

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 3, 2022 г.

ФОТОНИКА

- Комплексы включения стрيلовых красителей с кукурбитурилами:
сверхбыстрая релаксация электронно-возбужденных состояний
Д. А. Иванов, А. Д. Свирида, Н. Х. Петров 171
- Спектрально-люминесцентное и спектрофотометрическое исследование
молекулярных и анионных форм *N*-метилпроизводных 5-фторурацила
в водных растворах
С. С. Остахов, Г. С. Абдрахимова, Р. Р. Каюмова, С. П. Иванов, С. Л. Хурсан 181

ФОТОХИМИЯ

- (Мет)акрилатсодержащие фотоинициаторы свободно-радикальной полимеризации
на основе пространственно-экранированных *O*-бензохинонов
Э. Р. Жиганшина, В. С. Лысенков, Т. И. Лопатина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков 186

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Радиационно-индуцированная дегидратация и деструкция пропандиола-1,2
и бутандиолов-1,2; -2,3 в деаэрированных водных растворах
*О. В. Урбанович, А. И. Давыденко, Е. А. Пантелеева,
Р. Л. Свердлов, О. И. Шадыро* 193
- Рентгенодифракционные исследования структуры гамма-облученного
полиэтилена высокого давления
М. Ю. Ташметов, Н. Б. Исмаев, С. Р. Аллаяров 199
- Шероховатость поверхности и рамановские спектры гамма-облученного
полиэтилена высокого давления
М. Ю. Ташметов, Н. Б. Исмаев, С. Р. Аллаяров 204
- Влияние концентрации тетрафторэтилена на теплофизические характеристики
и структуру продуктов его радиационной теломеризации в карбогале
*Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, П. П. Куц, В. Н. Василец,
Е. Н. Кабачков, Ю. М. Шульга* 208
- Защитные эффекты при радиолизе подкисленных углеводородных
растворов трибутилфосфата
Ю. В. Серенко, Е. В. Белова, А. В. Пономарев 215

ПЛАЗМОХИМИЯ

- Кинетика травления кремния в плазме трифторметана
С. А. Пивоваренко, Д. Б. Мурун 223
- Получение ультрадисперсного порошка железа совмещением электролиза
и высоковольтного разряда
*С. В. Ким, М. И. Байкенов, А. А. Айнабаев, К. С. Ибишев, М. Г. Мейрамов,
В. П. Григорьева, Ф. Ма* 227
- Очистка воды от нафталина под действием диэлектрического
барьерного разряда в кислороде
*А. А. Гуцин, В. И. Гриневич, Т. В. Извекова, Е. Ю. Квиткова, О. Ю. Сулаева,
Е. М. Бабурина, В. В. Рыбкин* 235
- Экспериментальное исследование воздействия нетермической
плазменной струи на смачиваемость поверхности политетрафторэтилена
Б. Б. Балданов 240

Особенности окисления пропилена углекислым газом в барьерном разряде

А. Ю. Рябов, С. В. Кудряшов, А. Н. Очередько

245

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОХИМИЯ**

Фотохимический синтез гептасульфида рения

Н. Б. Егоров, Е. А. Исаева

251

УДК 543.42

КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ СТРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУКУРБИТУРИЛАМИ: СВЕРХБЫСТРАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

© 2022 г. Д. А. Иванов^a, *, А. Д. Свирида^a, Н. Х. Петров^a

^a Центр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН, ул. Новаторов, 7А-1, Москва, 119421 Россия

*E-mail: ivanovd@photonics.ru

Поступила в редакцию 24.09.2021 г.

После доработки 17.12.2021 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Рассмотрены литературные данные по сверхбыстрой (в пикосекундном диапазоне) релаксации электронно-возбужденных комплексов включения между состоящими из n гликольурильных звеньев ($n = 5–8$) макроциклическими кавитандами, кукурбит[n]урилами (CB[n]) и стироловыми красителями. Процесс релаксации сопровождается трансляционным перемещением катиона красителя вглубь полости кукурбитурилов. В комплексах состава 1 : 1 с CB[6] это движение происходит вдоль центральной оси кавитанда с характерным временем 1–2 пикосекунды при комнатной температуре. По определению, такие супрамолекулярные системы называются молекулярными машинами. В супрамолекулярных комплексах состава 2 : 1 с CB[8] возможна реакция [2 + 2] фотоциклоприсоединения стироловых красителей. Рассмотрена физически ясная модель перемещения электронно-возбужденных катионов красителя в полости кукурбитурилов, которая дает хорошо согласующуюся с экспериментом оценку характерного времени работы молекулярной машины.

