. В газовую фазу выходят только пары́ HNO₃. Разложение паров HNO₃ протекает гетерогенно по бимолекулярной реакции (1), скорость которой сильно зависит от давления паров HNO₃ и температуры. Поэтому на малых степенях превращения I, когда HNO₃ будет единственным газообразным продуктом, возможно вычисление *k*_{тв} по скорости процесса в предположении, что f = 1. В опытах при пониженных температурах эта возможность реализована. По мере разложения HNO₃ начнется процесс окисления твердых соединений посредством NO₂, и в продуктах появляются легкие газы. Стехиометрический коэффициент f возрастает до трех. Изменение f зависит главным образом от скорости разложения HNO₃. При повышенных температурах оно происходит на малых глубинах разложения, т.е. уже за время прогрева.

С NO_2 реагируют только продукты распада, которые содержат легко окисляющиеся группы R. Само же соединение I посредством NO_2 не окисляется. Этот вывод следует из того, что на начальных участках кинетических кривых скорость от m/V не зависит (рис. 4).

Для разложения I характерно наличие на кинетических кривых линейных участков, свидетельствующих о постоянной скорости реакции. Особенно хорошо это видно на кривых тепловыделения (рис. 4). Постоянство общей скорости разложения означает рост удельной скорости. Разложение твердого соединения I не сопровождается появлением жидкой фазы, отсутствуют также автокатализ твердыми продуктами и прямое взаимодействие I с NO₂. Поэтому единственной причиной ускорения можно считать обычный для твердых веществ топохимический процесс, действующий по механизму размножения дислокаций.

Особенность твердофазного разложения I заключается в том, что спокойное течение реакции на линейных участках внезапно сменяется очень сильным ускорением. За короткое время скорость увеличивается в десятки раз, после чего реакция быстро заканчивается. Линейные участки кинетических кривых часто встречаются при изучении топохимических реакций разложения. Во многих случаях после этих линейных участков наблюдается значительное ускорение, но максимум скорости обычно приходится примерно на середину процесса. Сдвиг максимальной скорости к концу реакции в процессах, идущих без образования жидкой фазы, наблюдается только для соединения I. Возможно, что в основе этого явления лежит та же причина, из-за которой в реакциях типа "твердое → твердое + газ" (к числу которых принадлежит и разложение I) продукты всегда образуются в высокодисперсном состоянии. Сама эта причина, несмотря на широкое распространение и даже использование таких реакций для промышленного получения высокодисперсных материалов [9], обычно не обсуждается. Возможно, она связана с одной из основных закономерностей разложения твердых веществ, которая впервые была сформулирована в работе [10]. Эта закономерность заключается в том, что в реальном кристалле реакции идут в основном на поверхности микроблоков (внутренней поверхности кристалла). По мере выгорания с поверхности объем микроблоков уменьшается, связь между ними ослабевает, и после достижения некоторой критической глубины разложения $\eta_{\kappa p}$ кристалл рассыпается на отдельные микроблоки, хотя реакция в них может быть еще незаконченной.

Само по себе превращение внутренней поверхности во внешнюю не приводит к существенному изменению скорости распада вещества. Однако в случае соединения I появление свежей поверхности сопровождается возобновлением таких специфических для этого вещества процессов, как сублимация, газофазный распад, разогрев, связанный с конденсацией продуктов и стимулирующий сублимацию и газофазный распад. Так, во время твердофазного разложения I из-за разрушения защитной пленки возобновляются процессы, характерные для первой, побочной стадии разложения.

Как уже отмечалось, после начала ускорения скорость растет очень быстро. За короткий промежуток времени достигается максимальное значение скорости, после чего реакция быстро заканчивается. Ввиду гетерогенного характера реакции окисления разрушению подвергаются прежде всего поверхностные и приповерхностные слои кристалла. Чем больше m/V, тем тоньше разрушенный слой и тем меньше степень превращения вещества, при которой начинается ускорение.

В принципе, при низких температурах из-за уменьшения упругости паров соединения I конкуренция газофазной реакции с разложением твердого вещества должна исчезнуть. Но при повышенных температурах она может проявляться не только в виде первичного побочного процесса, но и как причина ускорения на глубоких стадиях распада кристаллов, покрытых защитной пленкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При разложении FOX-7 проявляются закономерности, характерные для реакций "твердое \rightarrow \rightarrow твердое + газ", идущих без автокатализа конденсированными или газообразными продуктами. Реакция идет с ускорением, связанным с размножением дислокаций на частицах новой фазы. Кинетические параметры для начальной стадии разложения равны: $E_a = 161 \text{ кДж/моль}, A = 10^{11.3} \text{ c}^{-1}$. Судя по этим параметрам, FOX-7 и гексоген близки по термической стабильности. На глубоких стадиях реакции кристаллы разрушаются, возобновляются процессы сублимации и разложения вещества в паровой фазе, скорость разложения сильно увеличивается.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 "Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения" (регистрационный номер АААА-А19-119100800130-0) при финансовой поддержке программой Президиума РАН "Перспективные физико-химические технологии специального назначения".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. //* Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6.
- Энергетические конденсированные системы. Кр. энцикл. словарь / Под ред. Жукова Б.П. М.: "Янус-К", 1999.

23

- 3. *Максимов. Ю.Я.* // Теория взрывчатых веществ. Сб. статей / Под ред. Андреева К.К. М.: Высш. шк., 1967. С. 73.
- 4. *Чарский В.В., Дубихин В.В., Назин Г.М. //* Хим. физика. 2004. Т. 23. № 10. С. 38.
- 5. Чуканов Н.В., Чапышев С.В., Неделько В.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 19; https://doi.org/10.7868/S0207401X18020036
- 6. *Неделько В.В., Чуканов Н.В. Корсунский Б.Л. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 36; https://doi.org/10.1134/S0207401X18110092
- Wang Y.L., Zhao F.Q., Ji Y.P. et al. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2012. V. 98. P. 231; https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.014
- Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б. и др. // Тр. 4-й Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
- Мурашкевич А.Н. Химическая технология материалов и изделий электронной техники. Минск: БГТУ, 2013.
- Химия твердого состояния / Под ред. Гарнера В.Е. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.414.1 : 547.414.2 : 547.781.1 : 547.796.1

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИН *N*-ОКСИДОВ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

© 2021 г. И. Н. Зюзин¹, И. Ю. Гудкова¹, Д. Б. Лемперт^{1*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

**E-mail: lempert@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 13.04.2020; после доработки 12.05.2020; принята в печать 20.05.2020

Рассмотрены энергетические возможности пяти реально существующих высокоэнтальпийных производных 1,2,4,5-тетразин *N*-оксидов в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ), не содержащих металлического горючего. Изучены различные пути снижения температуры горения СТРТ до допустимой величины, если это необходимо.

Ключевые слова: 1,2,4,5-тетразин *N*-оксиды, *s*-тетразин *N*-оксиды, 6-аминотетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразин 2,5-диоксид, 3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразин 1,4-диоксид, 6-амино-3-нитро[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин 7-оксид, смесевое твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X2107013X

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы — изучение возможности применения некоторых производных 1,2,4,5тетразин *N*-оксидов (I-V[1-6], рис. 1) в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). Все пять соединений реально синтезированы, их строение доказано разными методами, в том числе рентгеноструктурным анализом.

1,2,4,5-Тетразин *N*-оксиды (*s*-тетразин *N*-оксиды) — относительно малоизученный подкласс энергоемких гетероциклов [1–13], первые представители которого описаны в 1993 году [3]. За последние 5–6 лет интенсивность работ в этом направле-



Рис. 1. Структурные формулы соединений I–V: I – 6-аминотетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразин 2,5-диоксид ([1]); II – 3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразин 1,4-диоксид ([1]); III – 6-аминотетразоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразин 5-оксид ([2]); IV – 3-амино-6-нитро-1,2,4,5-тетразин 1,5-диоксид ([3–5]); V – 6-амино-3-нитро[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин 7-оксид ([6]).

нии резко возросла: за этот период вышло восемь статей, в том числе четыре — в 2019 г.

Главный интерес к *s*-тетразин *N*-оксидам связан с перспективой их использования в качестве взрывчатых веществ (**BB**). Этому способствует пониженная доля углерода и водорода за счет высокой доли азота и кислорода, высокие энтальпии образования и более высокие по сравнению с *s*-тетразинами показатели α (коэффициента обеспечения молекулы кислородом). Как потенциальные компоненты СТРТ *s*-тетразин *N*-оксиди ранее не рассматривались.

Очевидный выигрыш в элементном составе при окислении *s*-тетразинов до моно- и ди-*N*-оксидов сопровождается дополнительным и совершенно неожиданным бонусом – снижением чувствительности их азидных производных (или таутомерных им бициклических тетразоло[1,5-*b*] [1,2,4,5]тетразинов) к механическим воздействиям. Так, окисление 3-амино-6-азидо-1,2,4,5-тетразина (**VI-a**), который в кристалле существует в бициклической форме **VI-b**, до соединения **III** (реакция 1) приводит к резкому снижению чувствительности к удару (IS) с 1.5 до 10 Дж [2].



Более глубокое окисление соединения III мощным окислителем HOF идет уже по тетразольному циклу с образованием соединения I (последняя стадия реакции 1), чувствительность к удару которого (IS = $6 \ Дж$ [1]) хотя и возросла по сравнению с соединением III (IS = $10 \ Дж$ [1]), но по сравнению с соединением VI снизилась в четыре раза. Любопытно, что окисление по тетразольному циклу "закрывает" для соединения I возможность обратной азидо-тетразольной таутомерии, примером которой могут служить взаимопревращения таутомеров VI-а и VI-b (реакция 1).

Аналогичное снижение чувствительности к удару наблюдалось при окислении экстремально чувствительного к удару, трению и электростатической искре [14] 3,6-диазидо-1,2,4,5-тетразина (VII) (IS < 1 Дж [1]) до соединения II (IS = 1.5 Дж [1]) (реакция 2). Молекулы II и VII в кристаллах имеют азидную форму [1, 13].



Для полноты картины к соединениям **I**–III добавили соединения **IV** [3–5] и **V** [6]. Соединение **IV** отличается повышенным значением α (0.8), поскольку в его молекуле есть нитрогруппа и окислены не один, а два атома азота в цикле. Впервые соединение **IV** синтезировали с выходом 7% в 1993 году окислением 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразина (**VIII**) трифторнадуксусной кислотой [3]. Позднее выход удалось повысить до 50%, взяв в качестве исходного соединения 3-амино-6-нитро-1,2,4,5-тетразин (**IX**) (реакция 3) [5].



При использовании более сильного реагента (HOF) для окисления соединения VIII была получена смесь соединения IV с его структурным изомером — 3-амино-6-нитро-1,2,4,5-тетразин 1,4-диок-

сидом (**X**) (70 : 30), а окисление другого исходного соединения - 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин 1-оксида (**XI**) дало равное соотношение изомеров **IV** и **X** [4] (реакция 4).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

ЗЮЗИН и др.

			,																
Соелинение	Брутто-	$\Delta H_f^{\circ a}$		ρ ⁶ ,	N ^B %	$\alpha_{\rm L}$	Р ^д ,	<i>D</i> ^e ,	IS ^ж ,	FS ³ ,	T ^{μ} °C								
	формула	кДж/моль	кДж/кг	г/см ³	1,,,,,		ГПа	м/с	Дж	Н	I _{dec} , C								
Ι	$C_2H_2N_8O_2$	576.0	3388.2	1.93	65.88	0.40	41.3	9.60	6	109	150 175 ^к (213) ^к								
II	C ₂ N ₁₀ O ₂	967.3	4935.2	1.90	71.43	0.50	45.78	10.03	1.5	10	140 (167) ^к								
III	$C_2H_2N_8O$	631.4	4100.0	1.87	72.73	0.20	36.4	9.33	10	60	185								
IV	$C_2H_2N_6O_4$	225.7	1297.1	1.92	48.28	0.80	39.4	9.32	3	10	110								
V	$C_3H_2N_8O_3$	744	3757.6	1.86	56.6	0.43	39.1	9.38	25	240	220								
Х	$C_2H_2N_6O_4$	225.7 ^л	1297.1 ^л	1.972	48.28	0.80	—	_	_	—	168 [™]								

Таблица 1. Свойства соединений І-V и Х

^а Стандартная энтальпия образования (расчетная);

⁶ плотность (экспериментальная);

^в процентное содержание азота в соединении;

^г коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения $C_x H_y N_z O_w \alpha = 2w/(4x + y));$

^д давление детонации (расчетное);

^е скорость детонации (расчетная);

^ж чувствительность к удару (экспериментальная);

³ чувствительность к трению (экспериментальная);

^и температура разложения;

^к температура начала интенсвного разложения оценена нами из кривых ДСК, в скобках температура в максимуме тепловыделения [1, Sup. Inf.];

^л ΔH_f° соединения **X** приняли равной ΔH_f° соединения **IV** [5];

^м температура плавления с разложением (°С/мин).



Авторам работы [4] удалось выделить минорный изомер Х с помощью колоночной хроматографии (выходы не приведены) и даже определить его структуру. Плотность соединения Х оказалась более высокой по сравнению с соединением IV (1.972 и 1.919 г/см³ соответственно). Судя по довольно высокой температуре плавления с разложением (168° С при скорости нагрева 2° С/мин [4]), соединение Х и по термической стойкости превосходит соединение IV (температура разложения составила 110°С по данным ДСК [3, 5]). Вероятно, из-за низкого выхода и малого количества выделенного соединения Х не удалось определить его чувствительность к механическим воздействиям. В литературе нет даже расчетной энтальпии ΔH_f° соединения Х, нет и расчетных параметров детонации. В настоящей работе для расчетов энергетики составов СТРТ с соединением **X** его ΔH_f° была принята нами равной ΔH_f° соединения **IV** [5]. В наших ближайших планах стоит задача рассчитать ΔH_f° этого ис-

ключительно интересного соединения современными квантовохимическими методами в одинаковом базисе с изомером **IV** и некоторыми другими сходными структурами для корректного сравнения эффективности *s*-тетразин *N*-оксидов как потенциальных компонентов CTPT.

Соединение V похоже на соединение I, формально молекула V получается при замене группировки N \rightarrow O в азольном цикле молекулы I на C–NO₂. Расчетная энтальпия ΔH_f° соединений V (744 кДж/моль [6]) вызывает у нас некоторые сомнения (кажется завышенной), поскольку она существенно более высокая, чем у соединения I (576 кДж/моль [1]), а тетразолы — более высокоэнтальпийные гетероциклы, чем триазолы. Возможно, это связано с разными методами расчета в работах [1] и [6]. Тем не менее для термодинамических расчетов мы использовали эти литературные данные по ΔH_f° [1, 6] (табл. 1), но в дальнейшем мы планируем заново вычислить ΔH_f° соединений I и

V вместе с соединениями IV и X в одинаковом базисе и более корректно сравнить эти четыре потенциальных компонента СТРТ.

Свойства соединений I–V и X представлены в табл. 1.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для компоновки составов СТРТ брали одно из двух типовых связующих: углеводородное связующее (УС, $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^{\circ} = -393$ кДж/кг; плотность $\rho = 0.92$ г/см³ [15]) и активное связующее (АС, $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; $\Delta H_f^{\circ} = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³ [15]).

Изучали энергетические характеристики не только бинарных композиций СТРТ (связующее и одно из исследуемых соединений I–V), но и более сложные составы, содержащие дополнительно окислитель – перхлорат аммония (ПХА, NH₄ClO₄; $\Delta H_f^{\circ} = -2495 \text{ кДж/кг}; \rho = 1.95 \text{ г/см}^3; \alpha = 2.25)$ или октоген (HMX, $\Delta H_f^{\circ} = 295 \text{ кДж/кг}; \rho = 1.9 \text{ г/см}^3; \alpha = 0.67$). Рассматривали и возможность повышения энергетики композиции за счет применения смесевого связующего "AC + УС" при различных соотношениях AC : УС.

В качестве эталонных составов сравнения были выбраны бинарные СТРТ на основе окислителей ПХА и АДНА (аммониевая соль динитразовой кислоты (NH₄N₃O₄ АДНА, $\Delta H_f^\circ = -1129$ кДж/кг; $\rho = 1.82$ г/см³; $\alpha = 2.0$ [16]). Следует отметить, что из-за качественной разницы в значениях α (2.00 против 0.667) в случае АДНА наиболее энергоемкие рецептуры обеспечиваются с УС, тогда как в случае октогена – с АС [17].

Расчеты величин удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [18]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному в работах [19–22]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их использовании в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые величины эффективных импульсов $I_{ef}(n)$ на разных ступенях ракетных систем (n – номер ступени) [23].

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9),$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8),$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7).$$

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях трехступенчатых ракетных систем.

Для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик СТРТ и реологических свойств неотвержденной топливной массы составы должны содержать достаточное количество полимерного связующего, обычно это достигается при объемном содержании связующего не ниже 18-19 об.%. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы СТРТ имеют примерно одинаковую объемную долю связующего 18.0 ± 0.1 об.%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Бинарные рецептуры: "исследуемое соединение + связующее (АС или УС)"

Соединения I-III и V имеют невысокие значения коэффициентов обеспечения молекулы кислородом (α от 0.2 до 0.5), поэтому лучше компонуются с АС. Соединение IV и его изомер Х $(\alpha = 0.8)$ можно компоновать как с AC, так и с УС [24]. Поскольку в работе [17] было показано, что при росте ΔH_f° окислителя преимущество УС над АС проявляется все в большей степени, соединение II с очень высокой энтальпией образования (ΔH_f° = = 4935 кДж/кг) также можно попробовать в композиции и с УС. Не исключено, что возможен и некоторый оптимум в композициях со связующим, представляющим смесь АС с УС за счет большего содержания водорода в УС, чем в АС [24]. Расчетные характеристики бинарных композиций представлены в табл. 2. Там же для сравнения приведены параметры бинарных составов -"октоген (HMX) + AC" и "АДНА + УС".

В табл. 2 можно видеть, что в бинарных составах с АС соединения II и V по величинам удельных импульсов I_{sp} весьма существенно превосходят октоген (на 19.1 и 10.9 с соответственно), по величине эффективного импульса I_{ef} (3) превосходство примерно такое же: на 19.5 и 10.4 с соответственно. Соединения IV и X с АС немного лучше октогена: по I_{sp} – оба на 0.8 с, а по I_{ef} (3) – на 1.5 и 2.6 с соответственно. У соединений IV и Xодинаковые элементные составы (структурные изомеры) и ΔH_f° (по нашему допущению), но соединение Х имеет более высокую плотность (1.972 г/см³) по сравнению с соединением IV (1.919 г/см³). Превосходство соединения **X** по I_{ef} (3) над соединением IV (1.1 с) демонстрирует влияние плотности основного компонента на баллистическую эффективность составов СТРТ, даже для третьей ступени ракеты. На первой и второй ступенях это преимущество было бы еще выше. Соединения I и III с AC (не говоря уже о VC) не показали хорошего результата, что объясняется

Окислитель		(Связующее		a = /a. 3	ТК	I c	I(3) c	
N⁰	%	тип	мас.%	об.%	р, г/см ²	<i>I_c</i> , K	I_{sp}, C	1 ef (3), C	
Ι	85.5	AC	14.5	18.0	1.851	3271	248.7	252.6	
II	85.3	AC	14.7	18.0	1.826	4047	270.2	273.4	
II	74.75	AC	25.25	30.1	1.777	3800	265.6	267.5	
II	70.9	AC	29.1	34.4	1.759	3729	264.0	265.5	
II	69.3	AC	30.7	36.1	1.752	3700	263.4	264.7	
III	85.1	AC	14.9	18.0	1.802	2958	240.8	243.3	
IV	85.45	AC	14.55	18.0	1.843	3413	251.9	255.4	
V	85.05	AC	14.95	18.0	1.793	3570	262.0	264.3	
X	85.75	AC	14.25	18.0	1.885	3413	251.9	256.5	
HMX	85.2	AC	14.8	18.0	1.811	3177	251.1	253.9	
II	90.4	УС	9.6	18.0	1.724	3398	252.4	253.0	
IV	90.5	УС	9.5	18.0	1.740	2821	233.8	234.8	
II	87.28	AC + YC 2.42 : 1	12.72	18.0	1.785	3800	263.1	265.2	
II	87.95	AC + YC 1.39 : 1	12.05	18.0	1.771	3700	260.4	262.2	
АДНА	90.0	УС	10	18.0	1.658	3119	250.9	249.8	

Таблица 2. Энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединений I–V, X с активным связующим (AC), на основе соединений II и IV с углеводородным связующим (УС) и композиций на основе соединения II с AC + УС при объемном содержании связующего около 18 об.% (и более 18 об.% для соединения II)

более низкими значениями коэффициента α (0.4 и 0.2 соответственно). Стоит отметить, что соединения с низким коэффициентом α (ниже 0.5) применять как самостоятельные окислители нецелесообразно, и даже в бинарных составах с AC они требуют введения дополнительного окислителя, например, ПХА [25].

Соединение II в композиции с УС превосходит состав "АДНА + УС" по величинам I_{sp} и $I_{ef}(3)$ на 1.5 и 0.5 с соответственно, хотя величина α у соединения II существенно ниже, чем у АДНА (0.5 против 2). Это результат чрезвычайно высокой разницы между энтальпиями образования соединений II и АДНА. Но бинарный состав "II + УС" все же существенно (на ~20 с) проигрывает составу "II + АС", т.е. даже настолько высокая ΔH_f° (4935 кДж/кг) не позволяет компоненту с $\alpha = 0.5$ стать более эффективным с УС, чем с АС. Составы "II + АС" с максимальными величинами I_{sp} и $I_{ef}(3)$ при содержании АС примерно 18 об.% имеют недопустимо высокую T_c (~4050 K).

Компоновка соединения **IV** с УС хороших результатов не дала, чего и следовало ожидать от компонента с $\alpha = 0.8$ и величиной ΔH_f° на уровне 1300 кДж/кг. Таким образом, в бинарных составах лучший результат демонстрирует соединение **II** в паре с AC, что неудивительно для соединения с величиной ΔH_f° около 5000 кДж/кг.

2. Композиции СТРТ на основе соединения II и возможные пути снижения температуры в камере сгорания (T_c) до технологически допустимых значений (3700–3800 K)

Отдельно следует остановиться на соединении II и композициях на его основе. Как уже отмечалось выше, бинарный состав "II + AC" при 18 об.% связующего показал очень высокие энергетические показатели, однако, температура в камере сгорания при этом достигла недопустимо высокого значения (4047 К, табл. 2). Следовательно, необходимо снизить T_c , доведя ее до технологически допустимых значений (3700–3800 К), поскольку практически невозможно найти конструкционные материалы для изготовления камеры сгорания и реактивного сопла при $T_c > 3800$ К. Снизить T_c можно разными способами.

Во-первых, в бинарной композиции "II + AC" можно повысить содержание AC сверх необходимых 18% по объему за счет снижения доли соединения II (способ A), но при этом со снижением T_c (табл. 3) до приемлемых величин (3700–3800 K)

II, %	AC		(3	ТК	Lc	$I_{(2)}$
	мас.%	об.%	ρ , r/cm ²	<i>I_c</i> , K	I_{sp}, C	$I_{ef}(3), C$
85.3	14.7	18.0	1.826	4047	270.2	273.4
84	16	19.5	1.820	4010	269.6	272.6
83	17	20.7	1.815	3983	269.2	272.0
82	18	21.9	1.810	3958	268.7	271.5
80	20	24.2	1.803	3910	267.9	270.4
75	25	29.8	1.778	3805	265.7	267.7
74.8	25.2	30.1	1.777	3801	265.7	267.6
74.75	25.25	30.1	1.777	3800	265.6	267.5
74.5	25.5	30.4	1.775	3780	265.5	267.4
70.9	29.1	34.4	1.759	3729	264.0	265.5
70	30	35.3	1.755	3713	263.6	265.0
69.3	30.7	36.1	1.752	3700	263.4	264.7

Таблица 3. Энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединения II с активным связующим (АС) при снижении *T_c* путем увеличения доли АС

Примечание: жирным шрифтом выделены составы с максимальными значениями целевых параметров I_{sp} и $I_{ef}(3)$ при ограничении T_c не выше 3700 или 3800 К.

снижаются и значения целевых параметров I_{sp} и I_{ef} (3). И все же при этом значения импульсов I_{sp} и *I*_{ef}(3) остаются очень высокими (263.4–265.6 с для I_{sp} и 264.7—267.5 с для $I_{ef}(3)$). Чтобы снизить T_c до предельно допустимой величины 3800 К, следует повысить массовую долю АС до 25.25% ("74.75% II + 25.25% AC"), что соответствует объемной доле связующего в 30.1 об.%, а значения I_{sp} и I_{ef} (3) снизятся до 265.6 и 267.5 с соответственно. Чтобы еще сильнее снизить T_c и довести ее до 3700 K, массовую долю АС нужно повысить до 30.7%. У композиции "69.3% II + 30.7% AC" значения импульсов *I*_{sp} и *I*_{ef} (3) составят уже 263.4 и 264.7 с, а объемная доля связующего еще сильнее превысит минимально допустимую величину 18% и достигнет 36.1 об.% (табл. 3), что положительно должно сказаться на улучшении реологических параметров неотвержденной топливной массы.

Во-вторых, в паре с соединением II можно применить смешанное связующее "AC + VC" при постоянном объемном содержании (18 об.%) (способ Б). Частичная замена AC на VC позволяет снизить T_c до 3800 К при соотношении AC : VC = = 2.4 : 1 ценой снижения значений I_{sp} и I_{ef} (3) до 263.1 и 265.2 с соответственно. Снижение же T_c до 3700 К достигается при еще меньшей массовой доле AC (AC : VC = 1.4 : 1), а значения I_{sp} и I_{ef} (3) снижаются до 260.4 и 262.2 с соответственно. Тем не менее, даже эти величины являются довольно высокими для композиций СТРТ без металла (табл. 4).

В-третьих, можно вводить в композицию дополнительно низкоэнтальпийный окислитель – перхлорат аммония (ПХА) – за счет соединения II, удерживая объемное содержание AC на уровне 18 об.% (способ В). В принципе, можно использовать и добавку окислителя АДНА для снижения T_c , но в работе [26] показано, что добавка ПХА снижает T_c наиболее эффективно. Так, у состава "74.75% II + 14.65% AC + 10.6% ПХА" $T_c = 3800$ K, а это – уже допустимое значение. При этом $I_{sp} = 266.4$ с, а I_{ef} (3) = 269.7 с. Введение же 16.9% ПХА при сохранении 18.0 об.% связующего понижает температуру до 3700 K, еще сильнее снижая значения импульсов I_{sp} и I_{ef} (3) – до 264.0 и 267.3 с соответственно (табл. 5).