Ключевые слова: стироловые красители, кукурбитурилы, молекулярные машины, фемтосекундная флуоресцентная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119322030056

ВВЕДЕНИЕ

С начала этого века наблюдается значительный рост интереса к физико-химическим свойствам сравнительно нового типа кавитандов, семейству кукурбитурилов (структурная формула показана на рис. 1). Так, согласно Web of Science, число публикаций, связанных с кукурбитурилами, в 90-е годы прошлого века составляло единицы статей в год, в

нулевые годы — это уже десятки публикаций, а в последнее десятилетие каждый год появляется почти полторы сотни статей. Такой интерес во многом связан со склонностью кукурбитурилов к образованию комплексов включения с органическими (особенно положительно заряженными) частицами подходящего размера.

Разнообразное поведение молекул-гостей в комплексах включения вызвало многочисленные

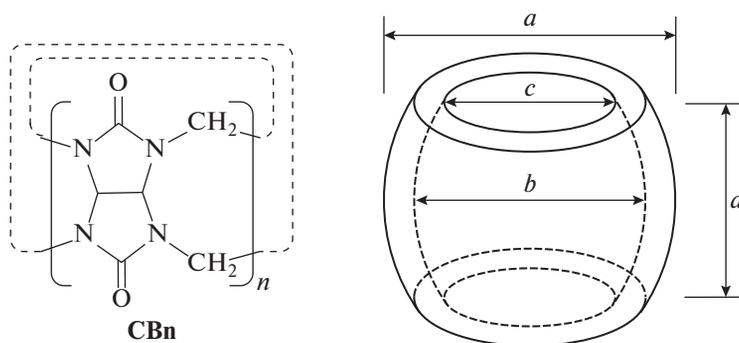


Рис. 1. Структурная формула и характерные геометрические размеры (см. табл. 1) кукурбит[n]урилов.

Таблица 1. Геометрические размеры кукурбитурилов СВ[*n*] для *n* = 5–8 (см. рис. 1) и их растворимость в воде [3]

	СВ[5]	СВ[6]	СВ[7]	СВ[8]
Внешний диаметр (<i>a</i>), Å	13.1	14.4	16.0	17.5
Внутренний диаметр (<i>b</i>), Å	4.4	5.8	7.3	8.8
Диаметр портала (<i>c</i>), Å	2.4	3.9	5.4	6.9
Высота (<i>d</i>), Å	9.1	9.1	9.1	9.1
Объем полости, Å ³	82	164	279	479
Растворимость в воде, mM	20–30	0.018	20–30	<0.01

исследования, например, процессов окисления–восстановления “гостя”, стабилизации переноса заряда внутри полости “хозяина”, инкапсуляции лекарственных молекул и т.д. Гомологи и производные кукурбитурилы дают новые возможности во многих областях супрамолекулярной химии, включая распознавание, катализ, разделение, транспортировку и многое другое, что было отражено в многочисленных обзорах (см. напрмер, [1, 2]) и монографии [3].

Недавно выяснилось, что в комплексах включения кукурбитурилов и стироловых красителей после фотовозбуждения возможны структурные изменения с характерными временами, лежащими в пикосекундном диапазоне, свойство, которое позволяет отнести эти супрамолекулярные системы к фотоуправляемым молекулярным машинам [4].

Данный обзор охватывает результаты исследования процессов пикосекундного временного диапазона, проходящих в полости кукурбитурилы при фотовозбуждении ряда инкапсулированных стироловых красителей. В частности, особое внимание уделяется построению и анализу мгновенных спектров флуоресценции супрамолекулярных комплексов. Следует отметить, что эксперименты с пикосекундным временным разрешением были выполнены в основном в Центре фотохимии РАН, которому в 2021 г. исполнилось 25 лет со дня его образования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства кукурбитурилов.

Кукурбит[*n*]урилы (СВ[*n*]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из *n* гликольурильных звеньев (*n* = 5–8, 10), связанных парами метиленовых групп [5]. Благодаря своей форме, тривиальное название эти молекулы получили от латинского слова “*cucurbitus*”, что в переводе означает “тыква” (см. рис. 1 и табл. 1).

Впервые кукурбитурилы были синтезированы в 1905 г. немецким химиком Робертом Берендом [6]. Однако их структура оставалась неизвестна вплоть до 1981 г., пока Мок и Фримен не повторили оригинальный синтез [7].