Таким образом, сравнивая составы на основе соединения II, приведенные к одинаковым допустимым температурам в камере сгорания тремя вышеописанными способами (А-В), например при $T_c = 3800$ и 3700 К (табл. 6), можно утверждать, что третий способ (разбавление перхлоратом аммония) приводит к наименьшей потере в величинах I_{sp} и $I_{ef}(3)$. Это означает, понизить температуру в камере сгорания до допустимых значений с меньшими энергетическими потерями лучше всего путем разбавления соединения II перхлоратом аммония. Два других способа снижения T_c (увеличение массовой доли АС в бинарной композиции "II + АС" и разбавление АС углеводородным связующим) гораздо менее эффективны. Однако каждый из описанных способов понижения температуры в камере сгорания имеет свои достоинства и недостатки. Способ Б (табл. 6) (разбавление АС углеводородным связующим) проигрывает в энергетике способу В (4.5 с в $I_{ef}(3)$) при снижении T_c до 3800 К), но облегчает работу

II, %	AC, %	УС, %	АС + УС, об.%	ρ, г/см ³	<i>T_c</i> , K	<i>I_{sp}</i> , c	<i>I_{ef}</i> (3), c
85.3	14.8	0	18.0	1.826	4047	270.2	273.4
85.55	14.05	0.5	18.0	1.820	4035	269.7	272.7
85.85	13.3	1	18.0	1.815	4021	269.1	272.0
86.1	12.5	1.5	18.0	1.809	4000	268.4	271.2
86.9	10.1	3	18.0	1.793	3861	264.7	267.0
87.28	9.0	3.72	18.0	1.785	3800	263.1	265.2
87.3	8.95	3.75	18.0	1.785	3798	263.0	265.2
87.4	8.6	4	18.0	1.782	3777	262.5	264.6
87.7	7.8	4.5	18.0	1.777	3740	261.7	263.6
87.75	7.65	4.6	18.0	1.771	3733	261.3	263.2
87.75	7.6	4.65	18.0	1.775	3729	261.2	263.1
87.95	7.05	5	18.0	1.771	3704	260.5	262.3
87.95	7	5.05	18.0	1.771	3700	260.4	262.2
89	4	7	18.0	1.750	3566	256.8	258.1

Таблица 4. Энергетические характеристики композиций СТРТ на основе соединения II со смешанным связующим "AC + УС" при объемном его содержании 18 об.%

Примечание: жирным шрифтом выделены составы с максимальными значениями целевых параметров I_{sp} и $I_{ef}(3)$ при ограничении T_c не выше 3700 или 3800 К.

Таблица 5. Энергетические характеристики композиций СТРТ на основе соединения II с активным связующим (АС) и ПХА при объемном содержании связующего около 18 об.%

					•		
II, %	ПХА, %	АС, мас.%	АС, об.%	ρ, г/см ³	<i>T_c</i> , K	<i>I_{sp}</i> , c	$I_{e\!f}(3), c$
85.3	0	14.7	18.0	1.826	4047	270.2	273.4
84.3	1	14.7	18.0	1.827	4015	269.9	273.0
80.3	5	14.7	18.0	1.828	3909	268.4	271.6
76.35	9	14.65	18.0	1.830	3829	267.0	270.2
75.35	10	14.65	18.0	1.831	3811	266.6	269.9
74.85	10.5	14.65	18.0	1.831	3802	266.4	269.6
74.75	10.6	14.65	18.0	1.831	3800	266.4	269.7
74.35	11	14.65	18.0	1.831	3793	266.2	269.5
73.35	12	14.65	18.0	1.832	3776	265.9	269.2
70.35	15	14.65	18.0	1.833	3729	264.7	268.1
68.45	16.9	14.65	18.0	1.834	3700	264.0	267.3
68.35	17	14.65	18.0	1.834	3699	263.9	267.3
65.35	20	14.65	18.0	1.835	3656	262.7	266.1
60.4	25	14.6	18.0	1.838	3589	260.5	264.0
55.4	30	14.6	18.0	1.840	3524	258.1	261.6

Примечание: жирным шрифтом выделены составы с максимальными значениями целевых параметров I_{sp} и $I_{ef}(3)$ при ограничении T_c не выше 3700 или 3800 К.

с неотвержденным составом и улучшает физикомеханические свойства отвержденного изделия, а в продуктах сгорания нет HCl. То же следует сказать и о способе A (повышение массовой доли AC до 30.1 об.%), но тут проигрыш способу В несколько ниже (около 1 с). Очевидно, с точки зрения энергетики лучшим способом снижения величины T_c является способ B; ему уступает способ A, а способ Б наименее эффективен. Если дело дойдет до реальной разработки таких составов, то выбор нужно будет делать между способами A и B в зависимости от предполагаемого назначения такого топлива.

Способ	<i>T_c</i> , K	<i>I_{sp}</i> , c	$I_{e\!f}(3), c$					
Исходная композиция	4047	270.2	273.4					
Α	3800	265.6	267.5					
	3700	263.4	264.7					
Б	3800	263.1	265.2					
	3700	260.4	262.2					
В	3800	266.4	269.7					
	3700	264.0	267.3					

Таблица 6. Изменения в величинах *I_{sp}* и *I_{ef}* (3) при снижении *T_c* исходной композиции "14.7% AC + 85.3% II"

3. Композиции СТРТ: "исследуемое соединение + AC + ПХА"

Поскольку большинство изучаемых компонентов (I–III, V) имеют низкие величины α , были изучены энергетические характеристики рецептур, содержащих, помимо компонентов I–V и связующего, дополнительно окислитель – перхлорат аммония (ПХА). Ранее было показано, что такой прием может дать положительный результат при достаточно высоких (примерно 700–1400 кДж/кг) величинах ΔH_f° основного компонента (но не столь высоких, как у компонентов I–III, V) и с низкими величинами α (0.2–0.54) [27]. Рецептуры на основе октогена "HMX + ПХА + АС" [27] взяты для сравнения. На рис. 2 и 3 приведены зависимости величин $I_{ef}(3)$ и T_c от содержания соединений I–V или ок-

тогена в составах СТРТ с активным связующим (18 об.%) и перхлоратом аммония (остальное).

Другими словами, рис. 2 и 3 демонстрируют, как влияет на параметры I_{ef} (3) и T_c замена части соединений І-V или октогена на ПХА в составах с АС. Из рис. 2 видно, что для соединений II, IV, V и X введение ПХА неэффективно с точки зрения энергетики. Этому есть объяснение – соединения II и V имеют столь высокие ΔH_f° , что даже при небольших величинах α этих компонентов (0.50 и 0.43) введение низкоэнтальпийного ПХА настолько снижает ΔH_f° всей композиции, что это падение не восполняется экзотермической реакцией окисления компонентов II или V (и AC) перхлоратом аммония. Для соединений II введение ПХА оказалось наиболее эффективным способом снижения недопустимо высокой Т_с (метод В, раздел 2). Состав же "V + АС" охлаждать таким способом (способ В, раздел 2) нет нужды, поскольку его $T_c = 3570$ К и так лежит в разрешен-ном диапазоне, несмотря на высокую величину $I_{sp} = 262$ с. То же самое можно сказать и про бинарные системы "**IV** или **X** + 15 вес.% АС". С учетом достаточно высокой величины α соединений **IV** и **X** (0.8) они почти оптимальны по содержанию кислорода. Кривые для соединения Х на рис. 2 и 3 не приведены, они практически повторяют ход кривых для соединения **IV**, но расположены чуть выше.

У компонента I величины α и ΔH_f° существенно ниже, чем у компонентов II и V, поэтому введение дополнительного окислителя (например,



Рис. 2. Зависимость величины $I_{ef}(3)$ от содержания соединений **I**–**V** или октогена (HMX) в составах СТРТ с активным связующим (18 об.%) и перхлоратом аммония (остальное).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021



Рис. 3. Зависимость температуры в камере сгорания T_c от содержания соединений **I**–**V** или октогена (HMX) в составах СТРТ с активным связующим (18 об.%) и перхлоратом аммония (остальное).

ПХА) в составы с соединением I вполне уместно. Оптимизированный состав "60.55% І + 14.45% АС + 25% ПХА" выигрывает у бинарной композиции "I + AC" 3.3 с по показателю I_{sp} и 3.2 с – по I_{ef} (3). Температура в камере сгорания такой композиции составляет 3355 К. Этот состав по $I_{ef}(3)$ выигрывает у оптимизированного состава "НМХ + + ПХА + АС" совсем немного (255.8 и 255.5 c). У кривой для компонента I на рис. 2 есть особенность — слабая зависимость $I_{ef}(3)$ от содержания компонента I в довольно широком диапазоне 45-65%, (отмечен на рис. 2 вертикальными штриховыми линиями А и В). Эта же особенность есть у октогена (НМХ) (рис. 2), но диапазон слабой зависимости $I_{ef}(3)$ смещен на ~5% в сторону большего содержания компонента. Поэтому ограничение содержания органического высокоэнтальпийного компонента из-за его высокой чувствительности к механическим воздействиям может сделать преимущество компонента I по сравнению с октогеном более существенным. Соединение I и октоген сопоставимы по чувствительности к механическим воздействиям [1]. В частности, при 40%-ном содержании органического компонента состав на основе соединения І превосходит состав с НМХ по $I_{ef}(3)$ на 3 с.

Добавление 41% ПХА в композицию на основе соединения III с AC повышает значения I_{sp} и I_{ef} (3) весьма существенно — на 8.6 и 9.4 с соответственно, что вполне ожидаемо для соединения с $\alpha = 0.2$. Максимальное значение I_{ef} (3) = 252.7 с достигается при содержании компонента III в композиции в количестве 44%, причем около этого оптимума в интервале 40–50% $I_{ef}(3)$ почти не меняется. Как следствие, при 40%-ном ограничении доли органического высокоэнтальпийного компонента соединение III превосходит HMX в составе СТРТ с АС и ПХА по $I_{ef}(3)$ на 3 с, а при 35%-ном ограничении — на 6 с. Соединение III менее чувствительно к механическим воздействиям по сравнению с октогеном [1, 2]. Поэтому его содержание в композиции СТРТ, возможно, и не потребуется ограничивать.

В композициях со всеми изучаемыми компонентами, кроме II, величина T_c не превышает допустимый уровень (3700–3800 K) (рис. 3).

4. Сравнение оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I—V, X между собой и с некоторыми известными составами

Данные оптимизированных составов на основе соединений **I–V**, **X** с добавкой ПХА (или без нее) при объемном содержании АС около 18% и при условии $T_c < 3800$ К представлены в табл. 7. В качестве референтных составов приведены оптимизированные составы "АДНА + УС" и "НМХ + ПХА + + АС", а также составы на базе двух перспективных компонентов – 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2*H*,2'*H*-3,3'-бипиразола (**XII**) [28, 29] и [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6диоксида (ФТДО) [30, 31] с УС (для АДНА, ФТДО и окислителя **XII** углеводородное связующее по сравнению с активным более выгодно).

32

-sp; -ej (0)									
Окислитель		Связующее			ПХА %	2 - 1 3	тк	I c	$L_{1}(3)$ c
N⁰	%	Тип	мас.%	об.%	11/1/1, //	р, г/см	1 _c , K	1 _{sp} , 0	$I_{ef}(3), C$
Ι	60.55	AC	14.45	18.0	25	1.856	3355	252.0	255.8
II	74.75	AC	14.65	18.0	10.6	1.831	3800	266.4	269.7
III	44.35	AC	14.65	18.0	41	1.832	3279	249.4	252.7
IV	85.45	AC	14.55	18.0	0	1.843	3413	251.9	255.4
V	85.05	AC	14.95	18.0	0	1.793	3570	262.0	264.3
Х	85.75	AC	14.25	18.0	0	1.885	3413	251.9	256.5
HMX	65.4	AC	14.6	18.0	20	1.826	3242	252.1	255.5
АДНА	90	УС	10	18.0	0	1.658	3119	250.9	249.8
XII	91	УС	9	18.0	0	1.820	3600	256.6	259.6
ФТДО	90	УС	10	18.3	0	1.669	3770	270.4	269.6

Таблица 7. Энергетические характеристики композиций СТРТ "исследуемое соединение + AC + ПХА" на основе соединений I–V, Х при объемном содержании AC около 18% и содержании ПХА, обеспечивающем максимальные величины I_{cm}, I_{ac}(3) при условии T_c < 3800 К в сравнении с составами на базе октогена (НМХ), АДНА, ФТДО и окислителя XII





Для наглядности данные по величинам I_{ef} (3) из табл. 7 представлены на гистограмме (рис. 4).

Из табл. 7 и рис. 4 видно, что в своих оптимизированных составах компонент II находится на уровне Φ TДО и вместе с компонентом V существенно опережают не только октоген и АДНА, но и окислитель XII, а компонент V существенно уступает Φ TДО. Компоненты I, IV и X находятся на уровне октогена и опережают АДНА, но уступают окислителю XII. Наконец, компонент III



Рис. 4. Максимально достигаемые величины I_{ef} (3) оптимизированных составов "I, II, III или октоген + + связующее (18 об.%) + ПХА" и "IV, V, X, XII, ФТДО или АДНА + связующее (не менее 18 об.%)" при ограничении $T_c < 3800$ К. Связующее для всех наполнителей, кроме АДНА, ФТДО и XII – активное, для АДНА, ФТДО и XII – углеводородное.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

существенно уступает по баллистической эффективности октогену и окислителю **XII**, но несколько опережает АДНА.

До недавнего времени энергетические характеристики составов СТРТ на основе ФТДО оставались рекордными с серьезным отрывом от других, реально синтезированных соединений. Появление соединения II и [1,2,3,4]тетразино[5,6-*e*][1,2,3,4]тетразин 1,3,6,8-тетраоксида (ТТТО) [31, 32] разрушило эту монополию. Следует отметить, что и соединение II, и ФТДО по чувствительности к механическим воздействиям относятся к инициирующим BB и их использование в качестве компонентов СТРТ весьма проблематично.

Преимущество компонентов I, IV и X над октогеном невелико или его вообще нет. Поэтому с учетом сложного синтеза этих соединений перспективы их практического использования тоже вызывают сомнения.

Из всех рассмотренных соединений в качестве компонента СТРТ наиболее перспективным выглядит соединение V, обладающее высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к механическим воздействиям. Однако, как отмечалось во введении, требуется более тщательный расчет величины ΔH_f° этого соединения, а в идеале — экспериментальное измерение этого параметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что некоторые производные 1,2,4,5-тетразин *N*-оксидов могут рассматриваться как перспективные компоненты смесевых тверлых ракетных топлив. Соединение II. благодаря высокому содержанию азота (две азидные группы у s-тетразин ди-N-оксидного цикла в молекуле), высоким значениям стандартной энтальпии образования и плотности при содержании полимерного связующего в составе рецептуры не ниже 18 об.%, может обеспечить довольно высокие величины импульса. Так, даже при ограничении $T_c < 3800$ К для композиций с АС и ПХА могут быть получены величины I_{sp} и $I_{ef}(3)$ 266.4 и 269.7 с соответственно. Способ снижения Т_с до 3800 К композиций с соединением II путем использования смешанного связующего "АС + УС" оказался несколько менее эффективным. Тем не менее, достигнутые величины $I_{sp} = 263.1$ с и $I_{ef}(3) = 265.2$ с существенно опережают по энергетическим характеристикам эталонные составы на основе АДНА и октогена (НМХ).

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках госзадания (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2017. V. 56. № 12. P. 3575; https://doi.org/10.1002/anie.201612496
- Wei H., Zhang J., Shreeve J.M. // Chem. Asian J. 2015. V. 10. № 5. P. 1130; https://doi.org/10.1002/asia.201500086
- Coburn M.D., Hiskey M.A., Lee K.-Y., Ott D.G., Stinecipher M.M. // J. Heterocycl. Chem. 1993. V. 30. № 6. P. 1593; https://doi.org/10.1002/jhet.557030062.3
- 4. Chavez D.E., Hiskey M.A. // J. Energ. Mater. 1999. V. 17. № 4. P. 357;
 - https://doi.org/10.1080/07370659908201796
- Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; https://doi.org/10.1002/chem.201405122
- 6. *Hu L., Yin P., Imler G.H, Parrish D.A. et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 61. P. 8979; https://doi.org/10.1039/C9CC04496E
- Snyder C.J., Wells L.A., Chavez D.E., Imler G.H., Parrish D.A. // Ibid. 2019. V. 55. № 17. P. 2461; https://doi.org/10.1039/C8CC09653H
- Liu Y., Zhao G., Yu Q. et al. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 24. P. 16019; https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b02484
- Wang G., Fu Z., Yin H., Chen F.-X. // Propellants Explos. Pyrotech. 2019. V. 44. № 8. P. 1010; https://doi.org/10.1002/prep.201900014
- 10. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 30. P. 8666; https://doi.org/10.1002/anie.201604115

- 11. Sheremetev A.B., Palysaeva N.V., Struchkova M.I. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. № 6. P. 350; https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.11.017
- 12. *Chavez D.E., Hiskey M.A., Naud D.L.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2004. V. 29. № 4. P. 209; https://doi.org/10.1002/prep.200400050
- Licht H.-H., Ritter H. // J. Energ. Mater. 1994. V. 12. № 4. P. 223; https://doi.org/10.1080/07370659408018652
- Huynh M.H.V., Hiskey M.A., Archuleta J.G., Roemer E.L., Gilardi R. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2004. V. 43. № 42. P. 5658; https://doi.org/10.1002/anie.200460708
- 15. *Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. //* Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
- 16. Лемперт Д.Б., Долганова Г.П., Нечипоренко Г.Н., Стесик Л.Н. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 9. С. 91.
- 17. Шастин А.В., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 44; https://doi.org/10.7868/S0207401X16080100
- Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
- 19. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1070.
- 20. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
- Шастин А.В., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 62.
- 22. Лемперт Д.Б., Дорофеенко Е.М., Шу Ю. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 64.
- Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. Учебное пособие. М.: Изд-во МО, 2009.
- 24. Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 6. С. 78; https://doi.org/10.15372/FGV20180609
- Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29; https://doi.org/10.15372/FGV20190203
- 26. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061
- 27. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; https://doi.org/10.15372/FGV20190310
- Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Shkineva T.K., Lempert D.B., Sheremetev A.B. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 30. P. 14780; https://doi.org/10.1039/C8TA05179H
- 29. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149
- Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227; https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539
- 31. Лемперт Д.Б., Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И. // Омский науч. вестн. Сер. Авиационно-ракетное и энерг. машиностроение. 2018. Т. 2. № 3. С. 58; https://doi.org/10.25206/2588-0373-2018-2-3-58-62
- 32. *Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; https://doi.org/10.1002/anie.201605611

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 577 : 541.124

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,4,6-ТРИС(2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛНИТРАМИНО)-1,3,5-ТРИАЗИНА

© 2021 г. В. В. Захаров^{1*}, Н. В. Чуканов¹, Г. В. Шилов¹, Г. В. Малков¹, Т. С. Ларикова¹, В. В. Неделько¹, А. Г. Корепин¹, Б. Л. Корсунский^{1, 2}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия ²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия *E-mail: vzakh@icp.ac.ru, chukanov@icp.ac.ru Поступила в редакцию 02.07.2020; после доработки 30.09.2020;

принята в печать 20.10.2020

Термические превращения 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (I) изучены в температурном интервале 22–300°С с применением методов дифференциального термического анализа, порошковой рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. При 120°С зафиксировано полиморфное превращение α -I $\rightarrow \beta$ -I, которому предшествует резкое возрастание объема элементарной ячейки и аморфизация I. Полиморфное превращение сопровождается значительным возрастанием скорости термического разложения соединения I. При нормальных условиях фаза β -I стабильна, но обратное полиморфное превращение с образованием дефектной фазы α -I может быть реализовано при давлении 5 кбар.

Ключевые слова: энергоемкие вещества, 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазин, термическое разложение, полиморфные превращения, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X21070128

введение

Нитропроизводные полиазотистых гетероциклических соединений являются потенциальными компонентами новых мощных энергоемких композиций и прекурсорами углерод-нитридных материалов [1–7]. Одним из важнейших требований, предъявляемых к высокоэнергетическим соединениям при их практическом использовании, является требование стабильности. Последняя определяется как химическими факторами (кинетикой термического разложения и гидролиза, химической совместимостью с другими компонентами композиции), так и физическими (летучесть, растворимость в компонентах композиции, полиморфные превращения). Многие полиазотистые энергоемкие соединения проявляют полиморфизм. Ранее нами была изучена кинетика полиморфных преврашений 2.4.6.8.10.12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20) [8-13], 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразоцина (октогена) [14], 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) [15], 2,4-бис(N,N-диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триазина [16], 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (I) [17], а также исследовано влияние полиморфных превращений (ПП) на кинетику термического разложения этих соединений.



В работе [17] показано, что соединение I при нагреве до 122°С претерпевает ПП α -I $\rightarrow \beta$ -I, которому предшествует резкое увеличение объема элементарной ячейки, сопровождающееся растормаживанием фрагментарной подвижности в кристалле α -I. При этом кинетические данные для твердофазного термического разложения β -I, а также α -I в узком температурном интервале ниже точки ПП соответствуют почти той же аррениусовской зависимости, что и для реакции разложения I в расплаве, т.е. тормозящий эффект кристаллической решетки незначителен. В настоящей работе представлены новые данные о природе соединения β -I и влиянии ПП на термическую стабильность I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза І описана в работе [18]. Первоначально термические превращения I изучены в работе [17] в неизотермическом режиме методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos: диапазон температур 25-400°С, продувка аргоном со скоростью 40 мл/мин, скорости нагрева от 1 до 10 К/мин и масса навесок 3.2-7.3 мг. Интегрирование эндо- и экзотермических пиков на кривых ДСК и, тем самым, определение величин тепловых эффектов проводилось с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus® для термического анализа, лицензированного и установленного на синхронном термическом анализаторе.

Для реакции термического разложения степень превращения определялась как по изменению массы конденсированного остатка, так и по тепловыделению. При использовании метода ДСК для определения кинетических параметров основное допущение заключается в предположении о пропорциональности тепловыделения ΔH степени конверсии α :

$$\alpha = \frac{\int_{t_{0}}^{t} (dH/dt) dt}{\int_{t_{0}}^{t_{0}} (dH/dt) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}}$$

Более детальные эксперименты с использованием ДСК в режиме нагрева выполнены для образцов массой 2-4 мг в диапазоне температур от 25 до 150°С со скоростью нагрева от 0.1 до 40 К/мин. В режиме термоциклирования эксперименты проводили для образцов массой 1-2.5 мг по следующей программе: нагрев от 25 до 120-123°С со скоростью 10 К/мин, затем охлаждение до 25°С со скоростью 20 К/мин и повторный нагрев до 170°С со скоростью 10 К/мин. При проведении экспериментов использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 821e (Mettler Toledo), стандартные алюминиевые тигли емкостью 40 мкл (Mettler Toledo, кат. № 00027331), частота фиксации данных – 1 Гц, скорость продувки азотом – 20 мл/мин. Первичную обработку термограмм проводили с помощью программного обеспечения STAR 9.10 (Mettler Toledo).

Образец β-I, использованный для исследований методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии, получен в результате ПП после выдержки его при 120°С в течение 1 ч. Глубина разложения, сопровождавшего ПП, определена с использованием автоматических электронных термовесов АТВ-14М [19].

Исследования поликристаллических образцов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии выполнены с использованием порошкового дифрактометра ARL X'TRA фирмы "Thermo Fisher Scientific" (геометрия съемки – 2θ , Cu(K_{α})-излучение, твердотельный детектор, шаг сканирования – 0.02° , время измерения в точке – 1 с).

ИК-спектры соединения I и твердого продукта его термического разложения получены помощью инфракрасного фурье-спектрометра ALPHA (Bruker Optics). ИК-спектры поглощения образцов, запрессованных под давлением около 5 кбар в таблетки с КВг в качестве трансмиссионной и иммерсионной среды, регистрировали с разрешающей способностью 4 см⁻¹ и количеством сканирований 16.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе наших исследований [17] термические превращения соединения I в неизотермических условиях были изучены в диапазоне температур 30-400°С методами ДСК и ТГ при различных скоростях линейного нагрева и ТГ при скорости нагрева 5 К/мин. На кривых ДСК обнаружены два эндотермических пика, один из которых был вызван твердофазным превращением $\alpha \rightarrow \beta$, а второй – связан с плавлением вещества. Были определены значения теплоты твердофазного превращения, теплот плавления и термического разложения I. Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что полиморфному переходу предшествует резкое увеличение объема элементарной ячейки и растормаживание фрагментарной подвижности в молекуле I.

В настоящей работе изучены кинетика и механизм термических превращений I при различных температурах и влияние этих процессов на термическую стабильность I. На рис. 1 представлены кривые ДСК, полученные при нагреве I со скоростью от 0.1 до 40 К/мин. Как видно из этого рисунка, при скорости нагрева 0.1 К/мин не наблюдается эндотермических пиков, а при увеличении скорости нагрева появляются два эндотермических пика, которые с дальнейшим ее ростом меняют свое положение, форму и интенсивность. Ранее [17] было показано, что первый эндотермический пик вызван твердофазным ПП, а второй связан с плавлением вещества.

Значения эффективных температурных коэффициентов совокупностей процессов, приводящих к наблюдаемым фазовым переходам, оценены


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при различных скоростях нагрева *v* (К/мин): 0.1 (*1*), 1 (*2*), 5 (*3*), 10 (*4*), 20 (*5*) и 40 (*6*). Кривые смещены вдоль оси ординат для наглядности.

методом Киссинджера—Акахира—Суносе (КАС) [20] с использованием значений температур, при которых наблюдаются максимумы скорости тепловыделения (T_{peak}) при различных скоростях нагрева *v* образцов (рис. 2). Эти величины составляют (1020 ± 120) кДж/моль (r = 0.943) для плавления и (740 ± 70) кДж/моль (r = 0.964) для твердофазного ПП. Очевидно, столь высокие значения надо рассматривать как формальные величины, которые характеризуют процессы теплопереноса, а не кинетику фазовых превращений.

Несмотря на то, что кривые зависимостей температур экстремумов эндотермических пиков ПП (1) и плавления (2) от скорости нагрева удовлетворительно спрямляются в полулогарифмических координатах, соответствующих уравнению, полученному методом КАС, при анализе данных, приведенных на рис. 1, заметно, что при скоростях нагрева v = 1 - 20 К/мин после ПП происходит экзотермический "скачок", плавно переходящий в эндотермический пик плавления. Такая форма кривых ДСК является следствием наложения нескольких процессов – эндотермических (ПП и плавления) и экзотермического (начальная фаза термохимической деструкции). Важно отметить, что экзотермический процесс, связанный с термическим разложением, наблюдается только после завершения ПП. Очевидно, это происходит вследствие резкого уменьшения тормозящего эффекта кристаллической решетки из-за снижения плотности и увеличения свободного объема в резульtate ΠΠ α-**I** → β-**I** [17].

Доказательством того, что наблюдается суперпозиция нескольких процессов, является вид кривых зависимостей коэффициентов асимметричности пиков ПП и плавления (соотношения



Рис. 2. Зависимости температур пиков ПП (*1*) и плавления (*2*) от скорости нагрева в полулогарифмических координатах уравнения КАС.

площадей левой S_{left} и правой S_{right} частей каждого из пиков фазовых переходов относительно его экстремума) от скорости нагрева v, приведенные на рис. 3. Асимметричность обоих пиков значительно зависит от скорости нагрева, причем для ПП изменение асимметричности пика происходит скачком при скорости нагрева 10 К/мин. Этот факт может свидетельствовать о критическом явлении – изменении механизма ПП при варьировании скорости нагрева. С подобным явлением мы сталкивались ранее при изучении кинетики ПП в 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитане [13]: в мелких кристаллах и при низких скоростях нагрева механические напряжения успевают релаксировать в процессе ПП, и процесс протекает в квазигомогенном режиме. В крупных кристаллах и при высоких скоростях нагрева механические напряжения, развивающиеся в результате ПП, не успевают релаксировать и запускается механостимулированный процесс ПП в волновом режиме. При повышении скорости нагрева экзотермический пик постепенно сдвигается в сторону больших температур - "сползает" с пика ПП и во все большей мере накладывается на пик процесса плавления, что приводит к снижению наблюдаемого общего теплового эффекта на эндотермической стадии.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, зафиксированное абсолютное значение эндотермического теплового эффекта ПП увеличивается по абсолютной величине от нуля до 64–68 Дж/г по мере увеличения скорости нагрева от 0.1 до 10–20 К/мин, а затем не меняется. Поэтому на основании данных рис. 3 и 4 можно с достаточной уверенностью говорить о том, что тепловой эффект ПП составляет около –66 Дж/г.



Рис. 3. Зависимости коэффициентов асимметричности (S_{left}/S_{right}) пиков ПП (1) и плавления (2) от скорости нагрева в ДСК-эксперименте. Крупным символом показан коэффициент асимметричности, найденный путем экстраполяции к нулевой скорости нагрева. На вставке — пример разделения пиков фазовых переходов на левую и правую части относительно экстремумов (v = 5 К/мин).

При скорости нагрева 0.1 К/мин эндотермический пик плавления не наблюдается (см. рис. 1). Определяемое путем экстраполяции к нулевой скорости нагрева низкое значение теплоты плавления (около –27 Дж/г, рис. 4) объясняется наложением параллельно протекающего процесса



Рис. 4. Зависимости тепловых эффектов ПП (1) и плавления (2) от скорости нагрева в ДСК-эксперименте. Крупными символами показаны значения тепловых эффектов, найденные путем экстраполяции к нулевой скорости нагрева.

термического разложения I, тепловой эффект которого составляет около 2800 Дж/г.

Если тепловой эффект ПП удалось определить методом ДСК из экспериментов с высокой скоростью нагрева, то для определения теплового эффекта плавления была выполнена дополнительная серия опытов: образец нагревался до температуры, близкой к температуре пика ПП (122.6–122.7°С) со скоростью 10 К/мин (кривые 2–5 рис. 5), затем максимально быстро (со скоростью не менее 20 К/мин) охлаждался до температуры 25°С (термограммы не приведены) и/или сразу после этого нагревался со скоростью 10 К/мин до 170°С (кривые 2'-4'рис. 5), или выдерживался при 25°С в течение 48 ч, а затем нагревался (кривая 5 рис. 5).

Судя по всему, во время нагрева образца до температуры 123 °С и последующего охлаждения процесс ПП α -I $\rightarrow \beta$ -I полностью завершается, поэтому на повторной термограмме образца (кривая 4' рис. 5) присутствует только пик плавления, эндотермический эффект которого равен $-56 \ Дж/г$. Обратного ПП β -I $\rightarrow \alpha$ -I при охлаждении образца до комнатной температуры не зафиксировано. В то же время у образца, выдержанного при комнатной температуре в течение 48 ч после прогрева до 123 °С (кривая 5 рис. 5), тепловой эффект плавления заметно (почти на 5%) меньше, чем у исходного образца, что может свидетельствовать о неполном ПП (например, сильной дефектности или присутствии аморфной фазы) во

38

время выдержки при комнатной температуре. Косвенно в пользу этого предположения свидетельствуют данные РФА и ИК-спектроскопии (см. ниже).

Значение коэффициента асимметричности пика плавления, полученное при повторном нагреве в опыте (кривая 4' рис. 5), равно 2.2 и удовлетворительно ложится на кривую зависимости S_{left}/S_{right} от скорости нагрева v, экстраполированную к v = 0 (кривая 2 рис. 3). Значение теплового эффекта плавления, определенное в этом же опыте, равно -56 Дж/г, т.е. по абсолютной величине выше значения -40 Дж/г, найденного путем экстраполяции (рис. 4). Очевидно, как и в случае ПП, последняя величина занижена вследствие вклада теплового эффекта разложения I на небольшую глубину (около 0.57%), сопровождающего плавление.

После выдержки при 95 и 105°С сильно меняется характер кривых ДСК (рис. 6). В первом случае уменьшается площадь под пиками (значения наблюдаемых тепловых эффектов меняются от -58 и -17 до -42 и -14 Дж/г соответственно) и сдвигаются их экстремумы, что, скорее всего, связано с начальной стадией разложения, в результате чего возрастает дефектность кристаллов и появляется примесь конденсированных продуктов реакции. Присутствие последних приводит к снижению температуры, при которой появляется жидкая фаза. Выдержка соединения I при 105°C (т.е. выше точки начала ПП) в течение 1200 мин приводит к его полному разложению вследствие снятия тормозяшего эффекта кристаллической решетки в результате ПП, как это было показано ранее [17].

ПП α -**I** $\rightarrow \beta$ -**I** происходит с разрушением монокристаллов. Поэтому рентгенографическое исследование β-полиморфа I выполнено по порошковым рентгенографическим данным. На рис. 7 приведены порошковые рентгеновские дифрактограммы двух полиморфных модификаций соединения I. Дифрактограмма β-I (кривая 3 на рис. 7) представляет собой суперпозицию диффузного гало, относящегося к аморфной фазе, и серии узких пиков. Этот образец был получен в результате термостатирования α-I при 120°C в течение 1 ч и содержит небольшую примесь продукта термического разложения. Площадь под гало превышает суммарную площадь под узкими пиками. Учитывая незначительную степень разложения (на глубину 4.2%), можно заключить, что аморфная составляющая преимущественно относится к соединению I, а не к продукту его разложения.

Узкие рефлексы на кривой *3* (рис. 7) индицируются в орторомбической элементарной ячейке с параметрами a = 11.345, b = 22.35, c = 20.62 Å, V = 5228.4 Å³, Z = 8 (табл. 1). Плотность β-I, вычисленная с использованием этих параметров,



Рис. 5. Кривые ДСК и тепловые эффекты процессов ПП α -**I** $\rightarrow \beta$ -**I** и плавления при скорости нагрева 10 К/мин: *I*-*4*, *5* – первый нагрев, *2*'-*4*', *5*' – повторный нагрев (*2*'-*4*' – непосредственно после первого нагрева, *5*' – через 48 ч выдержки образца при 25°С). Температура начала охлаждения при термоциклировании: 120 (*2*), 122 (*3*), 123°С (*4*, *5*). Кривые смещены вдоль оси ординат для наглядности.



Рис. 6. Кривые ДСК, полученные при скорости нагрева 10 К/мин для образцов **I:** исходного (1), после выдержки при 95°С в течение 1000 мин (2) и после выдержки при 105°С в течение 1200 мин (3).

равна $d_{\text{выч}} = 1.907 \text{ г/см}^3$. Плотность исходной α -модификации I при -173° C (с монокристальными параметрами орторомбической ячейки a = 10.9977, b = 12.1104, c = 18.9442 Å, V = 2523.11 Å³, Z = 4 [17]) равна 1.975 г/см³ и падает до ~1.90 г/см³ вблизи точки ПП.

β-Модификация I кинетически довольно стабильна при нормальных условиях: повторная съемка порошковой рентгенограммы спустя 17 дней после



Рис. 7. Порошковые рентгеновские дифрактограммы исходного α-**I** при комнатной температуре (1), α-**I** при 388 К (2) и β-**I** при комнатной температуре (3).



Рис. 8. ИК-спектры исходного соединения I (1), продукта $\Pi\Pi\beta$ -I $\rightarrow \alpha$ -I при давлении 5 кбар (2) и твердого продукта термического разложения I (3).

ПП α-I \rightarrow β-I не выявила существенных изменений. В то же время, как показывают данные ИК-спектроскопии (рис. 8), обратный переход β-I \rightarrow α-I может быть реализован в течение 1 мин при давлении 5 кбар. ИК-спектр продукта обратного ПП (кривая 2 на рис. 8) близок к спектру исходного α -I, но отличается от последнего худшей разрешенностью полос поглощения, что говорит о его структурной неупорядоченности. Кроме того, ИК-спектр продукта ПП β -I $\rightarrow \alpha$ -I характеризуется повышенным рассеянием в области высоких частот, что типично для тех случаев, когда прессование с ис-

Ι, %	$d_{_{ m H3M}},{ m \AA}$	$d_{\scriptscriptstyle m BbIY}, { m \AA}$	hkl
37	9.99	9.94	101
4	9.32	9.36	012
6	8.12	7.96	120
5	5.96	5.96	131
100	5.67	5.67	200
75	5.34	5.33	132
69	5.16	5.155	004
27	4.86	4.87, 4.85	141, 212
29	4.55	4.54	222
11	4.37	4.37	203, 051
4	4.18	4.16	150
69	4.12	4.12	005
4	3.87	3.88, 3.87	105, 025
3	3.85	3.86	152
11	3.39	3.40, 3.38	231, 054
22	3.21	3.20	225
19	3.06	3.07, 3.05	170, 304
36	2.96	2.95	007
20	2.95	2.95	172
7	2.86	2.86	245, 351
21	2.77	2.77	081, 315
10	2.67	2.67	255
28	2.66	2.66	353

Таблица 1. Порошковые рентгенографические данные для В-модификации I

Примечание. Курсивом выделены рефлексы, предположительно относящиеся к примеси продукта разложения І.

пользованием KBr в качестве трансмиссионной среды сопровождается изменением объема (например, в результате ПП или дегидратации).

В ИК-спектре твердого продукта термического разложения I (кривая *3* на рис. 8) присутствуют полосы аминогрупп (в диапазоне $2800-3300 \text{ см}^{-1}$) и карбонильных групп (интенсивный пик при 1716 см⁻¹ с плечом при 1760 см⁻¹). В частности, полоса при 2819 см⁻¹ относится к N–H-связям, имеющим слабокислотную природу. Полосы в диапазонах 1200–1500 и 1500–1650 см⁻¹ обусловлены соответственно колебаниями сопряженных и двойных связей, образуемых атомами углерода и азота. Полосы нитрогрупп в ИК-спектре твердого продукта термического разложения I отсутствуют. Плечо при 3530 см⁻¹ относится к валентным колебаниям OH-групп или адсорбированных молекул воды.

Имеющихся данных, конечно, недостаточно для трактовки механизма термического разложения соединения I. Молекула этого вещества содержит две эксплозофорные группы – нитраминную и тринитроэтильную. Хорошо известно, что

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

реакционная способность тринитроэтильной группы значительно выше, чем нитраминной. Поэтому с учетом состава образующихся газообразных продуктов с уверенностью можно утверждать, что лимитирующей стадией процесса является гомолитический разрыв связи С–NO₂ тринитроэтильной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При температурах 22–300°С изучены термические превращения 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина. При 120°С зафиксировано и подробно исследовано полиморфное превращение α -I \rightarrow β -I, которому предшествует резкое возрастание объема элементарной ячейки и аморфизация I. ПП сопровождается значительным возрастанием скорости термического разложения соединения I. При нормальных условиях фаза β -I стабильна, но обратное ПП с образованием дефектной фазы α -I может быть реализовано при давлении 5 кбар. Термическое разложение I лимитируется разрывом связи C–NO₂ тринитроэтильной группы. Работа выполнена в рамках госзадания: регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А17-117040610346-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Чуканов Н.В., Чапышев С.В., Неделько В.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 19.
- 2. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3; https://doi.org/10.1134/S0207401X19020146
- Dharavath S., Zhang J., Imler G.H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 4785; https://doi.org/10.1039/C7TA00730B
- 4. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061
- 5. *Haiges R., Christe K.O.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 12. P. 7249.
- Wang Y., Qi C., Song J.-W. et al. // J. Mol. Model. 2013. V. 19. P. 1079.
- Неделько В.В., Шастин А.В., Захаров В.В. и др. // Матер. VII Всерос. конф. "Энергетические конденсированные системы". Черноголовка: ИПХФ РАН, 2014. С. 31.
- Чуканов Н.В., Дубихин В.В., Раевский А.В. и др. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 2. С. 350.
- 9. Чуканов Н.В., Дубовицкий В.А., Захаров В.В. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 99.
- 10. Chukanov N.V., Golovina N.I., Nedelko V.V. et al. // Proc. 32nd Intern. Ann. Conf. of ICT Karlsruhe:

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, 2001. P. 101/1.

- Chukanov N.V., Raevskii A.V., Golovina N.I. et al. // Proc. 33rd Intern. Ann. Conf. of ICT. Karlsruhe: Fraunhofer Institut f
 ür Chemische Technologie, 2002. P. 105/1.
- Chukanov N.V., Korsounskii B.L., Nedel'ko V.V. et al. // Proc. 37th Intern. Ann. Conf. of ICT. Karlsruhe: Fraunhofer Institut f
 ür Chemische Technologie, 2006. P. 29/1.
- Chukanov N.V., Zakharov V.V., Korsounskii B.L. et al. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2016. V. 13. № 2. P. 483; http://www.wydawnictwa.ipo.waw.pl/cejem/Vol-13-Number-2-2016/Chukanov.pdf
- Чуканов Н.В., Захаров В.В., Червонный А.Д. и др. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 18; https://doi.org/10.7868/S0207401X14100021
- Захаров В.В., Чуканов Н.В., Червонный А.Д. и др. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 47; https://doi.org/10.7868/S0207401X14110107
- 16. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 45.
- 17. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Ларикова Т.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 1. С. 118.
- Корепин А.Г., Шастин А.В., Глушакова Н.М. и др. // Там же. 2019. № 3. С. 610.
- 19. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Зеленов Н.А. // Измер. техника. 1981. №. 4. С. 23.
- Akahira T., Sunose T. // Res. Rep. Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.). 1971. V. 16. P. 22.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 7, с. 43-48

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 577.3 : 544.02

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ ЛИПИДОВ ЦВЕТКОВ КАЛЕНДУЛЫ И ПЛОДОВ ОБЛЕПИХИ

© 2021 г. А. Н. Смирнова¹, В. О. Швыдкий^{1*}, Л. Н. Шишкина¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия *E-mail: slavuta58@gmail.com Поступила в релакцию 31.08.2020:

Поступила в редакцию 31.08.2020; после доработки 22.10.2020; принята в печать 20.11.2020

Методом тонкослойной хроматографии определен количественный состав липидов, выделенных из цветков календулы лекарственной и плодов облепихи крушиновидной. Выявлены существенные различия как долей фосфолипидов (ФЛ) и стеринов в составе общих липидов, так и отдельных фракций в составе ФЛ. Показано, что липиды исследованных растительных объектов по способности к окислению достоверно не различаются. Обнаружено, что упаковка ФЛ в мембранах цветков календулы является менее жесткой, чем в мембранах плодов облепихи. Математический анализ УФ-спектров с использованием метода Гаусса позволил выявить присутствие различных каротиноидов и флавоноидов в хлороформном растворе липидов, в то время как более гидрофильные биологически активные вещества в процессе выделения липидов остаются в смеси полярных растворителей.

Ключевые слова: растительные объекты, стерины, фосфолипиды, УФ-спектрометрия, каротиноиды, флавоноиды.

DOI: 10.31857/S0207401X21070104

введение

В мембранах клеток всех биологических объектов структурной основой являются фосфолипиды (ФЛ), которые активно участвуют в регуляции клеточного метаболизма и обуславливают разнообразие функций клеточной мембраны в целом [1]. Однако роль ФЛ в функционировании растительных клеток и детальное определение состава их ФЛ начали активно исследоваться только в последние годы [2-4]. Как и в животных клетках, количественный состав ФЛ клеточных мембран растений реагирует на изменения в окружающей среде, что приводит к своим изменениям физикохимических свойств мембран. Более того, выявлены сигнальные функции у целого ряда ФЛ, таких как фосфатидная кислота, лизоформы фосфолипидов, фосфатидилсерин [5-7]. Однако перечисленные исследования проведены преимущественно на растениях вида Arabidopsis thaliana L.

Помимо ФЛ в растениях содержатся различные биологически активные вещества (БАВ), среди которых наиболее распространены флавоноиды и каротиноиды, обладающие наряду с их биологической эффективностью и антиоксидантными свойствами [8, 9]. Считается, что фармакологическое действие лекарственных растений обусловлено преимущественно флавоноидами. Однако при использовании экстрактов этих растений в качестве лекарственных средств необходимо учитывать, что флавоноиды способны образовывать комплексы с ФЛ [10, 11], что оказывает существенное влияние на их ингибирующую эффективность [11, 12]. Поскольку антиоксидантные свойства биологических объектов зависят от природы ФЛ и структуры БАВ [13–15], то это обуславливает необходимость детального изучения качественного и количественного состава ФЛ растительных объектов. Одними из наиболее широко применяемых в фармакологии растениями являются цветки календулы и плоды облепихи.

Цели данной работы — изучение количественного состава и свойств липидов, соотношения фракций фосфолипидов в цветках календулы лекарственной и плодах облепихи крушиновидной, а также выявление биологически активных веществ, экстрагирующихся вместе с липидами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Объектами исследования были липиды, выделенные из свежесобранных цветков календулы лекарственной (*Calendula officinalis* L.) и замороженных плодов облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.). Липиды из растительных объектов извлекали по методу Фолча в модифи-

СМИРНОВА и др.

Фракция ФЛ, % Р	Цветки календулы (<i>n</i> = 5)	Плоды облепихи ($n = 4$)	
Лизоформы фосфолипидов	5.5 ± 1.2	6.3 ± 1.1	
Сфинголипиды (СЛ)	9.1 ± 0.7	4.0 ± 1.0	
Фосфатидилхолин	26.8 ± 2.3	30.4 ± 1.4	
Фосфатидилинозит + Фосфатидилсерин	12.1 ± 0.6	12.0 ± 1.8	
Фосфатидилэтаноламин	28.8 ± 3.1	16.9 ± 0.8	
Кардиолипин	9.7 ± 1.0	15.2 ± 2.2	
Фосфатидная кислота	8.1 ± 0.7	15.2 ± 0.9	

Таблица 1. Количественное содержание фракций в составе фосфолипидов (% Р) цветков календулы и плодов облепихи

Примечание: *п* – количество хроматографических дорожек.

кации Кейтса [16]. Предварительно взвешенные цветки календулы и плоды облепихи растирали в дистиллированной воде в соотношении 1 : 1.95 г сырой массы/мл дистиллированной воды. В процессе экстракции липиды и гидрофобные БАВ концентрируются в хлороформе, а все гидрофильные соединения остаются в водно-метанольном растворе. Полученные хлороформные растворы хранили в морозильной камере при –18°С. Верхние слои водно-метанольных растворов хранили в холодильнике. Хлороформный раствор экстрагированных липидов использовали для анализа их количественного состава, а для УФ-спектрометрии использовали и водно-метанольные, и хлороформные растворы.

Качественный и количественный состав ФЛ определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), используя силикагель марки Н производства компании Sigma-Aldrich (USA), стеклянные пластинки размером 90 × 120 мм и смесь хлороформ — метанол — ледяная уксусная кислота дистиллированная вода в объемном соотношении 12.5 : 7.5 : 2 : 1 в качестве мобильной фазы [17]. Проявление хроматограмм проводили в парах йода. Количественный анализ состава ФЛ после удаления пятен с пластинки и сжигания их до неорганического фосфата (Р) хлорной кислотой проводили на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (группа компаний "ЭКРОС", Россия) при длине волны 815 нм по образованию фосфорномолибденового комплекса в присутствии аскорбиновой кислоты. Для калибровки использовали однозамещенный фосфорнокислый калий марки "ОСЧ". Для каждой пробы анализировали не менее 4-5 хроматографических дорожек. Содержание стеринов определяли по их взаимодействию с уксусным ангидридом в кислой среде [18]. Оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре при длине волны 625 нм.

Помимо количественного содержания отдельных фракций, оценивали также обобщенные показатели состава липидов: доля ФЛ (%) и стеринов (%) в составе общих липидов; отношение фракций фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина ($\Phi X/\Phi \Theta$), отражающее структурное состояние мембранной системы ткани [19] и соотношение сумм долей (в %) более легкоокисляемых и более трудноокисляемых фракций $\Phi Л$ ($\Sigma Л O \Phi Л / \Sigma T O \Phi Л$), характеризующее способность липидов к окислению [19]. Последнее соотношение вычисляли по следующей формуле: $\Sigma Л O \Phi Л / \Sigma T O \Phi Л = (\Phi U + + \Phi C + \Phi \Theta + K I + \Phi K) / (Л \Phi X + C I + \Phi X)$, где $\Phi U - фосфатидилинозит, \Phi C - фосфатидилсе$ $рин, КЛ – кардиолипин, <math>\Phi K$ – фосфатидная кислота, $Л \Phi X$ – лизоформы фосфолипидов, СЛ – сфинголипиды.

Раствор липидов в хлороформе и оставшийся после экстракции липидов водно-метанольный раствор использовали для УФ-спектрометрии. Дифференциальные УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре "ShimadzuUV-1700 PharmaSpec" компании Shimadzu (Япония) в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм при разбавлении исходных растворов либо хлороформом, либо водно-метальной смесью растворителей в соответствующем соотношении. Полученные УФспектры были аппроксимированы функциями Гаусса в программе Excel solver путем минимизации суммы квадратов разности между экспериментальным и расчетным спектрами. При решении этих задач сумма квадратов разности составляла не более 1 · 10⁻⁴. Количество функций Гаусса при аппроксимации зависело от вида спектра.

Экспериментальные данные обрабатывали стандартными статистическими методами, используя программный продукт MS Excel и пакет компьютерных программ KINS [20]. Достоверность различий оценивали по t-критерию Стьюдента [21]. В табл. 1, 2 данные представлены в виде средних арифметических значений с указанием их средних квадратичных ошибок ($M \pm m$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе выделения липидов гидрофобные вещества, в том числе каротиноиды и флавонои-

Показатель	Цветки календулы	Плоды облепихи
Доля фосфолипидов в составе общих липидов, %	$24.6 \pm 2.4,$ n = 8	$13.5 \pm 2.9,$ n = 7
Доля стеринов в составе общих липидов, %	$31.1 \pm 1.7,$ n = 2	$0.83 \pm 0.14,$ n = 2

Таблица 2. Содержание фосфолипидов и стеринов в составе общих липидов цветков календулы и плодов облепихи

Примечание: n — число измерений.

ды, должны экстрагироваться с липидами и находиться в нижнем хлороформном слое, а более гидрофильные соединения должны оставаться в верхнем водно-метанольном слое. Действительно, полученные водно-метанольные растворы были бесцветными, а хлороформные растворы липидов имели интенсивную окраску. Экстракт липидов цветков календулы был окрашен в желтый цвет, экстракт липидов плодов облепихи — в оранжевый.

Количественное соотношение фракций ФЛ в изученных объектах представлено в табл. 1. Как видно, в ФЛ цветков календулы преобладают ФХ и ФЭ, относительные содержания которых практически равны. Среди минорных фракций более высокая доля приходится на суммарное содержание ФИ + ФС, а лизоформы в ФЛ цветков календулы содержатся в наименьших количествах (табл. 1). В составе ФЛ плодов облепихи также преобладает ФХ, а более легкоокисляемые фракции (ФЭ, КЛ и ФК) содержатся в практически равных долях, в то время как наиболее низкое относительное содержание обнаружено для лизоформ ФЛ и СЛ (табл. 1).

Обобщенные показатели состава липидов цветков календулы и плодов облепихи приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что доля ФЛ в составе общих липидов в цветках календулы в 1.8 раза (p < 0.01) превышает аналогичный показатель в плодах облепихи (табл. 2). Липиды цветков календулы также содержат и несколько более высокую долю стеринов в составе общих липидов по сравнению с липидами плодов облепихи (табл. 2).

Существенные различия в количественном составе ФЛ цветков календулы и плодов облепихи обуславливают и достоверные различия (p < 0.001) отношения ФХ/ФЭ, которые равны 0.948 ± 0.062 и 1.802 ± 0.053 для ФЛ цветков календулы и плодов облепихи соответственно. Однако суммарное содержание более легкоокисляемых фракций ФЛ в обоих случаях достигает около 60%, а суммарное содержание более трудноокисляемых фракций ФЛ чуть больше 40%. При этом мольное отношение [Стерины]/[ФЛ] для цветков календулы несколько выше (0.230 ± 0.058), чем в липидах плодов облепихи (0.116 ± 0.015).

УФ-спектры хлороформных растворов липидов исследуемого растительного сырья представлены

на рис. 1 и 2. Как известно, при использовании хлороформа в качестве растворителя для УФспектрометрии границы его применимости находятся в области длин волн $\lambda \ge 245$ нм. Поэтому анализ спектров хлороформных растворов липидов цветков календулы и плодов облепихи, приведенных на рис. 1 и 2, позволяет выявить наличие в этих растворах гидрофобных БАВ, характеризующихся более высокими длинами волн максимумов полос поглощения. Из представленных данных видно, что в обоих случаях выявлены максимумы в диапазоне $\lambda = 246 - 380$ нм и в области $\lambda > 400$ нм. В соответствии с литературными данными полосы поглощения в диапазоне $\lambda = 246 -$ 380 нм могут быть обусловлены присутствием флавоноидов, а в области $\lambda > 400$ нм максимумы поглощения характерны для каротиноидов [22, 23]. Наличие каротиноидов также подтверждается желтой и оранжевой окраской хлороформных растворов липидов.

Для проверки возможного наличия гидрофильных БАВ в полярном водно-метанольном слое после экстракции липидов были сняты их УФ-спектры, приведенные на рис. 3 и 4. Видно, что в этих спектрах имеются только полосы поглощения с максимумами в диапазоне длин волн от 206—217 до 350—370 нм. Анализ данных литературы позволяет предположить, что эти полосы поглощения могут быть обусловлены присутствием в этом слое раствора свободных жирных кислот и гидрофильных БАВ, в том числе и некоторых гликозидов флавоноидов.

Анализ имеющихся в литературе данных о составе ФЛ ряда растений свидетельствует о том, что он существенно зависит не только от вида и возраста растения, но и от исследованной части растения [24-26]. Анализ полученных нами данных соответствует этому заключению. Так, в ФЛ цветков календулы относительное содержание ФЭ в 1.7 раз (p < 0.05) выше, чем в ФЛ плодов облепихи. При этом в ФЛ плодов облепихи доля КЛ в 1.6 раза (*p* < 0.10), а доля ФК почти в 1.9 раза (*p* < 0.001) выше, чем в ФЛ цветков календулы. Выявленное более низкое значение соотношения фракций ФХ/ФЭ свидетельствует о менее жесткой упаковке ФЛ в мембранах цветков календулы по сравнению с аналогичным параметром в плодах облепихи. Возможно, это обусловлено и достоверно повы-



Рис. 1. УФ-спектр хлороформного раствора липидов цветков календулы и его гауссианы при [LH] = $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л: кривые *1* и *14* – исходный и расчетный спектры. Максимумы гауссиан: *2* – 246.0 нм, *3* – 278.3 нм, *4* – 318.6 нм, *5* – 331.2 нм, *6* – 331.8 нм, *7* – 384.0 нм, *8* – 406.9 нм, *9* – 430.0 нм, *10* – 431.1 нм, *11* – 455.9 нм, *12* – 458.2 нм, *13* – 480.2 нм.

шенным относительным содержанием сфинголипидов (p < 0.01) в составе ФЛ (табл. 1), и более высокой долей стеринов в составе общих липидов (табл. 2) цветков календулы по сравнению с аналогичными величинами для плодов облепихи. Как показано в работах [2, 4], именно сфинголипиды и стерины образуют в мембранах рафты, которые



Рис. 2. УФ-спектр хлороформного раствора липидов плодов облепихи и его гауссианы при [LH] = $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л: кривые 1 и 8 – исходный и расчетный спектры. Максимумы гауссиан: 2 – 299.6 нм, 3 – 319.5 нм, 4 – 369.8 нм, 5 – 458.2 нм, 6 – 463.7 нм, 7 – 483.5 нм.

оказывают влияние на структуру и функционирование мембран в растительных клетках.

Максимумы поглощения, выявленные после математической обработки по методу Гаусса УФ-спектров полученных растворов, позволяют идентифицировать некоторые каротиноиды и флавоноиды на основании опубликованных в литературе данных [23, 27]. Состав каротиноидов в цветках календулы и плодах облепихи неоднократно исследовался с помощью разных методов, и было показано, что как в цветках календулы, так и в плодах облепихи содержится смесь каротиноидов [28, 29]. Однако сведения о максимумах полос поглощения ряда каротиноидов в хлороформе, обнаруженные нами в хлороформных растворах липидов цветков календулы и плодов облепихи, в литературе отсутствуют. Возможно, это обусловлено тем, что ранее выявление в УФ-спектрах максимума полосы поглошения БАВ проводили, не используя метод Гаусса, который позволяет более точно оценить величину λ. Определенные различия величин максимумов полос поглощения общих УФ-спектров и после разложения их по Гауссу были выявлены для водно-пропиленгликолевых экстрактов ряда лекарственных растений в работе [30].