Тогда же Мок начал исследовать комплексы гость–хозяин с кукурбит[6]урилом, химические реакции, способные протекать в полости кукурбитурилы (азид–алкиновое циклоприсоединение), и даже представил вариант молекулярного переключателя на основе СВ[6] [8–10]. Затем, в 90-е годы XX в. группа Бушмана сделала значительный вклад в химию кукурбит[6]урилов, исследовав инкапсулирование красителей кукурбитурилами [11, 12], связывание кукурбитурилов с катионами [13], и определив константы связывания с различными гостевыми молекулами [14]. Группа Кима создала линейные, двумерные и трехмерные полиротаксаны на основе СВ[6] [15, 16], в том числе, так называемое, “молекулярное ожерелье” – двумерный замкнутый полиротаксан [17].

В торцах молекул кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Это свойство способствует связыванию между кукурбитурилами и относительно небольшими органическими катионами с образованием комплексов включения типа “гость–хозяин”, как, например, комплекс метилвиологена с кукурбит[7]урилом [18, 19]. Жесткая структура, а также возможность образования комплексов включения делает кукурбитурилы привлекательными соединениями для построения новых супрамолекулярных систем [1].

Фотофизические свойства инкапсулированных стироловых красителей. Инкапсулирование органического красителя в полость кукурбитурилы приводит, как правило, к значительным изменениям фотофизических свойств красителя [2], в частности, к увеличению интенсивности флуоресценции по сравнению со свободным красителем. Например, было обнаружено, что добавление СВ[7] в водные растворы иодидов 3,3'-диэтилтиакарбонанинов вызывает существенное изменение спектров поглощения красителей и значительное увеличение квантового выхода флуоресценции [20, 21]. Полученные результаты были приписаны образованию комплекса состава 1 : 1 с константой связывания $K \approx 3 \times 10^4$ л/моль. Образование псевдоротаксанового комплекса стиролового красителя **Кр. 1** (см. рис. 2) состава 1 : 1 в присут-

ствии СВ[7] (константа связывания $K = 10^6$ л/моль) также приводит к тому, что интенсивность флуоресценции существенно увеличивается [22].

В работе [23] было показано, что добавление СВ[6] в водные растворы стирилового красителя **Кр.4** приводит к очень большому (в 270 раз) увеличению флуоресценции. Квантово-химические расчеты, результаты которых согласуются с данными ЯМР, показывают, что минимальная энергия комплекса включения достигается, когда полость кукурбитурила накрывает пиридиновый фрагмент молекулы красителя. Константа связывания комплексов состава 1 : 1, определенная методом флуоресцентного титрования, равна 1.02×10^5 л/моль. Увеличение флуоресценции приписывается затруднению внутримолекулярных вращений катиона красителя при образовании комплекса и отчасти его ион-дипольным взаимодействиям с карбонильными группами СВ[6].

Особенностью катионов стироловых красителей является то, что они представляют собой внутримолекулярные донорно-акцепторные системы $A^+ - \pi - D$, где пиридиновое звено A^+ является акцептором электронов, а диметиламинофенил D — донором, связанным π -электронно-сопряженным мостиком [24]. Положительный заряд, который в основном состоянии локализован на акцепторной пиридиновой группе, при возбуждении перемещается в сторону донорной диметиланилино группы [25]. В случае **Кр.4** полуэмпирическими расчетами показано, что при возбуждении положительный заряд метилпиридиновой группы уменьшается с $+0.968e$ до $+0.631e$, тогда как на фрагменте N, N-диметиланилина он увеличивается с $+0.192e$ до $+0.686e$. Вычисления Черниковой с соавторами [26] показали, что для азакраун-содержащего стирилового красителя (близкого аналога **Кр.4**) величина переноса заряда с бензольной на пиридиновую группу составляет $0.33e$.

Сверхбыстрое перемещение электронно-возбужденной молекулы красителя в полости кукурбитурила. В работе [22] на основе квантово-химических расчетов было показано, что в основном состоянии заряженный пиридиновый фрагмент красителя **Кр.1** находится внутри полости вблизи заряженного портала СВ[7], а другая его часть — вне полости. При возбуждении молекулы гостя происходит внутримолекулярный перенос заряда (СТ) и молекула-гость изменяет свое положение относительно молекулы-хозяина. Процесс схематически проиллюстрирован на рис. 3.