Количество индивидуальных максимумов полос поглощения, выявленных при обработке УФ-спектров по методу Гаусса, позволяет сделать предположение, что состав каротиноидов в хлороформ-



Рис. 3. УФ-спектр верхнего водно-метанольного раствора после экстракции липидов из цветков календулы и его гауссианы (разбавление в 20 раз): кривые 1 и 11 – исходный и расчетный спектры. Максимумы гауссиан: 2 - 206.3 нм, 3 - 213.6 нм, 4 - 214.4 нм, 5 - 239.7 нм, 6 - 255.5 нм, 7 - 269.4 нм, 8 - 294.6 нм, 9 - 334.4 нм, 10 - 367.6 нм.

ном растворе липидов цветков календулы (рис. 1) более разнообразен, чем в хлороформном растворе липидов плодов облепихи (рис. 2). В хлороформном растворе липидов цветков календулы максимумы полос поглощения дают основание предполагать наличие хризантемаксантина, флавоксантина и α-каротина. Максимумы полос поглощения в хлороформном растворе липидов плодов облепихи позволяют идентифицировать только ликопин.

Для предварительной идентификации индивидуальных флавоноидов мы использовали литературные данные о максимумах полос поглошения различных флавоноидов в полярной среде (этиловый спирт) [22]. В спектре водно-метанольного раствора цветков календулы (рис. 3) обнаружены полосы поглощения, относящиеся, вероятно, к 3-О-рутинозиду изорамнетина (нарциссину), который, как полагают, является одним из наиболее распространенных флавоноидов цветков календулы [31]. Обнаруженные в спектре водно-метанольного раствора плодов облепихи (рис. 4) величины максимумов полос поглощения также не полностью соответствуют значениям максимумов полос поглощения, указанным в литературе для тех флавоноидов, которые ранее были обнаружены в этом растительном сырье разных сортов. Значения выявленных максимумов полос поглощения наиболее близки величинам для лютеолина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом TCX в работе определен количественный состав ФЛ и содержание ФЛ



Рис. 4. УФ-спектр водно-метанольного раствора после экстракции липидов из плодов облепихи и его гауссианы (разбавление в 20 раз): кривые 1 и 8 – исходный и расчетный спектры. Максимумы гауссиан: 2 - 217.8 нм, 3 - 239.5 нм, 4 - 259.3 нм, 5 - 276.4 нм, 6 - 306.5 нм, 7 - 347.5 нм.

и стеринов в составе общих липидов, выделенных из цветков календулы лекарственной и плодов облепихи крушиновидной. Показано, что доля ФЛ и стеринов выше в липидах цветков календулы по сравнению с аналогичными величинами в плодах облепихи. Основной фракцией в составе ФЛ обоих растительных объектов является ФХ. В составе ФЛ цветков календулы доли ФЭ и сфинголипидов достоверно выше, чем в ФЛ плодов облепихи, в то время как в составе ФЛ плодов облепихи обнаружено более высокое относительное содержание КЛ и ФК. Липиды исследованных растительных объектов по способности к окислению достоверно не различаются. В то же время обнаружено достоверно более высокое отношение фракций $\Phi X / \Phi \Theta$ в $\Phi \Pi$ плодов облепихи, что свидетельствует о менее жесткой упаковке ФЛ в мембранах цветков календулы, обусловленное, возможно, повышенной способностью их ФЛ к образованию рафтов. Математический анализ УФ-спектров с использованием метода Гаусса позволил выявить присутствие различных каротиноидов и флавоноидов в хлороформном растворе липидов, в то время как более гидрофильные БАВ, в том числе и некоторые гликозиды флавоноидов, в процессе выделения липидов остаются в смеси полярных растворителей.

Работа выполнена в рамках госзадания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (тема № 44.4, регистрационный номер 0084-2019-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Геннис Р.* Биомембраны: Молекулярная структура и функции. М.: Мир, 1997.
- Cacas J.-L, Furt F., Le Guédard M. et al. // Prog. Lipid Res. 2012. V. 51. P. 272.
- Yuki Nakamura // Trends Plant Sci. 2017. V. 22. № 12. P. 1027.
- Cassim A.M., Gouguet P., Gronnier J. et al. // Prog. Lipid Res. 2019. V. 73. P. 1.
- Liu X., Ma D., Zhang Zh. et al. // Environ. Exp. Botany. 2019. V. 165. P. 174.
- 6. Okazaki Yo., Saito K. // The Plant J. 2014. V. 79. P. 584.
- Colin L.A., Jaillais Y. // Curr. Opin. Plant Biol. 2020. V. 53. P. 1.
- Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchrobook, 2013.
- 9. Семенов А.А., Карцев В.Г. Биологическая активность природных соединений. М.: Международный благотворительный фонд "Научное Партнерство", 2012.
- Xu K., Liu B., Ma Yu. et al. // Molecules. 2009. V. 14. P. 3486.
- Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. // Прикл. биохимия и микробиол. 2010. Т. 46. № 2. С. 148.
- 12. Mazaletskaya L., Sheludchenko N., Shishkina L. // Chem. Chem. Technol. 2012. V. 6. № 1. P. 35.
- 13. Siyamak Shahab, Masoome Sheikhi // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 1. P. 15.
- Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Наумов В.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 36.
- 15. Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Мазалецкая Л.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 52.
- 16. Кейтс М. Техника липидологии. М.: Мир, 1975.

- Биологические мембраны: методы / Под ред. Финдлея Дж.Б., Эванза У.Г. М.: Мир, 1990.
- Sperry W.M., Webb M. // J. Biol. Chem. 1950. V. 187. P. 97.
- Шишкина Л.Н., Кушнирева Е.В., Смотряева М.А. // Радиац. биология. Радиоэкология. 2004. Т. 44. № 3. С. 289.
- Брин Э.Ф., Травин С.О. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 6. С. 830.
- 21. Лакин Г.Ф. Биометрия. 3-е изд. М: Высш. шк., 1990.
- Курегян А.Г. // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. № 23. С. 5166.
- 23. Demandre Ch., Tremolieres A., Justin A.-M., Mazliak P. // Phytochem. 1985. V. 24. № 3. P. 481.
- Moreau R.A., Asmann P.T., Norman H.A. // Ibid. 1990.
 V. 29. № 8. Р 2461.
- Cacas J.-L., Buré C., Grosjean K. et al. // Plant Physiol. 2016. V. 170. P. 367.
- Britton G., Liaaen-Jensen S., Pfander H. Carotenoids. Handbook. Basel AG.: Springer, 2004.
- Дейнека В.И., Гостищев И.А., Третьяков М.Ю., Индина И.В. // Региональные геосистемы. 2011. Т. 15/2. № 9(104). С. 277.
- Дейнека В.И., Подкопайло Р.В., Дейнека Л.А., Сорокопудов В.Н., Гостищев И.А. // Региональные геосистемы. 2011. Т. 15/1. № 9(104). С. 374.
- Георгиевский В.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. Ростов н/Д: Ростовский ГУ, 1988.
- Швыдкий В.О., Смирнова А.Н., Волков В.А., Шишкина Л.Н. // Химия растительного сырья. 2020. № 1. С. 67.
- 31. Шарова О.В., Куркин В.А. // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С. 65.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 66.017

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И НАНОФИБРИЛЛЯРНУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ

© 2021 г. А. Н. Перова^{1*}, П. Н. Бревнов², С. В. Усачёв², Е. В. Коверзанова², А. В. Хватов¹, С. М. Ломакин¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия ²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия *E-mail: aleksandra.perova1994@mail.ru Поступила в редакцию 28.02.2020; после доработки 01.09.2020; принята в печать 21.09.2020

В работе исследованы термические и физико-механические свойства композиций полиэтилена с добавками микрокристаллической и нанофибриллярной целлюлозы (МКЦ и НФЦ). На основании результатов проведенного термогравиметрического анализа определены основные температурные характеристики термической и термоокислительной деструкции полученных композиций. С помощью метода пиролитической хромато-масс-спектрометрии проведен анализ состава продуктов пиролиза композиционных материалов. Установлено влияние добавок МКЦ и НФЦ на характер массового распределения углеводородных продуктов пиролиза композиционных материалов. В работе также выполнена сравнительная оценка влияния МКЦ и НФЦ в качестве наполнителей на деформационно-прочностные характеристики полиэтиленовых композиций.

Ключевые слова: микрокристаллическая и нанофибриллярная целлюлоза, полиэтилен, термическая деструкция, термогравиметрический анализ, пиролиз, продукты деструкции, хромато-масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X21070074

введение

Целлюлоза - самый распространенный природный полисахарид, обладающий низкой плотностью, высокими удельной прочностью и удельным модулем упругости [1-4]. Целлюлозу можно рассматривать в качестве перспективного наполнителя для термопластичных и термореактивных полимеров [5-7] благодаря возможности создания материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками за счет армирования полимерной матрицы. Полученные материалы могут найти широкое применение в медицине, текстильной промышленности, строительстве и т.д. Микрокристаллическую и нанофибриллярную целлюлозу (далее – МКЦ и НФЦ) можно извлечь из различных видов доступного сырья растительного происхождения посредством гомогенизации под высоким давлением, флюидизации, размалывания, криотехнологии, ультразвукового воздействия [8, 9].

Наряду с возможными преимуществами использования целлюлозы в качестве наполнителя в полимерных материалах имеются и некоторые его недостатки, такие как относительно небольшая межфазная адгезия, низкая термостабильность и гидрофильность [10, 11]. В процессе приготовления полиолефиновых композитов, содержащих целлюлозу, возникают проблемы их термодинамической несовместимости, вследствие которых очень сложно добиться равномерного распределения целлюлозы, в особенности НФЦ, в полимерной матрице. Для решения этих задач применяют различные методы модификации целлюлозы [12–16], которые позволяют повысить совместимость полярного целлюлозного наполнителя и неполярной полимерной матрицы.

Для повышения равномерности распределения НФЦ в полимерных композитах предлагаются различные методы, основанные на совместном применении растворной и расплавной технологии при их приготовлении. Так, в работе [17] проблемы повышения дисперсности кристаллической НФЦ в гидрофобной матрице полипропилена (ПП) решались посредством включения предварительной стадии приготовления суспензии НФЦ при 130°С в толуоле с последующим добавлением порошка ПП до полного его растворения. Полученную суспензию композита ПП/НФЦ высушивали с целью удаления растворителя до получения композиции ПП/НФЦ, которая в дальнейшем экструдировалась и формовалась под давлением. Полученные композиции ПП с содержанием НФЦ от 1 до 10 мас.% подвергали физико-механических испытаниям, в результате которых было показано незначительное увеличение модуля упругости и прочности на разрыв, а также снижение относительного удлинения по сравнению с исходным ПП [17].

Основная цель настоящей работы заключалась в сравнительной оценке влияния МКЦ и НФЦ на термические и физико-механические свойства полиэтиленовых композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза композиций в работе использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 273-83(ПЭВП) производства ООО "Ставролен" (Россия), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 производства ОАО "Уфаоргсинтез" (Россия), МКЦ фирмы "Lachema" (Чехия) с размером частиц 20-160 мкм и гель НФЦ (0.5 мас.%) с волокнами длиной 500-700 нм и шириной 50-80 нм. Гель НФЦ был получен радиационно-химическим методом в ИХФ РАН посредством предварительной обработки влажной технически беленой целлюлозы γ- и УФ-излучением. После этого образцы волокнистых полуфабрикатов подвергали последовательной механохимической обработке в кислой и щелочной средах с последующим диспергированием высоким усилием сдвига с помощью магнитострикционного излучателя мощностью 2 кВт в течение 60 мин [18].

Композиции ПЭВП и ПЭНП с МКЦ были получены путем смешения компонентов в двухшнековом лабораторном смесителе с объемом камеры 25 см^3 (ИХФ РАН) при температуре 170°C и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 5 мин. Композиции на основе ПЭНП и НФЦ получали следующим образом. ПЭНП растворяли при нагревании в о-ксилоле до 115-120°C, после чего добавляли при интенсивном перемешивании водный раствор (гель) НФЦ. Нагрев и перемешивание осуществляли до полного отведения азеотропной смеси вода-о-ксилол. При достижении температуры кипения о-ксилола (144-145°С) перемешивание останавливали. Полученный прозрачный раствор упаривали до образования твердой пленки.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) исходных материалов и их композиций был проведен на термоаналитических весах TG 209 F1 фирмы "Netzsch" в инертной среде аргона и на воздухе при нагреве от 20 до 800°С со скоростью 20°С/мин. Навеска образцов составляла 3–5 мг.

Пиролиз

Пиролиз образцов композиций проводили в проточной пиролитической ячейке с зоной нагрева длиной 50 мм. Трубку диаметром 3 мм с исследуемым образцом помещали в ячейку, предварительно нагретую до (500 ± 2) °С. В течение 15 мин осуществляли продув аргона через трубку со скоростью 15 мл/мин. Продукты пиролиза конденсировали в 1.5 мл охлажденного до 4°С н-гексана [19].

Хромато-масс-спектрометрический анализ

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили с использованием комплекса приборов, включающих газовый хроматограф Trace-1310, масс-спектрометрический детектор ISQ (Thermo Fisher Scientific Inc.) и систему обработки данных на базе персонального компьютера. Разделение проводили в кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0.32 мм. Температуру колонки повышали от 40 до 290°С со скоростью 15°С/мин, температура инжектора составляла 250°С. В качестве газа-носителя применяли гелий, использовался режим с делением потока в соотношении 1:40. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ, диапазон сканирования 30-450 а.е.м.

Масс-спектры продуктов деструкции были идентифицированы путем сопоставления результатов с библиотекой масс-спектров NIST 2011 и литературными данными [20–23]. Для каждого идентифицированного соединения была определена относительная площадь пика (ОПП_{*i*}) в соответствии с уравнением

$$O\Pi\Pi_i = \frac{\Pi\Pi_i}{\Sigma\Pi\Pi_i} \cdot 100\%,$$

где $\Pi\Pi_i$ — площадь *i*-пика индивидуального продукта, $\Sigma\Pi\Pi_i$ — сумма площадей пиков всех продуктов. Относительная площадь пиков фракции *f* углеводородов (ОПП_{*f*}) является суммой ОПП_{*i*} соответствующих фракций [19].

Определение механических свойств

Показатели механических свойств материалов (модуль упругости при растяжении E_p , предел текучести при растяжении $\sigma_{p\tau}$, относительное удли-

Матрица	Наполнитель	Содержание наполнителя,	$T_{\rm H.p}$, °C	<i>Т</i> _{м.с.р} , °С аргон/воздух		
		мас.%	артон/воздух	1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия
		0	420/285	-/323	488/424	—/—
		5	340/280	363/342	490/439	-/481
ПЭВП	МКЦ	20	300/280	360/346	490/438	—/487
		50	270/257	353/346	488/446	-/490
		100	285/263	370/344	_/_	-/482
		0	413/312	_/_	478/417	—/—
ПЭНП		0.5	407/315	_/_	483/415	—/—
	НФЦ	3	415/312	_/_	484/455	—/—
		5	405/308	_/_	483/453	—/—
		100	245/235	312/316	_/_	-/492

Таблица 1. Основные характеристики ПЭВП, ПЭНП и их композиций, полученные методом ТГА

Примечания: *Т*_{н.р} – температура начала разложения; *Т*_{м.с.р} – температура максимальной скорости разложения.

нение при пределе текучести Е_{рт}, прочность при разрыве $\sigma_{\!\rm pp}$ и относительное удлинение при разрыве ε_{pp}) определяли на универсальной испытательной машине "Instron 3365" при комнатной температуре $(\sim (21 \pm 1)^{\circ}C)$ в режиме одноосного растяжения образцов (тип 5. эквивалентная длина – 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262. Скорость деформации образцов при растяжении составляла 0.02 мин⁻¹ (скорость раздвижения зажимов испытательной машины — 1 мм · мин⁻¹) для определения модуля на первом этапе (до $\varepsilon = 1\%$) и 1.0 мин⁻¹ (скорость раздвижения зажимов испытательной машины 50 мм \cdot мин⁻¹) на втором этапе. Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толшиной ~1.0 мм. изготовленных методом горячего прессования при температуре 160°С и давлении 10 МПа. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 14359 [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ композиций ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ

На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты ПГА в инертной среде аргона и на воздухе для композиций ПЭВП/МКЦ в сравнении с исходными ПЭВП и МКЦ и для композиций ПЭНП/НФЦ в сравнении с исходными ПЭНП и НФЦ. Проведенные исследования показали, что при повышении концентрации МКЦ в композиции (рис. 1*a*) в среде аргона происходит снижение температуры начала разложения по сравнению с исходным образцом, а термическая деструкция протекает в две стадии, что связано с разложением целлюлоз-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

ной добавки. Температура разложения ПЭ (вторая стадия термодеструкции композиций в табл. 1) практически не зависит от содержания МКЦ, что говорит об отсутствии влияния МКЦ на термодеструкцию ПЭ (рис. 1a, табл. 1). Также видно отсутствие влияния добавок НФЦ в концентрации от 0.5 до 5 мас.% на термическую деструкцию ПЭ (рис. 1a, табл. 1).

51

В условиях термоокислительной деструкции (рис. 16, г) в поведении температуры начала реакций наблюдается тенденция, аналогичная наблюдаемой в инертной среде. Появление третьей стадии разложения при введении наполнителя МКЦ в композиции с ПЭ связано с выгоранием карбонизованного остатка целлюлозы.

Отличительной особенностью влияния наполнителей МКЦ и НФЦ на термоокислительную деструкцию композиций с ПЭ является рост температуры, при которой скорость разложения на второй стадии термоокислительной деструкции максимальна (табл. 1, рис. 16, e). На наш взгляд, данный эффект стабилизации ПЭ обусловлен торможением радикально-цепного процесса деструкции композиции вследствие реакции рекомбинации макрорадикалов ПЭ и целлюлозного кокса, приводящей к обрыву цепи.

Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия композиций ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ

На рис. 2 представлены хроматограммы летучих продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с содержанием МКЦ 5, 20 и 50 мас.%, а на рис. 3 – хроматограммы ПЭНП и его композиции с содержанием 5 мас.% НФЦ. Основные продукты пиролиза состоят из непредельных (алкенов) и



Рис. 1. Кривые ТГА образцов композиций ПЭВП в инертной среде аргона (*a*) и на воздухе (*b*) с содержанием 100 мас.% МКЦ (*I*), 0 мас.% МКЦ (*2*), 5 мас.% МКЦ (*3*), 20 мас.% МКЦ (*4*), 50 мас.% МКЦ (*5*); кривые ТГА-образцов композиций ПЭНП в инертной среде аргона (*b*) и на воздухе (*c*) с содержанием 100% НФЦ (*I*), 0 мас.% НФЦ (*2*), 0.5 мас.% НФЦ (*3*), 3 мас.% НФЦ (*4*), 5 мас.% НФЦ (*5*).

предельных (н-алканов) углеводородов различного строения, а также диенов. Кроме этого, на хроматограммах композиций ПЭ/МКЦ были обнаружены пики, соответствующие продуктам пиролиза целлюлозной добавки: *a* – фурфурол, *б* – 5-метил-2-фурфураль, *в* – левоглюкозенон (рис. 2).

В табл. 2 представлены данные, отражающие распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭ и композиций ПЭ с МКЦ и НФЦ при разных концентрациях целлюлозных наполнителей. Из данных табл. 2 видно, что с повышением концентрации МКЦ и НФЦ возрастает содержание более легких газообразных продуктов пиролиза C_8-C_{17} в композициях ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ по сравнению с ненаполненным ПЭ.

Ранее нами было показано [18], что введение в полиэтилен наполнителей в зависимости от их химического состава может приводить как к повышению, так и к снижению содержания легких углеводородов в продуктах пиролиза. Повышение содержания легких углеводородов в продуктах пиролиза наблюдалось при использовании в качестве наполнителя слоистого силиката монтмориллонита. Каталитическое действие последнего обусловлено наличием кислотных центров (бренстедового и льюисового типов), инициирующих образование макромолекулярных карбокатионов ПЭ, что приводит к ионному механизму процесса термодеструкции. При этом наблюдается значительное повышение содержания в продуктах пиролиза нетерминальных алкенов, изоалканов и алкилбензолов, обусловленное протеканием реакций изомеризации двойной связи, изомеризации углеродного скелета и циклизации [19].

Применение в качестве наполнителя МКЦ и НФЦ не приводит к заметному изменению гомологического состава продуктов пиролиза полиэтилена, что свидетельствует о радикально-цепном механизме термодеструкции композитов. В работах [25, 26] при изучении совместного пиролиза композиций ПЭ и целлюлозосодержащих производных при температуре 700°С было установлено, что в продуктах термической деструк-



Рис. 2. Хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза композиций ПЭВП с содержанием 0 мас.% МКЦ (*I*), 5 мас.% МКЦ (*I*), 5 мас.% МКЦ (*I*), 50 мас.% МКЦ (*I*), 50 мас.% МКЦ (*I*), 6 – пик, соответствующий выходу фурфурола; *б* – пик, соответствующий выходу 5-метил-2-фурфураля; *в* – пик, соответствующий выходу левоглокозенона.

ции композиций ПЭ, содержащих до 50 мас.% целлюлозы, наблюдалось значительное увеличение количества низкомолекулярных алифатических углеводородов (C_5-C_{15}) по сравнению с исходным ПЭ. Этот факт авторы объяснили ускорением реакций отрыва атомов водорода в макромолекулах полиэтилена радикально-акцепторными производными пиролиза целлюлозы (коксовым остатком).

Формальная схема механизма термодеструкции целлюлозы приведена на рис. 4, где представлены характерные продукты пиролиза целлюлозы: фурфурол, 5-метил-2-фурфураль, левоглюкозенон, пики которых были обнаружены нами на хроматограммах гексановых растворов продуктов композиций ПЭ/МКЦ (рис. 2). Согласно схеме, представленной на рис. 4, наряду с летучими продуктами деструкции целлюлозы образуется ос-

Матрица ПЭ	Цаполители	Содержание	Содержание компонентов в пробе, мас.%				
	Паполнитель	наполнителя, мас.%	C ₈ -C ₁₇	C ₁₈ -C ₃₄			
ПЭВП	МКЦ	0	48.25	51.75			
		5	56.20	43.80			
		20	78.58	21.42			
		50	82.25	17.75			
ПЭНП	НФЦ	0	62.34	37.66			
		5	62.70	37.30			

Таблица 2. Распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭВП, ПЭНП и их композиций по молекулярному весу



Рис. 3. Хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза композиций ПЭНП с содержанием 0 мас.% НФЦ (*a*), 5 мас.% НФЦ (*b*).

новной продукт ароматизации и конденсации – углеродный кокс.

Таким образом, наблюдаемое в наших экспериментах смещение распределения углеводородных продуктов пиролиза в сторону образования более легких газообразных продуктов C_8-C_{17} для композиций ПЭ с МКЦ и НФЦ, вероятно, обусловлено увеличением скорости инициирования радикально-цепного процесса деструкции ПЭ коксовым остатком целлюлозных добавок при температурах выше 400 °C.

Исследование механических свойств композиций ПЭНП/МКЦ и ПЭНП/НФЦ

Результаты испытаний механических свойств композиций приведены в табл. 3, а характерные деформационные кривые для ПЭНП и композиций с содержанием наполнителя 5 мас.% представлены на рис. 5. МКЦ оказывает небольшое влияние на механические свойства ПЭНП, для композиций наблюдается незначительный рост модуля упругости и предела текучести. Разрушение материала происходит на стадии деформаци-

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас.%	<i>Е</i> _р , МПа	σ _{рт} , МПа	ε _{pt} , %	σ _{pp} , МПа	ε _{pp} , %
МКЦ	0	200 ± 10	9.3 ± 0.1	70 ± 3	14.7 ± 0.5	590 ± 30
	3	230 ± 10	9.6 ± 0.1	69 ± 3	12.1 ± 0.2	460 ± 10
	5	230 ± 10	9.8 ± 0.1	58 ± 1	11.6 ± 0.4	410 ± 10
НФЦ	3	210 ± 10	9.7 ± 0.1	74 ± 2	9.4 ± 0.1	220 ± 80
	5	230 ± 10	9.5 ± 0.2	74 ± 3	9.3 ± 0.8	320 ± 150

Таблица З. Деформационно-прочностные характеристики ПЭНП и их композиций



Рис. 4. Формальная схема механизма термодеструкции целлюлозы.

онного упрочнения при меньших значениях напряжения и относительной деформации по сравнению с ПЭНП (рис. 5, кривая 2). Влияние НФЦ на модуль упругости и предел текучести сопоставимо с влиянием МКЦ. В то же время композиции ПЭНП/НФЦ разрушаются на стадии развития шейки (рис. 5, кривая 3) и характеризуются меньшими значениями прочности и относительной деформации при разрушении. Известно, что введение анизотропных наполнителей, например углеродных нанотрубок, в полиолефины приводит к значительному повышению модуля упругости композиций [27]. Можно предположить, что

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

отсутствие заметного влияния НФЦ на модуль упругости композиций ПЭНП связано с тем, что в процессе синтеза композиций волокна НФЦ сворачиваются в клубки или образуют агломераты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования методами ТГА и пиролитической хромато-масс-спектрометрии композиций ПЭВП/МКЦ и ПЭНП/НФЦ показали влияние целлюлозных добавок на стадии термической и термоокислительной деструкции полиэтилена. Результаты ТГА показали, что добавление МКЦ и



Рис. 5. Характерные кривые напряжение—деформация для образцов композиций ПЭНП без целлюлозных наполнителей (*1*), а также с содержанием 5 мас.% МКЦ (*2*), 5 мас.% НФЦ (*3*).

НФЦ к ПЭ приводит к увеличению скорости второй стадии термоокислительной деструкции, что, вероятно, связано с рекомбинацией макрорадикалов ПЭ и целлюлозного кокса, которая приводит к обрыву цепи, и таким образом вызывает торможение радикально-цепного механизма деструкции композиций.

В результате исследований методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии композиций ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ выяснилось, что присутствие целлюлозных наполнителей способствует увеличению содержания более легких продуктов C_8-C_{17} по сравнению с исходным ПЭ. Это объясняется радикально-акцепторными свойствами целлюлозного кокса, влияющими на элементарные стадии инициирования и обрыва цепи в процессе деструкции композиций ПЭ.

Результаты механических испытаний показали, что МКЦ и НФЦ оказывают схожее влияние (незначительно повышают) на модуль упругости и предел текучести композиций. В то же время введение НФЦ приводит к более значительному снижению предельных деформационно-прочностных характеристик композиций.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания по темам ФИЦ ХФ РАН 0082-2014-0014 и ИБХФ РАН 44.3 (регистрационный номер 0120125305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Elsabbagh A., Steuernagel L., Ziegmann G. // Polym. Compos. 2009. V. 30. № 4. P. 510.
- Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan J. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 8. P. 1329.
- 3. *Hornsby P.R., Hinrichsen E., Tarverdi K.* // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 4. P. 1009.
- Khalil H.P.S.A., Bhat A.H., Yusra A.F.I. // Carbohydr. Polym. 2012. V. 87. P. 963.
- 5. *Herrera-Franco P., Aguilar-Vega M.* // Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 1. P. 197.
- 6. *Sdrobis A., Darie R.N., Totolin M. et al.* // Composites: Part B. 2012. V. 43. № 4. P. 1873.
- Kardarzadeh H. Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites. 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. P. 920.
- 8. Мясоедова В.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 83.
- Lee K.Y. Nanocellulose and Sustainability: Production, Properties, Applications, and Case Studies. Boca Raton, USA: CRC Press, 2018. P. 314.
- Saheb D.N., Jog J.P. // Advan. Polym. Tech. 1999.
 V. 18. № 4. P. 351.
- Georgopoulos S.T., Tarantili P.A., Avgerinos E. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 90. № 2. P. 303.
- 12. Low I.M., McGrath M., Lawrence D. et al. // Composites: Part A. 2007. V. 38. № 2. P. 963.
- Alamri H., Low I.M. // Polym. Test. 2012. V. 31. № 5. P. 620.
- Khalil A., Bhat I.U.H., Jawaid M. et al. // Mater. Des. 2012. V. 42. № 2. P. 353.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

- 15. *Mohamed H.G., Mostafa A.E., Kazuya O. et al.* // Compos. Struct. 2010. V. 92. № 5. P. 1999.
- 16. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмеева Н.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66.
- 17. *Gwon J.G., Cho H.J., Lee D. et al.* // BioResources. 2018. V. 13. № 1. P. 1619.
- Воскобойников И.В., Константинова С.А., Коротков А.Н. и др. // Вестн. МГУЛ – Лесной вестник. 2010. Т. 6. С. 151.
- 19. Бревнов П.Н., Новокшонова Л.А., Крашенинников В.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 54.
- 20. Poutsma M.L. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 8931.

- 21. Paabo M., Levin B.C. // Fire Mater. 1987. V. 11. P. 55.
- Lattimer R.P. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1995. V. 31. P. 203.
- 23. Soják L. // Petroleum & Coal. 2006. V. 48. P. 1.
- 24. Хватов А.В., Бревнов П.Н., Шилкина Н.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 71.
- 25. Xue Y., Kelkar A., Bai X. // Fuel. 2016. V. 166. P. 227.
- 26. *Matsuzawa Y., Ayabe M., Nishino J. //* Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 71. P. 435.
- 27. Dubnikova I., Kuvardina E., Krasheninnikov V. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 259.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УЛК 541.64

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

© 2021 г. А. С. Шуршина¹, А. Р. Галина¹, Р. Ю. Лаздин¹, В. В. Чернова¹, Е. И. Кулиш^{1*}

 $^{1} \Phi$ едеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Башкирский государственный университет", Уфа, Башкортостан

> *E-mail: onlyalena@mail.ru Поступила в редакцию 20.11.2020; после доработки 26.01.2021; принята в печать 22.02.2021

Проведено изучение влияния содержания натриевой соли сукцинила хитозана, а также присутствия модифицирующих добавок (этанола и глицерина) на кинетику высвобождения лекарственного вещества (ЛВ) диоксидина из жидкой лекарственной формы. Установлено, что добавление к жидкой лекарственной форме на основе сукцинила хитозана этанола сопровождается изменением вязкостных характеристик полимера, что приводит к уменьшению количества ЛВ, удерживаемого полимерной цепью, и увеличению скорости высвобождения диоксидина. Введение глицерина, напротив, приводит к уменьшению скорости высвобождения ЛВ и коэффициента диффузии, что сопровождается усилением пролонгирующего действия полимера на выход ЛВ из жидкой лекарственной формы за счет повышения обшей вязкости системы.

Ключевые слова: лекарственное вещество, жидкие лекарственные формы, полисахарид, модификация, относительная вязкость, степень агрегации, коэффициент диффузии. DOI: 10.31857/S0207401X21070098

ВВЕЛЕНИЕ

К проблеме создания эффективных и действенных лекарственных средств приковано внимание многих ученых [1–9]. Имеется большое количество работ, посвященных синтезу новых веществ с ярко выраженной фармакологической активностью [10–13]. Но следует понимать, что синтез нового лекарственного вещества (ЛВ) еще не означает создание лекарства, поскольку лекарство (лекарственное средство, лекарственный препарат) и лекарственное вещество – далеко не одно и то же [14, 15]. Синтез принципиально новых лекарственных веществ – явление редкое. Основные затраты времени и ресурсов занимают доклинические и клинические испытания, в том числе проверка токсичности, подбор оптимальной и предельной доз, а также отработка устойчивой технологии. Приготовление новых, более эффективных лекарственных форм на основе давно известных ЛВ способно возместить вложенные на исследования средства намного быстрее. Поэтому задача разработки новых и оптимизация ныне существующих лекарственных форм [16] на основе известных ЛВ очень актуальна.

Лекарственная форма, в которой находится ЛВ, является очень важным показателем биодоступности и эффективности фармакологического действия лекарственного препарата [17]. Фактически избранная форма применения может быть причиной того, что приготовленное лекарство или совсем не окажет воздействия на организм, или оно будет весьма незначительным.

Среди основных лекарственных форм выделяют и жидкие лекарственные формы (ЖЛФ). Как и любые другие формы, ЖЛФ имеют свои преимушества и недостатки [18]. В качестве достоинств можно отметить высокую биологическую доступность ЛВ, отсутствие раздражающего действия на слизистые оболочки, удобство приема (особенно в детской и гериатрической практике), а в качестве недостатков – относительную неустойчивость в процессе хранения, высокую скорость элиминации, возможность служить благоприятной средой для развития микроорганизмов и др.

Некоторые из указанных недостатков могут быть практически устранены за счет добавления в раствор лекарственного препарата модифицирующих добавок, повышающих вязкость, - главным образом полимеров [17, 19]. Следствием повышения вязкости является, например, замедление многих физико-химических процессов, которые могут привести к ухудшению их характеристик, таких как окисление или гидролиз. Если полимер при этом будет обладать бактерицидным или бактериостатическим действием, то это позволит исключить процесс развития микроорганизмов.

Кроме того, введение полимеров в ЖЛФ позволяет улучшить растворимость лекарственного начала и повысить его проницаемость через клеточные мембраны [20, 21], пероральную биодоступность [22–24]. Наличие соответствующего полимера в ЖЛФ не только улучшает биодоступность, но и обеспечивает пролонгированное высвобождение ЛВ [25]. Варьируя природу используемых полимеров и лекарств, можно создавать различные комбинации лекарственных средств, ранее несовместимых друг с другом [26].

В качестве загущающей основы для создания ЖЛФ лекарственных препаратов перспективным представляется использование аминополисахарида хитозана и его производных [27], обладающих комплексом уникальных свойств, таких как биосовместимость с тканями организма, бактериостатичность, способность к биодеградации и многих других [28–34]. Вместе с тем, использование модифицирующих добавок, как полимерных, так и низкомолекулярных, приводящих к повышенной вязкости ЖЛФ, может существенным образом сказаться на фармакодинамике и фармакокинетике лекарственного препарата.

Таким образом, целью данной работы было изучение влияния модифицирующих добавок на процесс высвобождения лекарственных веществ из ЖЛФ. В качестве полимерной модифицирующей добавки использовано водорастворимое производное хитозана — натриевая соль сукцинила хитозана, в качестве низкомолекулярных добавок — этанол и глицерин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят образец натриевой соли сукцинила хитозана (СХТЗ) производства ЗАО "Биопрогресс" (г. Щёлково, Россия, ТУ 9284-027-11734126-08) с молекулярной массой 67000 а.е.м. Степень замещения СХТЗ по аминогруппам составляет 75%. Степень деацетилирования исходного образца хитозана, из которого был получен СХТЗ, составляла 82%. Полное растворение СХТЗ в бидистиллированной воде происходило в течение 1 сут. В качестве ЛВ использовался антибиотик диоксидин (ДО) производства ОАО "Новосибхимфарм" (г. Новосибирск, Россия). Лекарственное вешество использовали без дополнительной очистки. Для изучения взаимодействия ЛВ с полимером были исследованы УФ-спектры индивидуальных соединений и их смесей на спектрофотометре "UV-2600" с интегрирующей сферой ISR-2600Plus компании "Shimadzu" (Япония) в диапазоне длин волн 200-400 нм. Концентрация

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

растворов СХТЗ, используемых в ходе исследования, составляла $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, концентрация ДО – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для определения константы устойчивости (K_{ycr}) аддуктов реакции и их состава использовали методы изомолярных серий и мольных отношений [35].

Относительную и текущую характеристическую вязкость разбавленных растворов полимеров определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при температуре $T = (25 \pm 1)$ °C, используя подход Баранова, позволяющий исключить влияние эффекта полиэлектролитного набухания на значение характеристической вязкости полимера [36]. Согласно подходу Баранова [37], значение $d\ln(\eta_{\text{отн}})/dc$ в каждой точке кривой зависимости $\ln\eta_{\text{отн}}$ от *с* может рассматриваться как "текущее значение характеристической вязкости":

$$\left[\eta\right]^* = \frac{\partial \ln(\eta_{\text{отн}})}{\partial c},\tag{1}$$

где $\eta_{\text{отн}}$ — значение относительной вязкости раствора полимера, *с* — концентрация полимера в растворе.

Очевидно, что при $c \to 0$ величина [η]* соответствует начальному наклону кривой зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от *c* и совпадает с величиной характеристической вязкости [η], описывающей поведение изолированной макромолекулы.

Для определения возможности протекания агрегационных процессов использовали следующие рассуждения. При описании вязкостных свойств разбавленных растворов, как правило, исходят из линейной зависимости приращения вязкости от концентрации полимерного раствора. Однако в случае полярных полимеров, к которым относится СХТЗ, существует вероятность протекания обратимых агрегационных процессов, которые могут иметь место не только в области полуразбавленных, но даже и в области разбавленных растворов. В этом случае вклад в вязкость вносят не отдельные частицы с объемом V_0 , а их агрегаты, объем которых V(n) зависит не только от числа составляющих его частиц *n*, но и от плотности их упаковки, характеризуемой фрактальной размерностью *D*:

$$V(n) = V_0 n^{3/D}.$$
 (2)

В результате неплотной упаковки частиц в агрегате их вклад в вязкость начинает зависеть от концентрации нелинейно:

$$\Delta \eta \sim \eta_0 c^{\delta}, \quad \delta > 1. \tag{3}$$

Следовательно, любое отклонение показателя δ от единицы свидетельствует о том, что данная система является структурированной. При этом обработка экспериментальных зависимостей удельной вязкости растворов СХТЗ от его концентрации в воде и водно-спиртовых растворах, в двойных логарифмических координатах позволяет определить степенной показатель δ в зависимости (3) и фактически найти "текущее значение агрегированности системы".

Абсолютную (динамическую) вязкость определяли на модульном динамическом реометре Haake Mars III компании Thermo Fisher Scientific (Германия) при температуре 25° С в режиме сдвигового деформирования в диапазоне скоростей от 0.01 до 10 с⁻¹.

Кинетику выхода ЛВ из жидкой лекарственной формы оценивали методом диализа при термостатируемых условиях при температуре $(25 \pm 1)^{\circ}$ С. Для этого раствор полимера определенной концентрации, предварительно смешанный с ЛВ, помещали в целлофановый мешок и опускали в сосуд, наполненный бидистиллированной водой. Пробы диализата отбирали через определенные промежутки времени и рассчитывали количество выделившегося ЛВ методом спектрофотометрии в УФ-области при длине волны, соответствующей максимуму поглощения ЛВ. В качестве раствора сравнения использовали раствор полимера. Количество ЛВ, выделившееся из пленки к моменту времени $t(G_s)$, оценивали по калибровочной кривой. Момент установления в растворе постоянной концентрации ЛВ (G_∞) считали моментом установления равновесия. Коэффициенты диффузии определяли, основываясь на подходе Кранка [38]. При условии $G_s/G_{\infty} \le 0.5$

$$G_s / G_{\infty} = \left[16 D_s t / \pi L^2 \right]^{0.5},$$

где $G_s(t)$ — концентрация десорбированного вещества в момент времени t, G_{∞} — значение G_s при $t \rightarrow \infty$, L — толщина полупроницаемой мембраны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На сегодняшний день имеются многочисленные свидетельства того, что степень фармакологического действия препарата зависит не только от типа и количества лекарственного вещества, всасывающегося в организм, но и от формы лекарственного препарата [39]. Причина этого в том, что лекарственный препарат попадает в системный кровоток сразу только при внутрисосудистом введении. При всех других способах введения этому предшествует целый ряд разнообразных процессов. Прежде всего ЛВ должно высвободиться из лекарственной формы. Когда лекарство перешло в растворимую, пригодную к поглощению форму, ему еще предстоит преодолеть ряд мембран, перед тем как проникнуть в капиллярное русло и попасть в системный кровоток. То есть, когда лекарство вводится в организм внесосудистым путем, целый ряд химико-фармацевтических и медико-биологических (эндогенных) факторов

способны оказать существенное влияние на его биодоступность [40]. Не рассматривая эндогенные факторы, обратим внимание на влияние наличия вспомогательных веществ в лекарственной форме на процесс высвобождения ЛВ.

Для начала необходимо учесть, что вспомогательное вещество (в нашем случае – это СХТЗ) или вещества могут быть неиндифферентными по отношению к ЛВ и друг к другу [41]. Так происходит и в нашем случае. Спектр поглощения ДО в водном растворе имеет три максимума поглощения: при 235, 266 и 382 нм (рис. 1). При добавлении в раствор эквивалентного количества СХТЗ, который при концентрации $10^{-5}-10^{-1}$ моль/л в УФ-области не поглощает, интенсивность пика поглощения ДО заметно возрастает, а максимумы поглощения батохромно сдвигаются примерно на 3–5 нм.

По различию в значениях длин волн, $\Delta\lambda$, соответствующих максимуму поглощения комплекса и индивидуального ЛВ, можно оценить энергию связи в комплексном соединении по формуле Планка:

$$\Delta E = \frac{hc}{\Delta\lambda},$$

где ΔE — энергия связи, h — постоянная Планка, c — скорость света.

Значение энергии связи в комплексах СХТЗ с ДО, оцененное по сдвигу максимумов поглощения в УФ-спектрах, составляет порядка 10– 15 кДж/моль. Небольшие значения величин энергий связи позволяют предположить, что комплексообразование осуществляется посредством водородных связей.

Состав аддуктов реакции, определенный методами изомолярных серий и молярных отношений, составил 1 : 1. Константа устойчивости равна 1.2 · 10⁵ л/моль.

Поскольку комплекс СХТЗ-ДО в предельно разбавленном растворе может быть охарактеризован как соединение со средней устойчивостью, оно принципиально способно обеспечить определенный уровень пролонгирования действия лекарственного вещества за счет его закрепления на цепи полимера. И действительно, как видно из кривой 1 рис. 2а, выход ДО из разбавленного раствора СХТЗ происходит достаточно медленно. Кинетические кривые выхода ЛВ при этом достигают предела, соответствующего равновесному выходу ДО. По разнице между значением оптической плотности D, соответствующей равновесному выходу ДО, и оптической плотности, соответствующей количеству ЛВ, введенного в раствор, можно определить значение $\beta_{\text{равн}}$ – равновесно закрепленного на макромолекулярной цепи количества ЛВ. Обращает на себя внимание тот факт, что в общем случае, чем выше концентра-



Рис. 1. УФ-спектр ДО (1), СХТЗ (2) и раствор СХТЗ-ДО (3).

ция СХТЗ в растворе, тем меньше значение $\beta_{\text{равн}}$. Данный факт позволяет допустить, что с повышением вязкости раствора СХТЗ эффект пролонгирования фактически может нивелироваться.

Зависимость коэффициентов диффузии высвобождения ДО из ЖЛФ на основе СХТЗ представлена в табл. 1. Видно, что по мере увеличения концентрации СХТЗ в растворе происходит закономерное уменьшение прочно закрепленного на цепи полимера количества ДО и, соответственно, увеличение коэффициента диффузии. То есть повышение концентрации полимера в растворе сопровождается не уменьшением, как можно было бы ожидать, а повышением значения скорости высвобождения ДО из ЖЛФ.

Наиболее вероятной причиной уменьшения значения $\beta_{\text{равн}}$ при увеличении содержания СХТЗ в растворе является общее повышение вязкости (табл. 1), которое сопровождается имеющим место структурообразованием полимера. В свою очередь, структурообразование связано с уменьшением размера макромолекулярного клубка (уменьшением текущего значения характеристической вязкости) и агрегацией макромолекул, что приводит к уменьшению доступности звеньев СХТЗ для взаимодействия с ДО и делает эффект пролонгирования не столь очевидным (табл. 2).

К такому же эффекту (уменьшению значения $\beta_{\text{равн}}$ и увеличению коэффициентов диффузии) приводит добавление в раствор, содержащий СХТЗ и ДО, модифицирующей добавки — этанола. Как видно из данных рис. 26, чем больше спирта находится в растворе, тем меньше количество прочно закрепляемого на полимерной цепи ЛВ.

Следует сказать, что присутствие этанола в системе СХТЗ — растворитель сопровождается целым рядом изменений в конформационно-надмолекулярном состоянии полимера в растворе [42]. Так, добавление спирта приводит к сжатию макромолекулярного клубка, на что однозначно указывает уменьшение текущей характеристической вязкости полимера в растворе, и повышению показателя агрегированности макромолекул (табл. 2).

Сжатие макромолекулярного клубка, так же как и повышение степени агрегированности, являются факторами, препятствующими закреплению ЛВ на макромолекуле. В результате происходят закономерные изменения скорости выхода ДО из раствора СХТЗ и значений коэффициентов диффузии.

Несколько иное влияние на состояние полимера в растворе оказывает другая часто используемая в медицинской практике добавка — глицерин, также "структурно" неиндифферентная по отношению к СХТЗ [43]. Справедливости ради отметим, что в отличие от этанола присутствие глицерина слабее сказывается и на конформационном, и на надмолекулярном состояниях полимера в растворе (см. табл. 2). При этом подобное различное влияние глицерина и этанола на состояние СХТЗ проявляется в широком концентрационном диапазоне.

Различие в действии одноатомного (этанол) и многоатомного (глицерин) спиртов на конформационно-надмолекулярное состояние СХТЗ обусловлено следующим. Ни этанол, ни глицерин не растворяет СХТЗ. При этом введение этанола в раствор полимера в количестве ~50% и более от объема растворителя приводит к фазовому выделению полимера из растворов. При использовании в качестве модифицирующей добавки многоатомного спирта глицерина складывается несколько иная ситуация. Многоатомный спирт не способен растворить полимер, но и не способен инициировать процесс разделения фаз даже при многократном превышении количества модифицирующей добавки над количеством рас-



Рис. 2. Кинетическая кривая выхода ДО из раствора СХТЗ концентрацией 0.2 (1), 1.5 (2), 3.0 (3), 5.0 г/дл (4) – a и 1.5 г/дл – b, содержащей модифицирующую добавку этанол (1–3) и глицерин (4–b) в концентрации 1 (1, 4), 2 (2, 5) и 3 моль/л (3, b). Содержание ДО в растворе – 10^{-4} моль. Штриховыми линиями дано значение оптической плотности D, соответствующее количеству ДО, введенного в раствор полимера.

творителя. Таким образом, многоатомный спирт играет роль сорастворителя, а одноатомный — осадителя.

Следствием различного характера влияния этих модифицирующих добавок на макромолекулы СХТЗ является различие в процессах высвобождения ЛВ из ЖЛФ, содержащей этанол (рис. 26, кривые 1-3) и глицерин (рис. 26, кривые 4-6). Анализируя данные, представленные на рис. 26, можно отметить, что в отличие от тех закономерностей, которые имели место при повышении концентрации этанола в растворе, добавление глицерина не приводит к изменению значения $\beta_{\text{равн}}$. Более того, повышение содержания глице-

С _{СХТЗ} , г/дл	Используемая добавка	$C_{ m добавки},$ моль/л	$D \cdot 10^{10}, \mathrm{cm}^2/\mathrm{c}$	$\beta_{\text{равн}}$, мас.%	η, Па•с	η_{oth}
0.1	_	_	0.84	80	0.009	1.2
1.0	—	—	1.12	63	0.010	1.9
1.5	—	—	1.45	38	0.012	7.9
	этанол	1	2.12	34	0.020	10.1
		2	2.48	22	0.032	25.5
		3	2.76	20	0.035	31.6
	глицерин	1	1.43	36	0.024	7.9
		2	1.30	34	0.037	8.3
		3	1.25	33	0.040	10.2
2.0	—	—	1.65	19	0.028	31.6
	этанол	1	1.88	13	0.038	63.3
		2	2.27	12	0.055	79.5
		3	2.76	10	0.064	100.2
	глицерин	1	1.52	17	0.040	38.9
		2	1.42	16	0.058	48.6
		3	1.23	15	0.073	56.4
6.0	—	—	2.20	13	0.088	630.1
8.0	_	—	2.27	12	0.100	978.5

Таблица 1. Результаты обработки данных, полученных из кинетических кривых высвобождения ДО из растворов СХТЗ

Таблица 2. Характеристики разбавленного раствора СХТЗ в присутствии модифицирующих добавок

<i>C</i> _{СХТЗ} в растворе, г/дл	Используемая добавка	$C_{ m добавки},$ моль/л	[η]*, дл/г	δ*
0.1	этанол	0	3.2	1.01
		1	2.7	1.10
		2	2.5	1.13
		3	2.3	1.16
0.5		0	2.3	1.14
		3	2.2	1.40
1.0		0	2.1	1.20
		3	1.9	1.85
0.1	глицерин	1	3.2	1.01
		2	3.1	1.02
		3	3.1	1.03
0.5		3	2.3	1.15
1.0		3	2.0	1.25

рина в растворе сопровождается уменьшением значений коэффициентов диффузии, а не увеличением, как это было при использовании этанола.

64

Обращает на себя внимание тот факт, что введение низкомолекулярных модифицирующих добавок этанола и глицерина в раствор СХТЗ-ДО сопровождается дополнительным ростом как абсолютной (динамической), так и относительной вязкости (табл. 1). При этом значения динамической вязкости больше для добавок СХТЗ-глицерин, а относительной – для добавок СХТЗ-этанол. Поскольку относительная вязкость показывает. какой вклад в общее значение вязкости системы дает именно полимер, можно утверждать, что именно введение этанола сопровождается большим дополнительным структурированием макромолекул, в то время как высокие значения динамической вязкости в системе СХТЗ-вода-глицерин обусловлены высокой вязкостью самого глицерина.

Поскольку вязкость ЖЛФ невысока, то именно усиление процессов структурообразования полимера в растворе, вызванное либо повышением содержания СХТЗ в растворе, либо введением низкомолекулярной модифицирующей добавки, приводит к уменьшению доли прочно закрепленного на полимерной цепи ЛВ. Соответственно, зависимость вязкости от значения количества ЛВ, прочно удерживаемого полимерной цепью, корректнее описывается в координатах "относительная вязкость — β ", чем в координатах "абсо-лютная вязкость — β " (см. рис. 3*a* и *б*). Это позволяет утверждать, что количество ЛВ, закрепляемого на макромолекуле, определяется не просто вязкостью среды, а скорее степенью структурированности макромолекул, меру которой отражает именно относительная вязкость.

Таким образом, варьируя природу и количество модифицирующей добавки, можно в существенной степени регулировать скорость высвобождения лекарственного препарата из ЖЛФ. В тех случаях, когда повышение вязкости связано с агрегацией макромолекул за счет имеющего место структурообразования полимера, значения $\beta_{\text{равн}}$ будут уменьшаться, и этот факт будет приводить к увеличению значений коэффициентов диффузии. Но если добиться повышения вязкости не за счет структурирования полимера в растворе, а, например, за счет повышения вязкости растворителя, это не скажется на значении удерживаемого цепью количества ЛВ, но приведет к уменьшению значений коэффициентов диффузии высвобождения ЛВ за счет общего повышения вязкости системы, т.е. к более выраженному пролонгированному эффекту.

Справедливости ради надо заметить, что диффузия лекарственных веществ из лекарственной формы не всегда коррелирует с их абсорбцией и



Рис. 3. Зависимость количества ЛВ, удерживаемого полимерной цепью, от динамической (*a*) и относительной (δ) вязкости раствора СХТЗ в отсутствие модифицирующей добавки (\odot) и в присутствии этанола (\blacklozenge) и глицерина (\blacksquare) в полулогарифмических координатах.

всасыванием. Имеется множество экспериментальных данных, подтверждающих тот факт, что в жидких и мягких лекарственных формах не только ее реологические свойства, но и тип основы, наличие ПАВ и растворителей влияют на процесс всасывания [44, 45]. Например, мази с витаминами А, С, а также мази многих сульфаниламидов, резорцина, левомицетина и других антибиотиков более эффективны на водных основах – гелях полиэтиленоксила и других, чем на жировых [45-47]. Мази оксида цинка на гидрофильных основах, напротив, малоэффективны по сравнению с мазями на жировой основе [45]. Некоторые вспомогательные вешества способствуют образованию полиморфных структур лекарственных веществ, что обуславливает их бионеэквивалентность. Например, в присутствии твина-80 образуется наиболее активная полиморфная форма метилпреднизолона [45, 46]. Таким образом, вопрос о влиянии лекарственной формы и вспомогательных веществ на процессы диффузии и абсорбции лекарственного вешества из лекарственной формы требует дальнейшей проработки.

выводы

1. Исследована кинетика высвобождения лекарственного вещества диоксидина из жидкой лекарственной формы, модифицированной натриевой солью сукцинила хитозана. Установлено, что повышение содержания последнего в ЖЛФ приводит к уменьшению доли ЛВ, удерживаемого полимерной цепью, и, соответственно, к увеличению скорости выделения лекарственного вещества из жидкой лекарственной формы.

2. Установлено, что добавление к жидкой лекарственной форме на основе СХТЗ дополнительной модифицирующей добавки этанола сопровождается сжатием макромолекулярного клубка, увеличением степени агрегации макромолекул и резким ростом относительной вязкости. В результате в присутствии этанола имеет место уменьшение количества ДВ, удерживаемого полимерной цепью, и увеличение скорости высвобождения диоксидина.

3. Добавление к жидкой лекарственной форме на основе СХТЗ дополнительной модифицирующей добавки глицерина практически не сказывается на размере макромолекулярного клубка и степени агрегации макромолекул, но сказывается на общей вязкости системы. Как следствие, количество ЛВ, удерживаемого полимерной цепью, не изменяется, а скорость высвобождения ЛВ и коэффициент диффузии уменьшаются, что приводит к усилению пролонгирующего действия полимера на выход лекарственного вещества из жидкой лекарственной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Poon W., Kingston B.R., Ouyang B. et al.* // Nat. Nano-technol. 2020. V. 15. P. 819.
- Ma Z., Li J., Lin K. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 4615.
- Johnson A., Kong F., Miao S. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 18037.
- Yuan Y., Song J., Zhang M. et al // Ibid. 2020. V. 10. P. 15497.
- Boström J., Brown D., Young R. et al. // Nat. Rev. Drug Discov. 2018. V. 17. P. 709.
- Stewart C.A., Finer Y., Hatton B.D. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 895.
- Doi N., Yamauchi Y., Ikegami R. et al. // Polym. J. 2020. V. 52. P. 1375; https://doi.org/10.1038/s41428-020-0387-9
- Shin D.Y., Park J., Choi M. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 16811.
- Moradali M.F., Rehm B.H.A. // Nat. Rev. Microbiol. 2020. V. 18. P. 195.
- Solano L.N., Nelson G.L., Ronayne C.T. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 17969.
- 11. *Blakemore D.C., Castro L., Churcher I. et al.* // Nature Chem. 2018. V. 10. P. 383.
- 12. Butler M.S., Paterson D.L. // J. Antibiot. 2020. V. 73. P. 329.
- Efange N.M., Lobe M.M.M., Keumoe R. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 17932.
- Полный медицинский справочник фармацевта. М.: Эксмо, 2013.
- Муравьев И.А. Технология лекарств. Изд. 3-е, переработанное и дополненное. Т. 1. М.: Медицина, 1980.
- 16. Каркищенко В.Н., Каркищенко Н.Н., Шустов Е.Б. Фармакологические основы терапии. Тезаурус: Руководство для врачей и студентов. Изд. 3-е – новая редакция. М., СПб: Айсинг, 2018.
- 17. *Марченко Л.Г., Русак А.В., Смехова И.Е.* Технология мягких лекарственных форм. СПб.: СпецЛит, 2004.
- Гаврилов А.С. Фармацевтическая технология. Изготовление лекарственных препаратов. М.: ГЭО-ТАР-Медиа, 2010.
- 19. *Демина Н.Б.* Дис. ... д-ра фарм. наук. М.: ГОУ ВПО "Московская медицинская академия", 2003.
- Russo J., Fiegel J., Brogden N.K. // Pharmaceutics. 2020. V. 12. Issue 12. P. 1214.
- Sipos B., Szabó-Révész P., Csóka I. et al. // Ibid. Issue 8. P. 697.
- 22. Potharaju S., Mutyam S.K., Liu M. et al. // Pharm. Develop. Technol. 2020. V. 25. Issue 5. P. 625.
- 23. Ronchi F., Sereno A., Paide M. et al. // J. Drug Delivery Sci. Technol. 2019. V. 54. P. 101273.
- 24. *Salvi V., Pawar P.* // Pharm. Nanotechnol. 2020. V. 8. Issue 2. P. 133.
- 25. Bhalerao H., Koteshwara K.B., Chandran S. // AAPS PharmSciTech. 2019. V. 20. Issue 7. P. 272.
- 26. Bergstrom C.A.S., El Sayed M., Alhalaweh A. // Mol. Pharmaceutics. 2020. V. 17. Issue 10. P. 4018.