В работе [4] в рамках такой электростатической модели была сделана оценка времени, которое требуется для перемещения гостей-катионов внутри полости кавитанда:

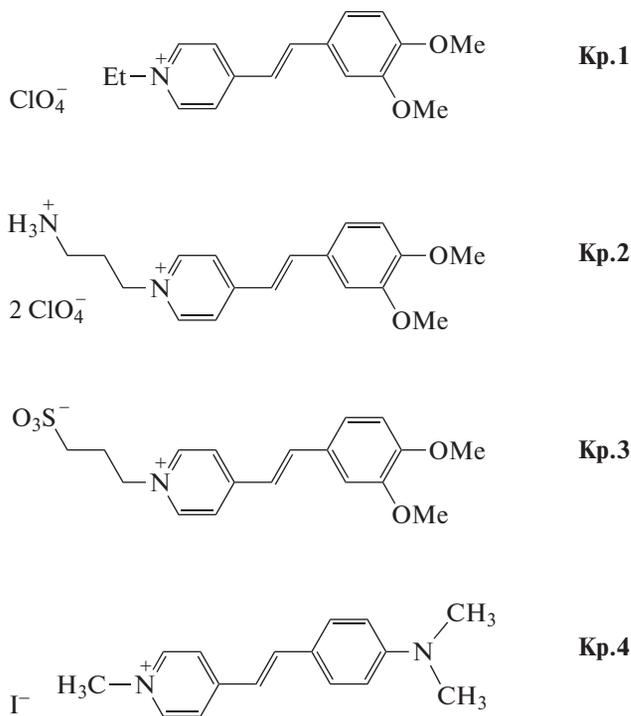


Рис. 2. Структурные формулы некоторых стироловых красителей.

$$T = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\epsilon m a^3}{q e}} \quad (1)$$

Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, a — радиус портала с отрицательным зарядом q ; m — масса катиона красителя и e — его подвижный положительный заряд. Формула (1) для параметров, соответствующих типичным свойствам комплексов включения [27]: $a \approx 2 \text{ \AA}$, $\epsilon \approx 10$, $m = 200$ а.е., и в предположении, что $q \approx e$ (причем последний заряд — порядка элементарного заряда электрона) дает $T \approx 500$ фс. Фактически это оценка снизу так как вязкость при выводе формулы (1) не учитывалась. Тем не менее, процессы, связанные со структурными изменениями комплексов включения между кукурбитурилами и стироловыми красителями, должны происходить в пикосекундном масштабе времени.

Известно, что для изучения релаксации электронно-возбужденных состояний в пикосекундном диапазоне удобно использовать времяразрешенную методику флуоресцентной спектроскопии, метод апконверсии [28]. Эффективность такого подхода была продемонстрирована на примере экспериментальной установки, построенной на основе лазера на кристалле Cr: Forsterite, который генерирует импульсы длительностью 90 фс с частотой следования 96 МГц (энергия импульса 7 нДж) на основной длине волны около 1250 нм (подробнее см. [29]).

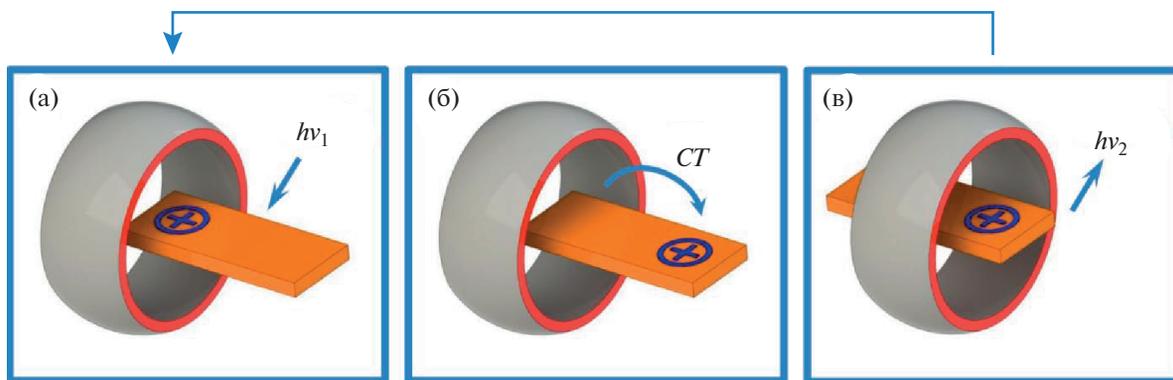


Рис. 3. Движение катиона красителя в полости кукурбитурила при фотовозбуждении: (а) поглощение кванта света, (б) внутримолекулярный перенос заряда, (в) поступательное движение возбужденного катиона в полости кавитанда и последующая релаксация. Красным обозначен отрицательный заряд на порталах кукурбитурила.

Сверхбыстрая релаксация электронно-возбужденных супрамолекулярных комплексов стироловых красителей с кукурбитурилами состава 1 : 1. Разрешенная во времени релаксация электронно-возбужденных состояний растворов стироловых красителей изучена достаточно подробно [30–33] и, как правило, рассматривается в рамках модели, представленной на рис. 4.

Франк-Кондоновское (ФК) состояние первого синглетного электронно-возбужденного уровня (S_1) возникает, когда *транс*-форма основного состояния S_0 стиролового красителя поглощает квант света. Последующую релаксацию можно рассматривать как движение репрезентативной точки вниз по одномерной кривой потенциальной энергии системы. Начальная стадия, связанная с колебательным охлаждением и внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ), происходит в течение нескольких сотен фемтосекунд, что сопровождается значительным изменением в рас-

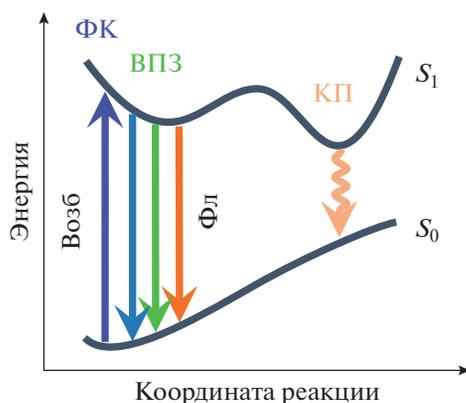


Рис. 4. Схема зависимости потенциальной энергии стиролового красителя от координаты реакции (см. текст).

пределении электронной плотности катиона красителя.

Перенос заряда, в свою очередь, приводит к реорганизации сольватной оболочки, которая происходит в пикосекундном масштабе времени, а также к значительному уменьшению потенциальной энергии системы. На этой стадии релаксации краситель имеет практически планарную структуру, а длина волны флуоресценции увеличивается за счет уменьшения потенциальной энергии S_1 [34].

Внутримолекулярные вращательные движения стиролового красителя определяют более медленную стадию релаксации, изомеризацию по двойной связи и вращения вокруг одинарных связей фрагмента $C=C-C$ молекулы. Вращение около одинарной связи в стироловой части катиона приводит к, так называемому, скрученному состоянию внутримолекулярного переноса заряда, которое соответствует минимуму энергии S_1 и является коническим пересечением (КП) на рис. 4. Последнее играет важную роль как эффективный канал безызлучательной релаксации. Характерное время внутренней конверсии, идущей через КП, составляет около 100 фс [35]. Система может попасть в область КП из флуоресцентного состояния ВПЗ, перевалив через, как правило, низкий энергетический барьер, что приводит к сильному тушению флуоресценции. Таким образом, можно выделить три характерных времени релаксации: первое – несколько сотен фемтосекунд, второе – порядка 1 пс и третье – десятки пс.

В работах [36–38] показано, что эта схема применима и для описания фотофизики комплексов включения стироловых красителей с кукурбитурилами. Образование 1 : 1 комплексов с включением с $CB[n]$ ($n = 6,7$) изменяет максимальное время затухания τ_3 от 50 пс для свободного **Кр.1** до 100–200 пс для связанного **Кр.1** в соответствии с наблюдаемым усилением стационарной флуорес-

ценции. Гласбек с сотрудниками в важной работе [39] экспериментально показали, что флуоресценция стирилового красителя увеличивается только при значительном подавлении всех внутримолекулярных вращений красителя в возбужденном состоянии. Таким образом, перемещение стирилового красителя при фотовозбуждении внутрь полости кукурбитурила увеличивает потенциальный барьер между ВПЗ и КП состояниями.

Данные исследований ЯМР [40], полученные группой Ли, подтверждают структурную реорганизацию в подобных комплексах включения с СВ [6]: было показано, что при протонировании основного состояния **Кр.4**, анилиновое кольцо смещается в полость СВ [6]. При протонировании **Кр.4** аминогруппа становится положительно заряженной, что в некоторой степени играет роль, аналогичную фотоиндуцированному переносу заряда.