- 27. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М.: ИКЦ "Академкнига", 2006.
- Park H., Park K. // ACS Symposium Series. V. 2 / Eds. Ottenbrite R.M., Huang S.J., Park K. V. 627. Washington, D.C.: ACS, 1996. P. 7.
- Yin Y., Yang Y., Xu H. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. Issue 13. P. 2835.
- Bell C.L., Peppas N.A. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 122. P. 125.
- Rabea E.I., Badawy M.E.T., Stevens C.V. // Biomacromolecules. 2003. № 4. P. 1457.
- Sivakumar M., Paduranga Rao K. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. Issue 14. P. 3045.
- 33. Chuang W.Y., Young T.H., Yao C.H., Chiu W.Y. // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 1479.
- 34. *Чернова В.В., Шуршина А.С., Кулиш Е.И. //* Хим. физика. 2018. Т. 37. № 6. С. 83.
- Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986.
- 36. Чернова В.В., Шуршина А.С., Базунова М.В., Кулиш Е.И. // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 4. С. 616.
- Баранов В.Г., Френкель С.Я., Агранова С.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29. С. 745.

- 38. *Crank J*. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- 39. *Крылов Ю.Ф., Бобырев В.М.* Фармакология. М.: ВУНМЦ МЗ РФ, 1999.
- 40. Шуршина А.С., Галина А.Р., Чернова В.В., Кузина Л.Г., Кулиш Е.И. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 56.
- 41. Фармакология / Под ред. Аляутдина Р.Н. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004.
- 42. Базунова М.В., Чернова В.В., Лаздин Р.Ю., и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 51.
- 43. Lazdin R., Bazunova M., Chernova V. et al. // Chem. and Chem. Technol. 2019. Issue 13. № 3. P. 352.
- 44. Гладышев В.В., Давтян Л.Л., Дроздов А.Л., Бирюк И.А., Кечин И.Л. Биофармация. Днипро: ЧМП "Экономика", 2018.
- 45. Тихонов А.И., Ярных Т.Г., Зупанец И.А. и др. Биофармация. Харьков: изд-во НФаУ: Золотые страницы, 2003.
- Фармацевтические и медико-биологические аспекты лекарств / Под ред. Перцева И.М., Зупанца И.А. Харьков: изд-во НФАУ, 1999.
- Большаков В.Н. Вспомогательные вещества в технологии лекарственных форм. Л.: Ленингр. хим.фармац. ин-т, 1991.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА Наноматериалов =

УДК 544.47

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НАНОЧАСТИЦЕ ЗОЛОТА, НАНЕСЕННОЙ НА ПОДЛОЖКУ ГРАФИТА С РАЗЛИЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

© 2021 г. Н. В. Дохликова^{1*}, А. К. Гатин¹, С. Ю. Сарвадий¹, С. А. Озерин¹, Е. И. Руденко¹, М. В. Гришин¹, Б. Р. Шуб¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия *E-mail: dohlikovanv@gmail.com

> Поступила в редакцию 21.05.2020; после доработки 28.09.2020; принята в печать 20.10.2020

Методом квантово-химического моделирования системы наночастиц золота на подложке графита с различными дефектами показано понижение плотности состояний атомов золота при адсорбции водорода вблизи интерфейса. Дефекты подложки, такие как вакансии и обрывы плоскости графена, способствуют снижению плотности состояний при адсорбции атомов водорода.

Ключевые слова: теория функционала плотности, наночастицы, золото, водород, графит, адсорбция, квантово-химическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X21070025

введение

Одни из наиболее перспективных типов структурированных на наноуровне покрытий образованы наночастицами, нанесенными на подложки различной природы. Варьируя элементный состав и размеры наночастиц, а также типы подложки, можно получать функциональные наноматериалы с гибкими и управляемыми свойствами [1]. Подложки могут оказывать достаточно разнообразное влияние на параметры наночастиц, их размеры и химический состав [2], оптические [3, 4] и химические свойства [5]. Вследствие этого изменяются поверхностное распределение наночастиц [6, 7], их зарядовое состояние [8] и характеристики химических реакций на поверхности [9]. Эти эффекты могут оказаться полезными как при создании элементов сложных систем, например, электроники с размером элементов <100 нм [10], так и при непосредственном использовании наноматериалов в качестве сенсоров [11, 12], катализаторов [13, 14] или сорбентов [15]. Взаимодействие наночастицы и подложки по сути можно упростить, выделив изменение атомной структуры наночастицы вследствие взаимодействия с подложкой и изменение ее заряда вследствие разности энергий Ферми свободной наночастицы и подложки. При этом необходимо помнить, что процессы трансформации атомной и электронной структур наночастицы при взаимодействии с подложкой влияют друг на друга. Указанное приближение до более явных дескрипторов вводится для интерпретации результатов исследования и прогнозирования свойств новых наносистем.

Если говорить о пространственном перераспределении электронов между наночастицей и подложкой, т.е. о приобретаемом заряде наночастицы, то знак заряда будет зависеть от энергий Ферми изолированных наночастицы и подложки [16]. Для наночастиц благородных и переходных металлов, в том числе и наночастиц золота, электронное строение удобно представлять в рамках модели центра *d*-зоны [17]. Соответственно, если наночастица приобретает отрицательный заряд, то "центр тяжести" заполненных состояний в случае *d*-орбиталей атомов Au сдвигается вверх по энергии в сравнении с нейтральным металлическим кластером. Если же наночастица заряжена положительно, то ситуация обратная. Однако взаимодействие с подложкой также может быть причиной достаточно существенных изменений атомного строения наночастицы, которые сопровождаются эволюцией электронной структуры. В целом эти факторы взаимосвязаны и влияют на физико-химические свойства наночастицы совместно.

На графитовой подложке можно ожидать присутствие различных дефектов, как единичных, так и многоатомных, которые также оказывают влияние на атомную и электронную подсистему нанесенной наночастицы [18]. Исследование адсорбционных свойств такой системы на примере атома Н актуально не только в прикладном, но и в фундаментальном смысле, поскольку подложка графита представляет собой поверхность с хорошо определенной атомной структурой, а атом Н является типичным модельным объектом при исследовании адсорбции [19].

Однако наносистемы на основе наночастиц Аи на графитовой подложке также исследованы и в более сложных реакциях. Например, в работе [20] рассмотрен электрокатализ H₂O₂ с помощью композитной пленки на основе восстановленного оксида графена, наночастиц Аи и полиоксометаллата. Полученный нанокомпозит с наночастицами Аи обладал большей электрокаталитической активностью, чем нанокомпозит с одним полиоксометалатом. Авторы связывают такое улучшение каталитических свойств с синергетическим эффектом подложки и наночастиц. Похожий нанокомпозит на основе анионных наночастиц Аи и кластеров полиоксиметалата на восстановленном оксиде графена исследован как биосенсор мочевой кислоты в работе [21]. Анализ показал, что описанная выше система обладает приемлемыми аналитическими характеристиками, стабильностью и селективностью благодаря высокой диффузии и передаче заряда. В работе [22] созданы и протестированы новые, сверхчувствительные биосенсоры для обнаружения ДНК, представляющие собой графен с нанесенными на него наночастицами Аu. Установлено, что с помощью синтезированных наносистем можно достичь чувствительности этих сенсоров до 0.057 фмоль. Можно заключить, что добавление наночастиц Аи в состав нанокомпозита повышает его проводящие и реакционные свойства, что актуально для практического применения.

Кроме того, структура примесей золота в составе биметаллических кластеров также широко изучена. Например, подробное исследование наночастиц Au/Pd, нанесенных на графен, показало [23], что кластеры каталитических биметаллических наночастиц представляют собой ядра Au, заключенные в оболочку Pd. Несмотря на то, что катализаторы гидрирования на основе палладия давно известны, эти исследования актуальны как для более эффективного синтеза промышленных катализаторов, так и для лучшего понимания микроскопических механизмов элементарных реакций.

Исследование взаимодействия графена с золотом на уровне одного внедренного атома Au проведено в работе [24] на примере каталитической реакции гидрохлорирования ацетилена. Моделирование механизма реакции методом теории функционала плотности (DFT) показало, что добавление атома азота может снизить энергию активации. В работе [25] исследовано взаимодействие наночастицы золота с графитовой подложкой на примере наносистем кластера золота Au_{12} и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) C_6H_6 , $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{16}$, $C_{96}H_{18}$. Результаты исследований показали, что характер взаимодействия в системе Au—ПАУ на 45% дисперсионный, на 35% электростатический и на 20% ковалентный. Однако авторы этих работ отмечают, что влияние ПАУ на кластер зависит также от размера самого ПАУ.

В наших предыдущих работах с помощью похожей кластерной модели уже исследовалось влияние графитовой подложки на адсорбцию атомов Н на наночастицах, смоделированных кластерами Au₁₃. В работе [26] для имитации воздействия подложки графита использована наночешуйка графена, а в работе [27] с помошью двух наночешуек графена разного размера, расположенных параллельно друг другу, смоделирован обрыв графитовой плоскости. В настоящей работе проведено исследование влияния графитовой подложки, в том числе и с дефектами, на адсорбционные свойства нанесенной наночастицы Аи в периодических условиях. Рассмотренные поверхностные дефекты включали в себя одноатомную вакансиию, поворот связи С-С на 90° или топологический дефект 5-7, обрыв плоскости графена типа "кресло" и "зигзаг". Также было исследовано влияние подвижности атомов Аи на взаимодействие с атомом Н, для чего расчеты проводились при фиксированном и незакрепленном положении атомов Аи.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Моделирование наносистемы, имитирующей наночастицу Au, нанесенную на графитовую подложку, проводилось с использованием метода DFT. Модель подложки представляла собой две графеновых плоскости, содержащих по шесть краевых атомов с каждой стороны. Расстояние между плоскостями после оптимизации атомной структуры с варьированием параметров ячейки равно 4.34 Å, объем расчетной ячейки – 24 · 10³ Å³.

В данном исследовании рассматривались следующие дефекты подложки: вакансия атома углерода, дефект 5-7, обрывы плоскости графена типа "кресло" и "зигзаг". Во всех случаях атомная структура верхней плоскости графена была дополнительно оптимизирована без варьирования параметров ячейки для устранения напряжений в структуре при соблюдении единообразия размеров расчетной ячейки.

В качестве исходной модели наночастицы Аи использовался 13-атомный икосаэдрический изомер кластера Аи. Атомная структура, т.е. взаимное расположение атомов кластера друг относительно друга, рассчитывалась при фиксированном положении всех атомов подложки. Поскольку данная работа посвящена исследованию вопросов, касающихся выявления изменений электронной структуры адсорбционного комплекса под влиянием подложки, полученная наносистема Аи-графит, соответствующая локальному энергетическому минимуму, удовлетворяет поставленным требованиям. Ожидаемо, что кластеры в наносистемах обрывом плоскости графита подвергаются с большему воздействию, из-за чего их атомная структура испытывает значительную трансформацию, особенно в системе с обрывом плоскости типа "зигзаг" (табл. 1). Изменения в системах с графитом без дефектов, с вакансией и дефектом 5-7 намного менее выраженные. Полученные результаты моделирования полностью соответствуют экспериментальным данным из работ [28–32]. Из этих данных следует, что металлические и металлоксидные наночастицы концентрируются вблизи краев графеновых листов, образующих графитовую подложку.

Анализ заселенности по Малликену и построение распределений электронной плотности наносистемы Au-графит показали накопление небольшого количества отрицательного заряда в кластере Au. Взаимное влияние кластеров друг на друга исследовано с помощью тестовых расчетов с варьированием размеров ячейки, т.е. расстояния между кластерами. Эти расчеты показали, что взаимное влияние кластеров в условиях наших расчетов пренебрежимо мало.

Моделирование атомной и электронной структуры проводилось с использованием свободных программных пакетов Quantum Espresso (QE) [33] и OpenMX (OMX) [34]. Для расчета электронной структуры использовано приближение локальной плотности (LDA) в ультрамягком псевдопотенциале, взятом из стандарной библиотеки псевдопотенциалов программного пакета QE. Данные условия расчета были выбраны на основании тестовых вычислений, которые показали лучшую сходимость по электронной подсистеме в исследуемой наносистеме Au-графит. Радиусы обрезания псевдопотенциалов атомов наносистемы выбраны исходя из рекомендованных в документации файлов псевдопотенциалов. Наборы атомноцентрированных базисных функций взяты из документации к программному пакету ОМХ.

Места адсорбции атомов водорода в системе (ниже для них будет использован термин "сайт") определялись как при фиксированном, так и при незакрепленном положении атомов Au, что было необходимо для исследования влияния подвиж-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

Таблица 1. Величины энергий связи 13-атомных кластеров Au с подложками графита без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом Стоуна–Уэльса (3), обрыв плоскости графена типа "кресло" (4), обрыв плоскости графена типа "зигзаг" (5)

	· · ·
Подложка	Энергия связи, эВ
1	-0.16
2	-0.42
3	-0.18
4	-1.60
5	-1.76

ности атомов Au на энергию связи с водородом. Для каждой системы проводилось моделирование различных сайтов: нескольких в окрестности границы кластера Au и графита (далее — вблизи интерфейса) и одного на вершине кластера, вдали от интерфейса. Для кластера Au на бездефектной подложке графита, подложке графита с атомной вакансией и подложке графита с дефектом 5-7 исследованы четыре сайта адсорбции: s1 — на вершине кластера и s2—s4 — вблизи интерфейса, вокруг кластера.

Для кластера Au, расположенного на краю оборыва плоскости графена типа "кресло" и "зигзаг", исследованы три сайта: s1—s3. В системе с обрывом плоскости типа "кресло" это сайты на вершине кластера s1, вблизи интерфейса над плоскостью графита s2 и вблизи интерфейса под плоскостью графита s3. В системе с обрывом типа "зигзаг" это сайты на вершине кластера s1 и два различных вблизи интерфейса — s2, s3. Примеры типичных сайтов приведены на рис. 1.

Расчет изменения спроектированной плотности состояний отдельных атомов вблизи сайта адсорбции атома Н является важной частью исследования, поскольку позволяет провести сопоставление результатов экспериментов с использованием методов сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС) и моделирования. Для получения более подробной информации отдельно изучено поведение s- и d-орбиталей атомов золота. В предыдущих работах мы показали, что именно состояния атомов в окрестности уровня Ферми вносят основной вклад в изменение туннельного тока в СТС-спектроскопии [26, 27]. При небольших напряжениях смещения U туннельный ток I будет определяться только плотностью состояний образца:

$$I(U) = \operatorname{const} \cdot M\rho_{tip}(0) \int_{-eU}^{0} \rho_{sample}(\varepsilon) d\varepsilon.$$
(1)

Здесь M – усредненное значение матричного элемента перекрывания волновых функций зонда и атомов поверхности, $\rho_{tip}(0)$ – аппроксимирован-



Рис. 1. Примеры выбранных сайтов адсорбции атома H на плоскости графита: *a* – на вершине кластера на подложке без дефектов, *б* – вблизи интерфейса на подложке без дефектов.

ное значение плотности состояний зонда вблизи уровня Ферми, $\rho_{sample}(\epsilon)$ — локальная плотность состояний образца, ϵ — собственные значения энергии.

Заметим, что влияние адсорбции на распределение плотности поверхностных состояний хорошо известно [16]. Именно этот эффект уменьшения плотности состояний в окрестности уровня Ферми, наблюдающийся в СТМ/СТС-экспериментах с системой Au—H, и позволяет детектировать акты взаимодействия (диссоциативной адсорбции) H с наночастицами Au.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Определено влияние подвижности атомов золота на величину энергии связи Au—H. Для системы с подложкой без дефекта это влияние наиболее заметно для сайта s1 (табл. 2). Моделирование адсорбции атомов H на подложках с единичными дефектами показало, что величины энергий связи вблизи интерфейса и на вершине различаются незначительно (табл. 3, 4), но для всех систем большую роль играет подвижность атомов Au. Можно отметить, что для системы с подложкой,

 		, св св,			у св св
Сайт	$E_{\rm cB}$, эВ	$R_{_{\rm CB}}$, Å	$E^*_{_{\mathrm{CB}}}$, эВ	$R_{\rm cB}^*$, Å	$E_{\rm cb} - E_{\rm cb}^*$, эB
s1	-3.34	1.62	-3.94	1.80; 1.81	0.60
s2	-3.49	1.76; 1.78	-3.67	1.78; 1.77	0.18
s3	-3.35	1.88; 1.71	-3.55	1.72; 1.87	0.20
s4	-3.29	1.73; 1.86	-3.46	1.84; 1.72	0.17

Таблица 2. Энергия и длина связи для сайтов адсорбции атома H на кластере Au на бездефектной подложке при фиксированном положении атомов Au, E_{cB} и R_{cB}^* , и при нефиксированном положении атомов Au, E_{cB}^* и R_{cB}^*

Примечание: здесь и во всех последующих таблицах указаны через запятую длины связи $R_{\rm cB}$, $R_{\rm cB}^*$ от атома H до ближайших атомов Au.



Рис. 2. Спроектированные плотности состояний: 1 - d-орбиталей атомов Au до адсорбции H, 2 - d-орбиталей атомов Au после адсорбции H, 3 - s-орбиталей атомов Au до адсорбции H, 4 - s-орбиталей атомов Au после адсорбции H. Сайты на бездефектном графите: a - на вершине, $\delta -$ вблизи интерфейса, на графите с вакансией; e - на вершине; e - вблизи интерфейса, на графите с дефектом 5-7; $\partial -$ на вершине; e - вблизи интерфейса. Атомы Au, ближайшие к атому H, помечены крестиками. Атомы Au, для которых проводился расчет плотностей состояний, отмечены кружками.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

Сайт	$E_{\rm cb},$ эВ	$R_{\rm CB}$, Å	$E^*_{_{\mathrm{CB}}}$, эВ	$R^*_{\rm \scriptscriptstyle CB}$, Å	$E_{\rm cb} - E_{\rm cb}^*$, эВ
s1	-3.41	1.60	-3.75	1.81; 1.77	0.34
s2	-3.27	1.84; 1.74	-3.40	1.90; 1.73	0.13
s3	-2.98	1.81; 1.74	-3.73	1.80; 1.70	0.75
s4	-3.64	1.72; 1.80	-3.76	1.72; 1.81	0.12

Таблица 3. Энергия и длина связи для сайтов адсорбции атома H на кластере Au на подложке с единичной вакансией при фиксированном положении атомов Au, E_{cB} и R_{cB}^* , и при нефиксированном положении атомов Au, E_{cB}^* и R_{cB}^*

Таблица 4. Энергия и длина связи для сайтов адсорбции атома H на кластере Au на подложке графита с дефектом Стоуна–Уэльса при фиксированном положении атомов Au, E_{cb} и R_{cb} ,

Сайт	<i>Е</i> _{св} , эВ	$R_{\rm cb}$, Å	E_{cb}^* , эВ	$R^*_{\scriptscriptstyle \mathrm{CB}}$, Å	$E_{\rm cb} - E_{\rm cb}^*$, $\Im B$
s1	-3.45	1.62	-3.84	1.80; 1.79	-0.39
s2	-3.20	1.75; 1.83	-3.58	1.80; 1.76	-0.38
s3	-3.12	1.62; 2.64	-3.52	1.94; 1.68	-0.40
s4	-3.38	1.79; 1.74	-3.79	1.77; 1.77	-0.41

и при нефиксированном положении атомов Au, E_{cB}^{*} и R_{cB}^{*}

содержащей вакансию атома углерода, энергии связи для сайтов вблизи интерфейса и на вершине в случае подвижных атомов Аи практически не различаются, а наибольшее влияние подвижность атомов Аи оказывает на энергию связи сайта s3 вблизи интерфейса (табл. 3). Для системы с подложкой с дефектом 5-7 подвижность атомов Аи влияет на энергию связи более равномерно (табл. 4). Как видно, величина последней в данных условиях сильно зависит от локального окружения.

На рис. 2 приведены рассчитанные распределения спроектированных плотностей состояний s- и d-орбиталей атомов Au различных сайтов адсорбции атома Н в трех системах: с бездефектным графитом, графитом с вакансией и графитом с дефектом 5-7. Для краткости представлены два типа сайтов: один на вершине и один вблизи интерфейса для каждой подложки соответственно. Расчет показал, что плотность состояний во всех описанных выше системах вблизи уровня Ферми образована s-орбиталями, а "зона" d-орбиталей расположена ниже по энергии, как и в свободных 13-атомных кластерах [35] (рис. 2). Для сайтов в окрестности интерфейса во всех системах характерен сдвиг вниз по энергии плотности состояний *d*-орбиталей и снижение плотности состояний s-орбиталей вблизи уровня Ферми. Кроме того, наблюдается усиление этой тенденции при приближении к подложке в наносистемах с бездефектным графитом и графитом с дефектом 5-7. Для сайта s1 в системе с бездефектной подложкой происходит сдвиг плотности состояний вверх по

энергии. В системе с дефектом 5-7 изменение плотности состояний для сайта s1 незначительно. Однако для сайта s1 в системе с подложкой с вакансией плотность состояний изменяется так же, как и для сайтов вблизи интерфейса. В целом это не противоречит экспериментальным данным, согласно которым уменьшение туннельного тока наблюдалось именно вблизи интерфейса [26, 27]. Также можно отметить, что, несмотря на различия атомных структур кластеров Аu на различных подложках, обнаруживается одинаковое влияние подложки на изменение электронной структуры кластера при адсорбции H: близость подложки усиливает снижение плотности состояний, а наличие дефектов увеличивает этот эффект.

Моделирование адсорбции Н на подложках с обрывами плоскостей графена показало, что в данных системах энергии связи Au-H для сайтов вблизи интерфейса и на вершине различаются сильно (табл. 5, 6). Поскольку энергия связи на интерфейсе по модулю меньше энергии связи на вершине примерно на 1 эВ, можно предположить, что атом Н образует связь с атомами С и Аи. Также длины связи указывают на то, что при адсорбции вблизи интерфейса атом Н связывается "мостиком" через атомы С и Аи. Исследование влияния подвижности атомов Au на адсорбцию Н выявило сильное влияние этого фактора для отдельных сайтов s2 вблизи интерфейса для системы с обрывом плоскости типа "кресло" и s3 для системы с обрывом плоскости типа "зигзаг". Это может указывать на сильную нестабильность адсорбции Н на сайтах вблизи интерфейса, что не


Рис. 3. Спроектированные плотности состояний: 1 - d-орбиталей атомов Au и p-орбиталей атомов C до адсорбции H, 2 - d-орбиталей атомов Au и p-орбиталей атомов Au и p-орбиталей атомов C после адсорбции H, 3 - s-орбиталей атомов Au и C до адсорбции H, 4 - s-орбиталей атомов Au и C после адсорбции H. Сайты на обрыве плоскости графена типа "кресло": a - на вершине; δ , s - вблизи интерфейса, на обрыве плоскости графена типа "зигзаг"; z - на вершине; ∂ , e - вблизи интерфейса. Атомы Au и C, ближайшие к атому H, помечены крестиками. Атомы Au и C, для которых проводился расчет плотностей состояний, отмечены кружками.

противоречит экспериментальным данным по длительной релаксации вольт-амперных характеристик.

На рис. 3 приведены рассчитанные распределения спроектированных плотностей состояний *s*-и *d*-орбиталей атомов Au и *s*-и *p*-орбиталей ато-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

Таблица 5. Энергия и длина связи для сайтов адсорбции атома H на кластере Au на подложке с обрывом плоскости графена типа "кресло" при фиксированном положении атомов Au, E_{cB} и R_{cB} ,

Сайт	$E_{cb}, \Im \mathbf{B}$	$R_{\rm CB}$, Å	$E^*_{c_B}$, э B	$R^*_{\scriptscriptstyle \mathrm{CB}}$, Å	$E_{\rm cb} - E_{\rm cb}^*$, $\Im B$
s1	-3.50	1.58	-3.70	1.72; 1.81	-0.20
s2	-2.24	1.25; 2.05; 1.82	-3.57	2.00; 1.59; 1.11	-1.33
s3	-2.35	1.30; 1.72; 2.38	-3.26	1.14; 2.13	-0.91

и при нефиксированном положении атомов Au, $E_{\rm cB}^{\star}$ и $R_{\rm cB}^{\star}$

Tаблица~6. Энергия и длина связи для сайтов адсорбции атома Н на кластере Au на подложке с обрывом плоскости графена типа "зигзаг" при фиксированном положении атомов Au, $E_{\rm cB}$ и $R_{\rm cB}$,

Сайт	<i>Е</i> _{св} , эВ	$R_{\rm CB}$, Å	$E_{_{\mathrm{CB}}}^{*},$ эВ	$R_{\rm CB}^*$, Å	$E_{cb} - E^*_{cb}$, эВ
s1	-4.04	1.75; 1.76	-4.16	1.75; 1.76	-0.12
s2	-3.57	1.17; 1.83; 2.82	-4.18	1.12; 2.77; 2.09	-0.61
s3	-3.47	1.16; 1.86; 2.28	-4.79	1.11; 2.46; 2.33	-1.32

и при нефиксированном положении атомов Au, E_{cb}^* и R_{cb}^*

мов С различных сайтов адсорбции атома Н в двух системах с обрывами плоскостей графена типа "кресло" или типа "зигзаг". Для краткости представлены два типа сайтов: один на вершине и один вблизи интерфейса для каждой подложки соответственно. Расчет показал, что распределение плотностей состояний атомов Au в обеих системах изменяется намного сильнее, очевидно, благодаря большему взаимодействию с граничными атомами С. Распределение плотности состояний *d*-орбиталей сдвигается вниз по энергии под воздействием подложки. Разделение d-и s-орбиталей уже не столь явное (рис. 3). Однако, несмотря на это, распределение плотности состояний атомов Au изменяется характерным для свободного кластера образом: сдвиг вниз по энергии плотностей состояний *d*-орбиталей и снижение плотности состояний *s*-орбиталей вблизи уровня Ферми как для сайтов на вершинах, так и для сайтов вблизи интерфейса. Плотности состояний ри s-орбиталей атома C также сдвигаются вниз, что указывает на двухцентровую связь атома Н.

выводы

1. Во всех наносистемах наблюдалось снижение плотности состояний атомов Au на сайтах адсорбции атома H вблизи интерфейса.

2. На величину энергии связи большое влияние оказывает подвижность атомов Au.

3. Дефекты подложки, такие как вакансии и обрывы плоскости графена, способствуют снижению плотности состояний при адсорбции атомов H, даже в случае сайтов вдали от интерфейса. Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН (МСЦ РАН).

Работа выполнена в рамках госзадания (регистрационный номер АААА-А20-120013190076-0), а также при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-03-00060).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Lu F., Astruc D. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 408. P. 31.
- Molodtsova O.V., Aristova I.M., Potorochin D.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 506. P. 8.
- Nevruzoglu V., Altuntas D.B., Tomakin M. // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. № 4. P. 9.
- 4. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П. и др. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 75.
- Magnin Y., Villermaux E., Amara H. et al. // Carbon. 2020. V. 159. P. 504.
- 6. Jiang R.M., Li W.X., Li Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. № 10. P. 4.
- Рыбальтовский А.О., Аракчеев В.Г., Минаев Н.В. и др. // Сверхкритич. флюиды: теория и практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 47.
- He F., Wang Z.X., Wei S.Q. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 506. P. 7.
- Lee M.Y., Ha H., Cho K.H. et al. // ACS Catal. 2020. V. 10. № 2. P. 1237.
- Choi H., Nguyen P.T., Tran P.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 510. P. 6.
- 11. *Liu R.Z., Xu K., Zhang Y.* // Instrum. Sci. Technol. 2020. V. 48. № 4. P. 459.
- Желтова А.В., Смолянский А.С., Бирюков Ю.Г. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 72.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

- 13. Bhaduri B., Polubesova V. // Mat. Lett. 2020. V. 267. P. 4.
- 14. Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю., Тянина А.А. и др. // Сверхкритич. флюиды: теория и практика. 2016. Т. 11. № 3. С. 10.
- 15. Ильясова Р.Р., Гайнетдинова Ю.М., Массалимов И.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 90.
- Николаевич Н.Н. Технология конструкционных материалов. Анализ поверхности методами атомной физики. Уч. пос. 1-е изд. М.: Изд-во "Юрайт", 2018.
- Hammer B., Norskov J.K. // Surf. Sci. 1996. V. 359. № 1–3. P. 306.
- Backes C., Abdelkader A.M., Alonso C. et al. // 2D Mater. 2020. V. 7. № 2. P. 282.
- 19. Kulkarni A., Siahrostami S., Patel A. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 5. P. 2302.
- Zhang X.X., Bao Y.Y., Bai Y.F. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 300. P. 380.
- Bai Z.Y., Zhou P.L., Xu H.B. et al. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 243. P. 361.
- Wang W., Bao T., Zeng X. et al. // Biosens. Bioelectron. 2017. V. 91. P. 183.
- 23. *Meduri K., Stauffer C., Johnson G.O. et al.* // Microsc. Microanal. 2019. V. 25. № 1. P. 80.

- 24. Gong W.Q., Zhao F., Kang L.H. // Comput. Theor. Chem. 2018. V. 1130. P. 83.
- 25. *Munoz-Castro A., Gomez T., Carey D.M. et al.* // J. Phys. Chem. P. 2016. V. 120. № 13. P. 7358.
- 26. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др. // Рос. нанотехнол. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 54.
- 27. *Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 14.
- 28. Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В. и др. // Докл. АН. 2016. Т. 470. № 1. С. 60.
- 29. Sarvadiy S.Yu., Gatin A.K., Grishin M.V. et al. // Gold Bull. 2019. V. 52. № 2. P. 61.
- 30. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. Р. 539
- 31. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Рос. нанотехнол. 2017. Т. 12. № 11-12. С. 15.
- 32. Гатин А.А., Гришин М.В., Дохликова С.В. и др. // Рос. нанотехнол. 2018. Т. 13. № 9-10. С. 3.
- 33. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. № 46. P. 30.
- 34. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 19.
- 35. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др. // Рос. нанотехнол. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 17.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 534.46 : 541.44.661.968

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ті–Nb–Zr, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИМПЛАНТОВ

© 2021 г. С. К. Долуханян^{1*}, А. Г. Алексанян¹, Г. Н. Мурадян¹, О. П. Тер-Галстян¹, Н. Л. Мнацаканян¹, А. С. Мнацаканян¹

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной Академии наук Республики Армения, Ереван, Армения *E-mail: seda@ichph.sci.am Поступила в редакцию 31.08.2020; после доработки 11.12.2020; принята в печать 21.12.2020

Представлены исследования процесса формирования известного биомедицинского сплава состава Ti-21Nb-5Zr (в ат.%) методом гидридного цикла (ГЦ). Предварительно методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) были синтезированы гидриды TiH₂ (содержание $H_2 - 4.01$ вес.%), ZrH₂ (содержание $H_2 - 2$ вес.%) и NbH_{1.23} (содержание $H_2 - 1.31$ вес.%). Эксперименты проводили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Температура реактора плавно повышалась до 1000°C, образец выдерживался при данной температуре в течение 30–60 мин. Исследовалась реакция: 74%TiH₂ + 21%NbH_{1.23} + 5%ZrH₂ \rightarrow Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} + H₂[↑]. В результате ГЦ был синтезирован β-сплав Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}, содержащий около 20.2% α-фазы. Образцы сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} без дробления в режиме CBC взаимодействовали с водородом ($P_H = 10$ атм), образуя гидрид сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} (3 вес.%). Высокое содержание водорода обеспечивает легкую диспергируемость зерен порошка до микронных, субмикронных и наноразмеров. Гидрид сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} можно рекомендовать в качестве биомедицинского материала для изготовления имплантатов. Показаны существенные преимущества метода ГЦ для синтеза сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} β-типа по сравнению с традиционными методами (индукционная и дуговая плавка и т.д.). Полученные результаты позволяют

Ключевые слова: метод гидридного цикла, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сплавы тугоплавких металлов Me^{IV–V}, имплантаты, гидриды металлов, гидрирование/дегидрирование. **DOI:** 10.31857/S0207401X21070037

введение

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой), механохимии, порошковой металлургии и др. Каждое из этих направлений отличают заметная трудоемкость и аппаратурные сложности (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Для техники порошковой металлургии характерна особая длительность, так как результат взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии и требуется использование мелкодисперсных порошков тугоплавких металлов. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной окисной пленки, препятствующей прохождению процессов взаимной диффузии.

В последние десятилетия биомедицинские материалы привлекают к себе все большее внимание. Сплавы тугоплавких металлов, используемые в качестве имплантатов, несущих нагрузки, должны иметь ряд необходимых комбинированных механических свойств: низкий модуль упругости (близко к кости) и высокую прочность, чтобы выдержать длительный период службы и исключить повторную хирургию. Кроме того, срок службы имплантата определяется его износостойкостью и коррозионной стойкостью, обеспечивающих долговечность имплантатов. По сравнению со сплавами на основе нержавеющей стали и Co-Cr титан и его сплавы широко используются в качестве биомедицинских имплантатов благодаря многим замечательным свойствам [1-5].

Сплавы титана α-типа обладают такими свойствами, как отличная коррозионная стойкость, хорошая свариваемость и высокое сопротивление ползучести, поэтому они больше пригодны для высокотемпературных применений. Однако их прочность значительно ниже при комнатной температуре и обычно не может быть улучшена путем термической обработки, поскольку гексогональная плотноупакованная структура очень стабильна. Поэтому из-за низкой механической прочности при комнатной температуре в качестве имплантатов сплавы титана α-типа не используются.

Сплавы Ті ($\alpha + \beta$)-типа с более высокой долей β-фазы (около 5-30 об.%) демонстрируют хорошую технологичность, высокую прочность при комнатной температуре, умеренную прочность при высокой температуре, превосходную коррозионную стойкость, являются термообрабатываемыми, и, следовательно, их механические свойства могут быть оптимизированы путем термообработки. Среди сплавов Ті ($\alpha + \beta$)-типа наиболее широко используемым биомедицинским сплавом является Ti-6Al-4V (T64), хотя он изначально разрабатывался для аэрокосмических целей [6, 7]. Его привлекательные комбинированные свойства, прочность, вязкость разрушения, сопровождающиеся превосходной коррозионной стойкостью, были использованы в биомедицинских целях. Олнако этот сплав содержит токсичный ванадий. и для его замены были разработаны сплавы титана β-типа, которые содержат нетоксичные β-стабилизаторы (такие как Nb, Mo, Ta, Zr, Au, W и Sn) [1]. Например, сплавы на основе Ti-6Al-7Nb и Ti-5Al-2.5Fe обладают лучшей износостойкостью, низким модулем упругости и улучшенной биосовместимостью, чем Ti-6Al-4V [7, 8]. По сравнению со сплавами Ті ($\alpha + \beta$)-типа, сплавы β-типа, содержащие более высокие количества β-стабилизаторов [9], легче поддаются термообработке, повышающей их прочность, имеют лучшую биосовместимость и более высокую коррозионную стойкость в организме человека. Путем подбора типа и количества легирующих элементов β-фаза может сохраняться при комнатной температуре. Большинство сплавов титана β -типа имеют более высокую плотность, чем другие типы сплавов Ті, благодаря присутствию легирующих элементов с высокой плотностью. В то же время эти легирующие элементы увеличивают стоимость сплава, а высокие температуры их плавления затрудняют приготовление этих сплавов и их порошков.

В литературе описаны разнообразные прогрессивные и привлекательные методы получения биомедицинских имплантантов из сплавов Ті, применяемые в производстве [10–13]. Метод искрового плазменного спекания (spark plasma sintering (SPS)) позволяет спекать порошок сплава в условиях сильных электрических полей и низкой температуры спекания [11]. Селективное лазерное плавление (selective laser melting (SLM)) представляет собой послойный процесс изготовления конкретного имплантанта в соответствии с предварительно разработанной 3D-моделью. Это одна из технологий аддитивного производства (additive manufacturing (AM)): детали из титанового сплава изготавливаются слой за слоем путем селективного плавления, что приводит к высокой скорости уплотнения порошка с помощью лазера с компьютерным управлением [14-17]. Известен также метод электронно-лучевой плавки (electron beam melting (EBM)), который также считается инновационной технологией для промышленного производства биомедицинских сплавов титана [14-17]. В работе [17] структурированный на наноуровне сплав Ti-20Nb-13Zr (ат.%) с улучшенными механическими свойствами был синтезирован путем искрового плазменного спекания (SPS) нанокристаллических порошков, полученных методом механохимии (mechanical alloying). Сплав Ti-20Nb-13Zr предложен для биомедицинского использования в качестве материала имплантата в стоматологии, а в ортопедии – в качестве материала внутрикостных имплантатов, имеющего высокую биохимическую и биомеханическую совместимость. В вышеупомянутых работах описан сверхупругий сплав Ti-20.8Nb-5.5Zr (в ат.%) с памятью формы и высокой биохимической и биомеханической совместимостью, который перспективен для использования в качестве материала внутрикостных имплантатов [14-17]. В работах [18, 19] представлены исследования формирования биомедицинских сплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) титана, алюминия и никеля. Эти технологии обычно связаны с высокой стоимостью энергии и оборудования. Следовательно, разработка новых, эффективных и недорогих ресурсосберегающих и энергосберегающих методов получения сплавов титана β-типа с заданными физико-техническими свойствами для биомедицинских применений актуальна в современном материаловедении. И, главное, что на сегодня имеются трудности с получением порошкового исходного сырья сплавов титана β-типа, необходимых для современных методов, таких как: SPS, селективное лазерное плавление (SLM) и электронно-лучевая плавка (EBM).

О методе "гидридный цикл"

В Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений ИХФ НАН Республики Армения в ходе исследований СВСпроцессов в системах Ме–Н был разработан высокопроизводительный метод синтеза гидридов переходных металлов [20]. Дальнейшие исследования в этом направлении привели к созданию нового метода синтеза бинарных и многокомпонентных сплавов, названного нами "гидридный цикл" (ГЦ). Сущность метода заключается в использовании в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов. В процессе нагрева компактированной смеси двух и более гидридов и удаления водорода при температурах чуть выше температур диссоциации гидридов происходит формирование прочных, беспористых сплавов. Полный цикл экспериментов включает в себя следующие стадии: получение методом СВС порошков гидридов, измельчение, смешивание, компактирование смеси, удаление водорода – вакуумный отжиг при 1000°С, обеспечивающий активную диссоциацию используемых гидридов. В основе метода лежат реакции

либо

$$x$$
Me'H₂ + (1 – x)Me"H₂ \rightarrow Сплав + H₂ \uparrow

$$x \text{Me'H}_2 + y \text{Me''} \rightarrow$$

$$\rightarrow$$
 Интерметаллид Me'_xMe''_y + H₂T.

В режиме ГЦ было синтезировано более 100 сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов, таких как Ti₂Zr, TiHf, TiNb, TiV, ZrHf, TiZrHf, Ti₂Ni, $ZrCo_2$, Ti_2Al , NbAl₃, $Ti_{0.35}Zr_{0.4}Al_{0.25}$, $Ti_{0.45}Al_{0.28}Nb_{0.27}$ и др. Метод ГЦ-синтеза сплавов тугоплавких металлов имеет существенные преимущества перед традиционными: снижение рабочих температур (с 1800-2600 до 800-1000°С) и длительности процесса (с десятков часов до 1.5-2 ч); одностадийность и безотходность: микроструктурная гомогенность, доступность высокоэффективного, неэнергоемкого технологического СВС-процесса для получения исходных гидридов [20]. Метод ГЦ-формирования сплавов, детально описанный в работах [20-25], может стать очень привлекательным для индустрии.

Было также показано, что полученные компактные сплавы и интерметаллиды без предварительного измельчения взаимодействуют с водородом в режиме CBC, образуя гидриды с высоким содержанием водорода [H]/[Me] ~ 2 (hydrogen storage) и относительно низкими температурами диссоциации [20–25]. Порошки гидридов сплавов, полученные методом CBC, легко диспергируются до менее микронных (1–10) и субмикронных размеров. Кроме того, кристаллиты в зерне порошка могут иметь и наноразмеры (20–80 нм) [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе представлены исследования процесса формирования сплава состава Ti-21Nb-5Zr (в ат.%) в ГЦ. Для аттестации образцов использовали рентгенофазовый (РФА, дифрактометр ДРОН-0.5), дифференциально-термический (ДТА, дериватограф Q-1500) и химический анализы. Дифференциально-термический анализ проводился при нагреве образца до 1000°С со скоростью 20°С/мин. Содержание водорода определялось методом пиролиза в токе сухого кислорода. Плотность образцов измерялась гидростатическим методом, рентгеновская плотность рассчитывалась по параметрам кристаллической решетки. Количественный анализ проводился путем расчета нормированной интенсивности самого высокого дифракционного пика каждой фазы. Ошибки в количественном анализе определялись посредством повторения расчетов три раза для параллельных образцов. Микроструктуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM Prisma E.

В качестве исходных материалов использовали титан марки ПТМ-1, цирконий марки ПЦРК и чистый ниобий марки НбП (99.9%). Для проведения настоящих исследований предварительно методом CBC [20] были синтезированы гидриды TiH₂ (содержание H₂ – 4.01 вес.%), ZrH₂ (содержание H₂ – 2 вес.%) и NbH_{1.23} (содержание H₂ – 1.31 вес.%), которые измельчались до фракции <50 мкм. Тщательно перемешанная смесь гидридов прессовалась в цанговых пресс-формах в цилиндрические таблетки диаметром 22 мм и высотой 20 мм на гидравлическом прессе (усилие прессования – до 20000–45000 кГс).

Исследовалась реакция

$$\begin{split} & 74\% TiH_2 + 21\% NbH_{1.23} + 5\% ZrH_2 \rightarrow \\ & \rightarrow Ti_{0.74} Nb_{0.21} Zr_{0.05} + H_2 \uparrow \,. \end{split}$$

Эксперименты проводили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Образцы устанавливали в реактор, вакуумировали до 10⁻³ Торр и включали нагрев. Температуру реактора плавно повышали до 1000°С и выдерживали образец при данной температуре в течение 30-60 мин. При этой температуре происходит полное удаление водорода. После охлаждения образца до комнатной температуры проводили РФА. На рис. 1 представлена термограмма процесса формирования сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$. Было показано, что в результате ГЦ был синтезирован сплав Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}, содержащий β-фазу и ~40% α-фазы. Увеличение времени *t* выдержки образца при нагреве с 0.5 до 1 ч при $T = 1000^{\circ}$ С привело к уменьшению α-фазы до ~20.2% (табл. 1).

Полученный твердый образец сплава $Ti_{0.73}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ без дробления в режиме CBC взаимодействовал с водородом ($P_{\rm H} = 10$ атм), образуя обратимый гидрид с высоким содержанием водорода (3 вес.%):

 $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} + H_2 \leftrightarrow Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}.$

Температура горения сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ в водороде при $P_{\rm H} = 10$ атм в режиме CBC равна 530°C. На рис. 2 представлена термограмма процесса горения сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ в атмосфере



Рис. 1. Термограмма процесса формирования сплава $Ti_{0.74}$ Nb_{0.21}Zr_{0.05} в ГЦ.

водорода. Поскольку $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$ – обратимый гидрид, то по данным РФА после удаления водорода снова восстанавливается сплав $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β-типа, но при этом содержание α -фазы уменьшается. В табл. 1 приведены условия процесса ГЦ и характеристики конечных продуктов. На рис. 3 представлены дифракционные картины: шихты 74% TiH₂ + 21% NbH_{1.23} + 5% ZrH₂ (*a*); сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$, синтезированного в ГЦ (T = 1000°C) при времени выдержки t = 30 мин (δ) и 1 ч (ϵ); гидрида сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$ (*z*).

Для выявления термических эффектов, протекающих в ГЦ, проводили ДТА шихты 74% TiH₂ + + 21% NbH_{1.23} + 5% ZrH₂ при нагреве до 1000°С (рис. 4*a*) в условиях, близких к условиям проведения процесса ГЦ. Как видно, на ДТА-кривой наблюдаются эндоэффекты при 315, 465 и 600°С, обусловленные разложением исходных гидридов. На рис. 4*6* представлены температуры и кинетика разложения гидрида сплава Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}; на ДТА-кривой 2 наблюдаются эндоэффекты при 390, 515 и 600°С. Фактически полная диссоциация водорода из гидрида сплава происходит при 600°С.



Рис. 2. Термограмма процесса горения сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ в атмосфере водорода.

Плотность полученного сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ с содержанием α -фазы 20.2%, измеренная методом гидростатического взвешивания, равна $\rho = 5.2399$ г/см³. Рентгеновская плотность этого сплава составляет 5.530 г/см³. После компактирования полученного гидрида сплава в цилиндрические таблетки и удаления водорода ($Ti_{0.73}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84} \leftrightarrow Ti_{0.73}Nb_{0.21}Zr_{0.05} + H_2^{\uparrow}$) гидростатическая плотность сплава увеличилась до $\rho = 5.3065$ г/см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования процесса формирования в ГЦ сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β -типа, содержащего около 20.2% α -фазы, представленные в настоящей работе, показали, что формирование сплава протекает по твердофазному механизму аналогично раннее полученным в ГЦ сплавам [20–25]. В процессе нагрева скомпактированной смеси гидридов 74%TiH₂ + 21%NbH_{1.23} + 5%ZrH₂ при 1000°C происходит сильная активация металлов за счет разрушения связи Ме–Н. При этом в атмосфере выделившегося водорода происходит очистка от окисной пленки, которая обычно присутствует на

Формула	Условия эксперимента	Фазовый состав	Параметры кристаллической решетки, Ќ	Содержание Н ₂ , вес.%	<i>T</i> **, °C
Ti _{0.74} Nb _{0.21} Zr _{0.05}	<i>T</i> = 1000°C <i>t</i> = 30 мин	β-фаза + 40% α-фазы	a = 3.3036, a = 2.972, c = 4.7468	-	_
$Ti_{0.74} Nb_{0.21} Zr_{0.05}$	$T = 1000 ^{\circ}\text{C}$ $t = 1 \text{y}$	β-фаза + 20.2% α-фазы	<i>a</i> = 3.2938	_	_
$Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$	$T_{\rm rop}^* = 525 ^{\circ}{\rm C}$	ГЦК	<i>a</i> = 4.4975	3	390-600

Таблица 1. Характеристики процесса ГЦ, синтезированного сплава и его гидрида

* Температура горения сплава в режиме СВС.

** По данным ДТА.



Рис. 3. Дифракционные картины синтезированных в ГЦ сплавов $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ при T = 1000 °C: a -шихта 74% $TiH_2 + 21\%NbH_{1.23} + 5\%ZrH_2$, $\delta -$ сплав при t = 30 мин, e -сплав при t = 1 ч, e -гидрид сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$.

мелкодисперсных порошках. "Открытые связи" и очищенная поверхность порошков способствуют твердофазной диффузии и взаимному растворению компонентов реакции с образованием сплава. Наноразмерные зерна (20–80 нм) [23] используемых порошков гидридов, в свою очередь, активно способствуют формированию плотных изделий за счет взаимной диффузии при дегидрировании—спекании.

Существенные преимущества метода ГЦ при синтезе сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β -типа относительно традиционных методов (индукционная и дуговая плавка, механохимия и так далее) заключаются в снижении температур и длительности

процесса формирования сплава. Как следствие, низкие энергозатраты, поскольку формирование сплава происходит по твердофазному механизму, минуя плавление, в одну технологическую стадию, без многократных переплавок; процесс формирования сплава безопасный, высокопроизводительный, экологически чистый и безотходный. Для синтеза сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β-типа вместо необходимых дорогих мелкодисперсных порошков металлов в качестве исходных материалов используются более дешевые CBC-гидриды TiH₂, ZrH₂ и NbH_{1.23}. В этой связи метод ГЦ-синтеза сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β-типа может стать



Рис. 3. Окончание.

альтернативным по отношению к вышеперечисленным существующим традиционным методам.

Как показано выше, сплав $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ легко взаимодействует с водородом в режиме горения (CBC), образуя обратимый гидрид с высоким содержанием водорода — 3 вес.%:

$$Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05} + H_2 \leftrightarrow Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}.$$

Такое содержание водорода настолько охрупчивает кристаллическую решетку гидрида, что на его измельчение до фракции <2–2.5 мкм требуется 30–40 мин. При этом поверхность порошка не загрязняется. На рис. 5 представлена микроструктура (морфология) гидрида $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$, исследованная с помощью растровой электронной микроскопии. Как видно из этого рисунка, максимальный размер зерна составляет 0.5–2.5 мкм. Этот гидрид был спрессован в цанговой прессформе в

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

цилиндрическую таблетку диаметром 22 мм и высотой 20 мм при $P_{\rm np} = 45000$ кГс. На рис. 6 представлена микроструктура компактированного гидрида Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}; как видно, таблетка, спрессованная из порошка гидрида сплава, имеет очень плотную структуру. Целостность таблетки обеспечивалась плотным механическим контактом мелкодисперсных частиц порошка. Очевидно, что при компактировании происходит дополнительное дробление-измельчение зерен гидридов металлов или сплавов. При прессовании мелкие частицы занимали практически все пространство между частицами более крупного размера. Вследствие высокой хрупкости частицы гидридов внедряются друг в друга, образуя крепкий каркас. Присутствие водорода в кристаллической решетке увеличивает способность к пластической деформации зерен, что сильно способствует обра-



Рис. 4. Кривые ДТА при нагреве до 1000°С шихты 74% TiH₂ + 21% NbH_{1.23} + 5% ZrH₂ (*a*) и гидрида сплава Ti_{0.73} Nb_{0.21} Zr_{0.05} H_{1.84} (δ).

зованию деформационно упрочненных образцов. Существенное значение имеет при этом большая удельная поверхность частиц порошка гидридов микронного и субмикронного размеров. Все это обеспечивает максимальное уплотнение образца.

На рис. 7 представлена микроструктура сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β -типа, полученного в ГЦ, после

дегидрирования—спекания компактированного гидрида $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$ (см. рис. 6). Удаление водорода из скомпактированого образца гидрида происходит быстро при относительно низких температурах (~1000°С), несколько превышает температуру их диссоциации, а выход водорода не приводит к его разрыхлению. Наоборот, уже при температурах диссоциации водорода происходит спекание преимущественно на поверхности зерен сплава, которые вследствие диссоциации водорода сильно активизировались. Фактически имеет место реакционно-активированное спекание, что позволяет снизить температуру и продолжительность спекания и синтезировать однородный, практически беспористый сплав $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}\beta$ -типа.

Аналогичные результаты были получены ранее в наших работах, в которых были представлены исследования возможности получения компактных изделий из тугоплавких металлов и сплавов путем компактирования порошков гидридов титана, циркония и их сплавов с последующим дегидрированием для изготовления компактных плотных беспористых образцов из титана, циркония, гафния и др. [26, 27]. Добавим, что при использовании в качестве исходных порошков СВС-гидридов металлов и сплавов, полученных методом CBC, пластификаторы не нужны, как это часто требуется при спекании сплавов методами порошковой металлургии.

Компактирование полученного гидрида сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$ в заданной (необходимой) форме и последующее спекание/дегидрирование при невысоких температурах (не выше температур разложения гидридов) позволят получить имплантант готовой формы. Биомедицинские имплантаты часто имеют сложную форму, и их размеры варьируются в зависимости от конкретной задачи. В результате производство биомедицинских имплантатов с использованием традиционных тех-



30 мкм

Рис. 5. Микроструктура гидрида сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}.$



Рис. 6. Микроструктура компактированного гидрида сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$.



Область *I*: ат.% вес.% С 12.6 \pm 1.3 3.0 \pm 0.3 Ті 70.3 \pm 0.2 66.0 \pm 0.2 Nb 7.1 31.0 \pm 0.1

Рис. 7. Микроструктура сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}\beta$ -типа, полученного в ГЦ.

нологий всегда сопровождается значительными временными, материальными и энергетическими затратами. Обычное спекание титана и его сплавов требует высокой температуры (1200–1700°С) в условиях высокого вакуума в течение длительного времени (от 24 до 48 ч) и приводит к вредным изменениям микроструктуры и механических свойств спеченных материалов.

Таким образом, при изготовлении разнообразных имплантатов можно рекомендовать использовать сплав $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β -типа, синтезированный в ГЦ, с последующим его гидрированием в режиме CBC. Безусловно, для этого потребуются систематические исследования возможности использования синтезированных сплавов и его гидридов в качестве биомедицинских материалов. Этот же порошок гидрида сплава можно рекомендовать в качестве сырья для современных технологий, таких как SLM, EBM и SPS.

выводы

1. Показана возможность получения в ГЦ $Ti_{0.73}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ β -типа с содержанием α -фазы около 20.2%.

2. Синтезирован богатый водородом гидрид сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$.

3. Эти результаты могут быть использованы при изготовлении разнообразных биомедицинских имплантатов, включающем:

- синтез сплава Ti_{0.73}Nb_{0.21}Zr_{0.05} методом ГЦ;

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

– синтез гидрида сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$ методом CBC;

— измельчение гидрида сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$, который легко диспергируется до микронных, субмикронных и наноразмеров зерен порошка, и прессование под давлением (компактирование) образца заданной формы;

- спекание/дегидрирование при T = 800 - 1000 °C в вакуумных печах;

— разработанный метод синтеза сплава $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}$ и его гидрида $Ti_{0.74}Nb_{0.21}Zr_{0.05}H_{1.84}$ может быть привлекательным и коммерчески интересным в индустрии.

Авторы благодарят К.В. Асатрян за проведение работ на электронном сканирующем микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lai-Chang Zhang, Liang-Yu Chen // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. P. 1801215; https://doi.org/10.1002/adem.201801215
- 2. Mishnaevsky L., Levashov E.A., Valiev R.Z., Rabkin E.I. et al. // Mater. Sci. Engin.: R. 2014. V. 81. P. 1.
- 3. *Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda //* Acta Biomater. 2012. V. 8. № 11. P. 3888.
- 4. *Yuhua Li, Chao Yang, Haidong Zhao, Shengguan Qu et al.* // Materials. 2014. V. 7. № 7(3). P. 1709; https://doi.org/10.3390/ma7031709
- Kengo Narita, Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai et al. // Mater. Sci. Engin.: A. 2015. V. 643. P. 109.
- 6. Haijun Gonga, Khalid Rafia, Hengfeng Gua et al. // Addit. Manuf. 2014. № 1–4. P. 87.

- Meng Q., Huo Y., Ma W. et al. // Materials. 2018. V. 37. P. 789; https://doi.org/10.1007/s12598-018-1055-5
- 8. Xiao li Zhao, Shujun Li, Man Zhang, Yandong Liu et al. // Mater. Des. 2016. V. 95. № 5. P. 21.
- Prakash Kolli R., Devaraj A. // Metals. 2018. V. 8. № 7. P. 506; https://doi.org/10.3390/met8070506
- Wycisk Eric, Emmelmann Claus, Siddique Shafaqat et al. // Adv. Mater. Res. 2013. V. 816. P. 134. Online: 2013-09-23 ISSN: 1662-8985; https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.816-817.134
- 11. Miriyev Aslan, Stern Adin, Eran Tuval et al. // J. Mater. Proc. Technol. 2013. V. 213. № 4. P. 161.
- Yuan W., Hou W., Li S., Hao Y. et al. // Ibid. 2018. V. 4. № 34. P. 1127.
- Yang C., Kang L.M. // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. № 8. P. 1801359.
- Yang J., Baatarsukh M., Bae J. et al. // Addition. Mater. 2018. V. 11. № 8. P. 1361; https://doi.org/10.3390/ma11081361
- 15. *Meng Q., Liu Q., Hu L. et al.* // Prog. Nat. Sci.: Mater. Intern. 2014. V. 24. № 2. P. 157.
- 16. Konushkin S.V., Baskakova M.I., Leonov A.V. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012060; https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012060.

- 17. *Hussein M.A., Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. //* Mater. Des. 2015. V. 87. P. 693.
- Кочетков Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39.
- 19. Кочетков Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 44
- Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 2. P. 85.
- 21. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 786.
- 22. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г. et al. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 1.
- Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Abrosimova G.E., Abrahamyan K.A., Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N., Ter-Galstyan O.P. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 435.
- Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н., Мнацаканян Н.Л. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 1.
- Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 38.
- 26. Коржов В.П., Карпов М.И., Алексанян А.Г. и др. // Материаловедение. 2009. № 2. С. 26.
- Korzhov V.P., Karpov M.I., Shekhtman V.Sh. et al. // Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exibition (EURO PM2007). Toulouse, France, 2007. P. 363.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 53.02; 53.03

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ КВАНТОВОЕ ОПИСАНИЕ ИОНОСФЕРНОЙ ЗАДЕРЖКИ СПУТНИКОВЫХ СИГНАЛОВ И "СКРЫТЫЕ ПАРАМЕТРЫ" ТЕОРИИ

© 2021 г. О. А. Ольхов^{1*}, Д. В. Шестаков¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия *E-mail: oleg.olkhov@rambler.ru Поступила в редакцию 16.02.2021; после доработки 11.03.2021; принята в печать 22.03.2021

Предложена квантовая интерпретация волновой функции частицы как микроскопического искажения геометрии пространства-времени, т.е. замкнутого топологического 4-многообразия. Такой подход позволяет перейти к созданию релятивистской квантовой теории для определения временной ионосферной задержки распространения спутниковых сигналов. В трехмерном евклидовом пространстве указанный геометрический объект имеет вид топологического дефекта, обладающего стохастическими и корпускулярно-волновыми свойствами квантовой системы. Роль "скрытых параметров", ответственных за статистический характер теории, здесь играют все возможные деформации (гомеоморфизмы) замкнутого топологического многообразия.

Ключевые слова: ионосферные задержки, спутниковые сигналы, геометризация квантовой механики, скрытые параметры теории.

DOI: 10.31857/S0207401X21070062

1. ВВЕДЕНИЕ

Точность позиционирования глобальных навигационных спутниковых систем (GNSS) определяется различными источниками ошибок, приводящих к сбою в работе GNSS. В первую очередь к ним относятся: ошибка определения орбиты спутника, ошибка часов спутника и ионосферная задержка сигнала. Для уменьшения влияния этих ошибок широко используются системы внешней коррекции (SBAS) [1], которые передают исправления ошибок в реальном времени с геостационарных спутников. Системы SBAS используют сигналы, совместимые с глобальной системой позиционирования (GPS), что упрощает добавление возможностей приема сигнала SBAS к приемникам GPS без значительных модификаций оборудования. Современные алгоритмы, используемые в SBAS, достаточно хорошо справляются с ошибками орбиты/часов спутника. В то же время проблема корректного учета ионосферной задержки вплоть до настоящего времени остается открытой [1].

Ранее традиционно считалось, что основной вклад в задержку спутникового сигнала дают рассеяние и дифракция спутникового сигнала на ионосферных неоднородностях в F-слое ионосферы [2]. Однако последние теоретические ис-

следования резонансных квантовых свойств D- и Е-слоев ионосферы [3-5] показали, что ключевую роль в задержке сигналов GPS играют вибронные автоионизационные состояния ридберговских комплексов. В работе [6] было установлено, что частоты оптических переходов между состояниями орбитально вырожденных ридберговских комплексов являются резонансными по отношению к несущим частотам GPS и ответственны за задержки сигналов GPS. Квантовый механизм задержки сигнала в D- и E-слоях ионосферы был подробно рассмотрен в работе [4]. Прямые измерения с помощью баллистических ракет [7] и радиозатменным методом [8] подтвердили, что слой атмосферы, где преимущественно происходит деградация сигнала, расположен на высоте от 60 до 110 км над поверхностью Земли, т.е. в D- и E-слоях ионосферы. В этой связи возникает нетривиальная проблема адекватного теоретического описания квантовой динамики временной задержки спутниковых сигналов. Именно этому посвящено проведенное нами исследование, в котором проанализированы возможности геометрической интерпретации квантовой механики и установлен смысл "скрытых параметров" теории.

Под интерпретацией квантовой механики подразумевается объяснение необычных свойств

микромира, хорошо описываемых ее математическим аппаратом, на языке привычных понятий. Подробное обсуждение проблемы и исчерпывающий список публикаций на эту тему представлены в работе [9]. Заметим, что В.Л. Гинзбург считал такую интерпретацию одной из "трех великих задач", стоящих перед физикой (наряду с объяснением феномена жизни и необратимой стрелы времени) [10]. Возникает вопрос: зачем нужна какая-то интерпретация математического аппарата теории, хорошо согласующейся с экспериментом? Главная причина заключается в том, что новые физические модели всегда открывали новые возможности для развития теории. По этой причине, например, было предпринято много попыток (Эйнштейном, Вейлем, Калуцей и др.) найти геометрическую интерпретацию классической электродинамики, хотя она очень хорошо согласуется с экспериментом [11, 12]. Так и в данном случае, хорошее согласие квантовой механики с опытом не означает, что она способна ответить на все вопросы, а ее аппарат не нуждается в усовершенствовании.

В рамках существующего аппарата определение спектра простейшего многоэлектронного атома, атома гелия, уже требует значительных усилий. Трудности вычисления спектров многоэлектронных атомов и молекул усложняют решение многих практически важных задач – например, задачи о прохождении электромагнитных сигналов через атмосферу. С другой стороны, ранее было показано, что геометрические модели могут оказаться полезными при вычислении атомных спектров [13]. Другая причина – это не получившая окончательного разрешения полемика Эйнштейна и Бора о том, является ли квантовая механика полной теорией [14, 15]. В отличие от Бора Эйнштейн считал квантовую механику неполной теорией, поскольку в ее формализме не отражены элементы физической реальности, ответственные за статистический характер теории (так называемые "скрытые параметры"). Что касается физических моделей, то к настоящему времени известна лишь одна интерпретация квантовой механики, в которой ее математический аппарат не подвергается изменению. Это "теория множественных миров Эверетта", где вероятностный характер наблюдений за квантовыми объектами объясняется одновременным существованием бесконечного числа "параллельных" Вселенных, соответствующих различным возможным реализациям наблюдаемых событий [16]. Несмотря на экзотический характер и серьезную критику, эта интерпретация имеет своих сторонников [10].

В прошлом столетии значительное внимание исследователей было уделено и проблеме "скрытых параметров". Тем не менее окончательно к единому мнению им прийти не удалось (см., например, [17, 18]). В настоящей работе предлагается интерпретация математического аппарата квантовой механики на языке понятий, доступных нашему сознанию, а именно, показана возможность интерпретировать волновую функцию свободной частицы как описание микроскопического искажения геометрии пространства-времени. Определенные характеристики этого геометрического объекта описывают существующие до измерения свойства физической реальности, ответственные за стохастическое поведение отдельной частицы. Другие геометрические характеристики объекта объясняют корпускулярно-волновой дуализм этой частицы. Можно сказать, что в рамках предложенной геометрической интерпретации квантовая механика удовлетворяет критерию полноты теории, сформулированному в свое время Эйнштейном. Следует указать также на предварительные результаты, которые были опубликованы ранее в работах [13, 19-21].

2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ КАК ОПИСАНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИСКАЖЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ ПРОСТРАНСТВА-ВРЕМЕНИ

Рассмотрим теперь движение свободной нейтральной частицы с массой *m* и нулевым спином. Покажем, что волновую функцию такой частицы можно проинтерпретировать как математическое описание определенного геометрического объекта. Волновая функция рассматриваемой частицы описывается уравнением Клейна—Фока—Гордона и имеет вид [22]

$$\Psi = \operatorname{const} \cdot \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{pr})\right\}.$$
 (1)

В рамках существующей интерпретации квантовой механики такая функция описывает состояние, в котором частица обладает определенной энергией Е и импульсом р. В этом состоянии положение частицы в пространстве до измерения не определено, т.е. с равной вероятностью она может быть обнаружена в любой точке. Это обстоятельство отражает статистический характер квантовой механики – одно из ее необычных свойств с точки зрения классической физики. Другое свойство квантовой теории — это интерпретация волновой функции как описания наблюдаемых на опыте корпускулярно-волновых свойств частицы (дифракция и интерференция), которые определяются фазой, длиной волны и частотой этой функции, связанными с энергией и импульсом частицы соотношениями [22, 23]

$$\lambda_i = \frac{\hbar}{p_i}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}, \quad i = 1, 2, 3.$$

После подстановки (2) в (1) волновая функция (если вектор **р** направлен вдоль оси *х*) принимает вид

$$\Psi = \operatorname{const} \cdot \exp(-i\omega t + ikx),$$

$$k = 2\pi\lambda^{-1}, \quad \lambda = hp^{-1}.$$
(3)

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 7 2021

Функции такого вида (плоская волна) широко используются в классической физике (например, при описании плоской бегущей звуковой волны). В рамках существующей (копенгагенской) интерпретации квантовой механики вопрос о происхождении описываемого функцией (3) волнового процесса на языке понятий, доступных сознанию (что же именно колеблется?), считается вопросом, не имеющим смысла, как и вопрос о происхождении статистических свойств квантовых частиц.

Запишем функцию (1) не в пространственновременных координатах x, y, z, t, а только в пространственных координатах x^1, x^2, x^3, x^4 пространства событий специальной теории относительности — четырехмерного псевдоевклидового пространства индекса 1 (пространства Минковского [24, 25]). В этом пространстве время, умноженное на скорость света, играет роль четвертой пространственной координаты указанного про-

странства: $ct = x^4$. С этой целью, используя релятивистские обозначения и единицы ($\hbar = c = 1$), перепишем (1) в виде

$$\Psi = \operatorname{const} \cdot \exp\left(-ix^{\mu}p_{\mu}\right). \tag{4}$$

Здесь $p_{\mu} - 4$ -импульс частицы ($p_1 = E, p_{2,3,4} = p_{x,y,z}$). По повторяющимся индексам в (4) проводится суммирование с сигнатурой (+ – – –). В релятивистском случае [22]

$$p_1^2 - p_2^2 - p_3^2 - p_4^2 = m^2.$$
 (5)

Запишем окончательно (4) так, чтобы это выражение содержало только величины с размерностью длины, т.е.

$$\Psi = \operatorname{const} \cdot \exp\left(-2\pi i x^{\mu} \lambda_{\mu}^{-1}\right), \qquad (6)$$

где

$$\lambda_{1}^{-2} - \lambda_{2}^{-2} - \lambda_{3}^{-2} - \lambda_{4}^{-2} = \lambda_{m}^{-2}, \quad \lambda_{\mu} = 2\pi p_{\mu}^{-1}, \qquad (7)$$
$$\lambda_{m} = 2\pi m^{-1}.$$

В отличие от (1) и (3) функция (6) не имеет вида плоской волны, а представляет собой периодическую функцию четырех пространственных декартовых координат в пространстве Минковского.

Функцию (6) можно рассматривать как функцию, реализующую представление группы, элементами которой являются дискретные трансляции вдоль четырех координатных направлений в пространстве Минковского. Действительно, функция (6) переходит в саму себя при трансляциях вида

$$x^{\mu} \to x^{\mu'} + n_{\mu}\lambda_{\mu}, \qquad (8)$$

где n_{μ} — целые числа ($\mu = 1, 2, 3, 4$). Эта группа эквивалентна (изоморфна) группе, элементами которой являются произведения целых чисел n_{μ} (в топологии эта группа обозначается как \mathbb{Z}^4 , где \mathbb{Z} обозначает группу целых чисел). Известно, что группа \mathbb{Z}^4 эквивалентна (изоморфна) так называемой фундаментальной группе замкнутого четырехмерного многообразия, гомеоморфного четырехмерного многообразия, гомеоморфного четырехмерного тору T^4 [26, 27]. Понятие "гомеоморфно" означает, что этот геометрический объект задан с точностью до любых деформаций тора T^4 без разрывов и склеиваний [26, 27]. Фундаментальная группа – это группа замкнутых путей на многообразии, начинающихся и оканчивающихся в одной и той же точке многообразия [26, 27] (ниже мы разъясним эти понятия подробнее).

Изложенное выше позволяет сформулировать следующую гипотезу. Описываемую волновой функцией (6) квантовую частицу можно рассматривать на геометрическом языке как замкнутое четырехмерное топологическое многообразие. гомеоморфное четырехмерному тору, вложенному в пятимерное псевдоевклидово пространство индекса 1. Соотношение (7) накладывает метрическое ограничение на допустимые при деформациях дли́ны путей λ_i (*i* = 1, 2, 3, 4). Соотношение (7) определяет также геометрическую интерпретацию массы и 4-импульса. Далее будет показано, что в трехмерном евклидовом пространстве такой геометрический объект реализуется как двигающийся топологический дефект этого пространства, обладающий статистическими и корпускулярно-волновыми свойствами квантовой частицы. Здесь необходимо отметить, что геометрия четырехмерных замкнутых топологических многообразий находится в стадии развития: даже для трехмерных замкнутых многообразий полного алгоритма их распознавания до сих пор не построено [27]. Поэтому единственный возможный способ пояснить, что означает представление квантовой частицы как "замкнутого" 4-многообразия, является использование низкомерных аналогий.

Коротко напомним о понятиях замкнутого топологического многообразия и его фундаментальной группы. Главное отличие замкнутого топологического многообразия от "обычных" геометрических фигур заключается в том, что такое многообразие определено с точностью до произвольной его деформации без разрывов и склеиваний [26, 27]. Окружность и квадрат – это одно и то же замкнутое многообразие: две из бесконечного множества замкнутых фигур, которые можно получить деформацией окружности. Можно условно сказать, что замкнутое многообразие "существует одновременно" в виде всех его возможных деформаций (его гомеоморфизмов). Несмотря на произвольность формы, замкнутые многообразия обладают специфическим видом симметрии, проявляющейся в том, что число различных типов замкнутых путей, начинающихся и



Рис. 1. Одномерное замкнутое топологическое многообразие, гомеоморфное окружности, и его фундаментальная группа.



Рис. 2. Двухмерный тор, вложенный в трехмерное эв-клидово и псевдоевклидово пространства.

оканчивающихся в одной и той же точке, на различных многообразиях может быть различным. Например, у всех деформаций окружности один тип замкнутых путей, а у всех деформаций обычного двухмерного тора два типа замкнутых путей (соответствующих "меридианам" и "параллелям" тора). Для сложных многообразий эти различные типы путей при сложении снова дают замкнутые пути, т.е. они образуют группу, которая называется фундаментальной группой замкнутых многообразий [26, 27].

На рис. 1 в рамках одномерной аналогии объясняется смысл фундаментальной группы замкнутого многообразия, гомеоморфного окружности. На этом рисунке изображен один из бесчисленного множества возможных гомеоморфизмов окружности, при этом результат не зависит от конкретного выбора. Замкнутые пути на этом одномерном многообразии образуют группу целых чисел – фундаментальную группу одномерного замкнутого многообразия, гомеоморфного окружности. В данном случае различные классы замкнутых путей фундаментальной группы — это *n*-кратные обходы по замкнутой кривой, которые можно складывать как целые числа (строгое доказательство дано в работе [26]). Фиксированная длина обхода является дополнительным метрическим ограничением на возможную длину замкнутого пути данного одномерного многообразия, и такая длина была бы аналогом параметров λ_{μ} в выражении (7).

Таким образом, представление частицы замкнутым топологическим многообразием означает, что такую частицу до измерения можно рассматривать как "смесь" всех ее возможных геометрических представлений, и только взаимодействие с прибором фиксирует одну из возможных форм. Это означает, что волновая функция описывает не отдельную частицу, а статистический ансамбль всех ее возможных геометрических реализаций, что и объясняет статистический характер квантовой механики. Таким образом, ансамбль всех возможных гомеоморфизмов играет роль "скрытых параметров", ответственных за стохастическое поведение частицы.

3. КВАНТОВАЯ ЧАСТИЦА КАК ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ДЕФЕКТ ЕВКЛИДОВОГО ПРОСТРАНСТВА

Перейдем к "расшифровке" представления квантовой частицы как замкнутого топологического 4-многообразия, т.е. покажем, как такой геометрический объект выглядит с точки зрения наблюдателя в евклидовом пространстве. Воспользуемся низкомерной аналогией и рассмотрим многообразие, гомеоморфное 2-мерному тору в 3-мерном псевдоевклидовом пространстве индекса 1. Для получения конкретного результата возьмем только один из бесконечного множества возможных гомеоморфизмов этого многообразия, а именно тот, которому соответствует обычный 2 мер-

ный тор $T^2 = S^1 \times S^1$, где S^1 – окружность.

В 3-мерном пространстве такой тор можно рассматривать как поверхность, полученную вращением окружности вокруг вертикальной оси, лежащей в плоскости этой окружности и не пересекающей ее (см. рис. 2а). В 3-мерном псевдоевклидовом пространстве эта окружность расположена в псевлоевклидовой плоскости и на евклидовой плоскости рисунка изображается равнобочной гиперболой [28], т.е. в 3-мерном евклидовом пространстве представляющий частицу 2-мерный тор изображается гиперболоидом (см. рис. 26). Физическим пространством-временем (пространством событий) в рамках рассматриваемой низкомерной системы является псевдоевклидово 2-мерное пространство, и положения наблюдаемой частицы в разные моменты времени в евклидовом (одномерном) пространстве определяются точками пересечения с этим пространством проекций временных сечений гиперболоида (перпендикулярных вертикальной оси времени на рис. 26). Эти сечения являются расширяющимися окружностями в двумерной евклидовой плоскости XY (см. рис. 3a).

Эти окружности можно рассматривать как двигающийся топологический дефект одномерного физического пространства, т.е. искажение его геометрии, которое невозможно устранить непрерывным преобразованием координат. Именно принадлежность точки пересечения к топологическому дефекту отличает ее на рис. За от соседних точек евклидового одномерного пространства, превращая ее в физическую "материальную" точку.

В предыдущем разделе было отмечено, что в рамках предлагаемого подхода стохастические свойства частины обусловлены ее прелставлением в виде "смеси" бесконечного числа возможных гомеоморфизмов топологического многообразия. В рамках рассматриваемой 2-мерной аналогии можно понять, что это означает с точки зрения наблюдателя в евклидовом пространстве. На рис. За положение частицы в евклидовом (одномерном) пространстве определяется точкой его пересечения с окружностью, соответствующей лишь одному из бесконечного числа возможных гомеоморфизмов обычного 2-мерного тора. Учет всех возможных гомеоморфизмов приведет, очевидно, к "размазыванию" этой окружности и превращению одной точки пересечения в конечную область евклидового пространства (на рис. 36 эта область пересечения дефекта с евклидовым пространством обозначена жирными отрезками на оси X). Сама область имеет конечный размер, так как диапазон возможных гомеоморфизмов задан метрическим условием (7), ограничивающим максимально возможные размеры замкнутого многообразия. В результате наблюдатель в евклидовом пространстве будет обнаруживать частицу с равной вероятностью в одной из точек вышеуказанной области. Это означает, что волновая функция описывает не положение отдельной частицы, а статистический ансамбль ее возможных положений, что объясняет статистический характер квантовой механики. Роль "скрытых параметров", стохастическая природа которых является причиной статистического описания частицы, играют, как мы видим, все возможные гомеоморфизмы представляющего частицу многообразия, каждому из которых соответствует определенное положение частицы в евклидовом пространстве. Гиперболическая зависимость координаты точки пересечения в евклидовом пространстве от времени означает, что область всех точек пересечения будет, расширяясь, перемещаться на рис. Зб в бесконечность, заполняя все одномерное евклидово пространство. В результате вероятность обнаружить свободную частицу в любой точке пространства окажется одинаковой, как это и должно быть, согласно правилам квантовой механики, для частицы, описываемой волновой функцией (1).

Тот факт, что квантовую частицу можно представить в евклидовом пространстве как точку, "принадлежащую" топологическому дефекту, позволяет объяснить ее корпускулярно-волновые свойства. Для этого достаточно предположить, что в 5мерном пространстве дефект при движении изменяет свое положение относительно евклидова пространства по периодическому закону, описываемому волновой функцией (1); строгое доказательство этого предположения не представляется возможным в рамках существующей многомерной топологии. Можно сказать, что фаза



Рис. 3. Топологический дефект одномерного евклидового пространства (ось *X*).

периодического движения топологического дефекта является дополнительной степенью свободы двигающейся частицы, от которой зависит воздействие частицы на измерительный прибор. Этим и объясняются присущие частице волновые свойства. Корпускулярные свойства частицы (ее 4-импульс) определяются через характеристики периодического движения топологического дефекта известными соотношениями [22, 23]:

$$p_{\rm u} = 2\pi\lambda_{\rm u}^{-1}.\tag{9}$$

Эти соотношения тождественны известному выражению (2) длины волны частицы через ее импульс, но теперь они имеют "обратный" смысл определения импульса через длину волны, как это и должно быть в последовательной теории, где менее общие понятия (классический импульс) определяются через более глубокие квантовые понятия (длина волны колебаний дефекта).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный анализ позволяет перейти к обсуждению перспективы использования релятивистской квантовой теории для определения деградации и времени задержки спутниковых сигналов GNNS. Прямым указанием на эту возможность служит работа [29], в которой дано подробное обсуждение особенностей излучения D- и E-слоев ионосферы и формирования ошибок позиционирования приемников спутниковых сигналов. Было показано, что релятивистские ошибки, как правило, не превышают ошибок ионосферных и надежно оцениваются.

Для построения последовательной квантовой теории временной задержки следует воспользоваться выражениями (4)–(7) и рассчитать матричные элементы радиационных переходов в электромагнитном поле передатчика между закрытыми каналами автоионизационных вибронных состояний и дискретными состояниями ридберговских комплексов на несущих GNNS-частотах. В результате, согласно [4], задержка сигнала будет определяться характерным временем динамики вибронного обмена между автоионизационными состояниями ридберговских комплексов.

Следующим важным обстоятельством является стохастичность спектров излучения ридберговских комплексов в интересующих нас областях частот [30]. Физическая причина этого обусловлена наличием сильной неадиабатической связи электронного и ядерного движений в ридберговских состояниях молекул [31]. Поскольку эти вопросы выходят за рамки настоящей работы, их исследование планируется выполнить в дальнейшем.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предложенной геометрической интерпретации показано, что волновая функция свободной частицы (1) играет двоякую роль. Вопервых, она является функцией, реализующей представление группы симметрии "замкнутого" 4-многообразия, представляющего свободную частицу как определенный геометрический объект. Во-вторых, эта функция описывает периодическое движение во внешнем пространстве топологического дефекта, пересечение которого с евклидовым пространством определяет возможные положения частицы. Указанные свойства волновой функции позволяют объяснить корпускулярно-волновой дуализм частицы и ее стохастическое поведение. Роль "скрытых параметров", ответственных за стохастическое поведение частицы, здесь играют все возможные гомеоморфизмы представляющего частииу замкнутого топологического 4-многообразия.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kim M., Kim J. // Remote Sens. 2021. V. 13. № 1. 151.
- Li G., Ning B., Otsuka Y. et al. // Surv. Geophys. 2021.
 V. 42. № 1. P. 201.
- Голубков Г.В., Манжелий М.И., Лушников А.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 101.
- Голубков Г.В., Манжелий М.И., Эппельбаум Л.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 5. С. 63.
- 5. *Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.

- 6. Голубков Г.В., Голубков М.Г., Манжелий М.И. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 2. С. 64.
- 7. *Markgraf M.* Phoenix GPS tracking system. Flight report VSB30-DLR-RP-0001. 2005.
- Su S.Y., Tsai L.C., Liu C.H. et al. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 2137.
- 9. Гриб А.А. // УФН. 2013. Т. 183. № 12. С. 1337.
- 10. Менский М.Б. // Там же. 2007. Т. 177. № 4. С. 415.
- 11. Владимиров Ю.С. Геометрофизика. М.: БИНОМ, 2005.
- 12. *Визгин В.П.* Единые теории поля в первой трети XX века. М.: Наука, 1985.
- 13. Ольхов О.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. №. 2. С. 36.
- Einstein A., Podolsky B., Rosen N. // Phys. Rev. 1935.
 V. 47. № 10. P. 777.
- 15. Bohr N. // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 8. P. 696.
- 16. Everett H. // Rev. Mod. Phys. 1957. V. 29. № 3. P. 454.
- 17. *Фон Нейман И*. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964.
- 18. Bell J.S. // Physics. 1964. V. 1. № 3. P. 195.
- 19. Olkhov O.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 67. 012037.
- Olkhov O.A. // Amer. Inst. Phys. Conf. Proc. 2007. V. 962. № 1. P. 316.
- 21. Ольхов О.А. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 16.
- 22. Берестецкий Б.Н., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. М.: Физматлит, 2002.
- 23. Ландау Л.Д, Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлит, 2002.
- 24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Физматлит, 2006.
- 25. Паули В. Теория относительности. М.: Наука, 1991.
- 26. Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т. Топология многообразий. Современная геометрия. Методы и приложения. Т. 2. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
- 27. Фоменко А.Т. Наглядная геометрия и топология: Математические образы в реальном мире. М.: ЛЕНАНД, 2018.
- 28. *Рашевский П.К.* Риманова геометрия и тензорный анализ / Под ред. Лапко А.Ф. М.: Наука, 1967.
- 29. Buenker R.J., Golubkov G.V., Golubkov M.G. et al. // Global navigation satellite systems: From stellar to satellite navigation / Ed. Mohamed A.H. Berlin: InTech, 2013. P. 3;
- https://doi.org/10.5772/55792 30. Безуглов Н.Н., Голубков Г.В., Ключарев А.Н. Проявление "динамического хаоса" в реакциях с участи-
- ление "динамического хаоса" в реакциях с участием ридберговских состояний. Спб.: Из-во СПбГУ, 2017.
- Голубков Г.В., Иванов Г.К. Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием. М.: Эдиториал УРСС, 2001.