Как уже отмечалось, комплекс включения **Кр.4** с СВ[6] можно рассматривать как молекулярную машину [4, 41], молекулярный переключатель, за счет взаимного движения его частей друг относительно друга под действием света. Аналогичные рассуждения приводят Черникова и соавторы, исследуя комплексы включения СВ 7) и стироловых красителей, близких по строению к **Кр.4** [26].

Компоненты сигнала флуоресценции τ_1 , характеризующиеся более короткими временами порядка 100 фс, соответствуют так называемому колебательному охлаждению и присутствуют в кинетике затухания флуоресценции **Кр.4** как свободного, так и связанного с СВ[6]. Эти времена преобладают в синей области полосы флуоресценции и отражают быструю релаксацию высоких колебательных подуровней возбужденного состояния, которые заселяются в первый момент после фотовозбуждения. Соответственно, такие же времена проявляются в красном крыле спектра флуоресценции в виде увеличения заселенности более низких колебательных подуровней.

Характерное время гидратации возбужденного состояния составляет около 2 пс, что определяется переориентацией молекул воды в гидратной оболочке красителя [43]. В комплексе включения это время должно изменяться, поскольку кавитанд влияет на характер взаимодействия красителя с гидратной оболочкой.

Для количественной оценки такого механизма супрамолекулярной сольватации, был исследован времяразрешенный стоксов сдвиг флуоресценции в пикосекундном масштабе времени [43]. Мгновенные спектры испускания были получены из набора кривых затухания флуоресценции, снятых на различных длинах волн по методу Флеминга [44].

На рис. 5 и 6 представлены реконструированные мгновенные спектры флуоресценции водного раствора **Кр.4** и его комплексов с СВ [6] в диа-

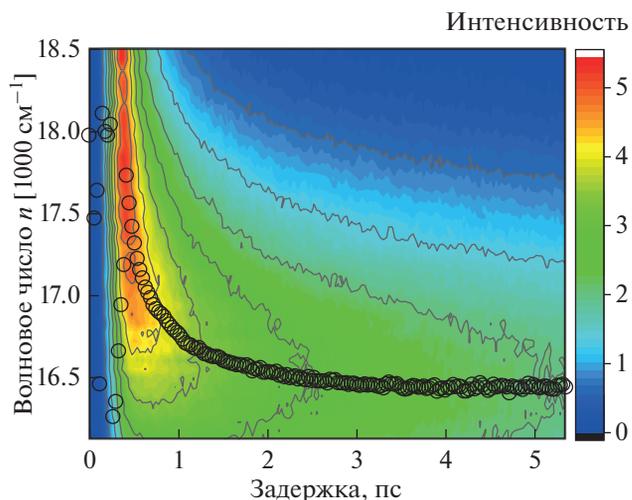


Рис. 5. Двумерная диаграмма затухания флуоресценции водного раствора **Кр.4**. Черными кружками отмечены максимумы флуоресценции мгновенных спектров.

пазоне 5 пс. Черными кружками отмечены максимумы флуоресценции для каждого момента времени. Перестройка гидратной оболочки красителя проявляется в непрерывном батохромном сдвиге мгновенного спектра флуоресценции, что хорошо видно на рисунках. Сольватация (гидратация) включает в себя либрационное движение молекул воды, а также смещение СВ[6] относительно красителя, когда в растворе присутствуют комплексы. Зависимость стоксова сдвига от времени обычно описывается функцией корреляции времени сольватации [45]:

$$S(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)}. \quad (2)$$

Здесь $\nu(0)$, $\nu(\infty)$ и $\nu(t)$ — волновые числа максимумов спектров излучения при $t = 0$, $t \rightarrow \infty$, когда система находится в равновесии, и в промежуточный момент времени t .

Изменение положения максимумов спектров флуоресценции (черные кружки на рис. 5 и 6) соответствует уравнению (3), которое следует из уравнения (2):

$$\nu(t) = \alpha_1 e^{-t/\tau_1} + \alpha_2 e^{-t/\tau_2} + \nu(\infty). \quad (3)$$

В табл. 2 представлены результаты аппроксимации положения максимума флуоресценции мгновенных спектров для **Кр.4** и его комплексов с СВ[6] уравнением (3). Следует отметить, что значение $\nu(\infty)$ хорошо согласуется с волновым числом максимума стационарных спектров флуоресценции. Более короткие времена сольватации можно отнести к колебательному охлаждению, а более длинные — к вращению молекул воды в первой гидратной оболочке **Кр.4**. Добавление СВ[6] к рас-

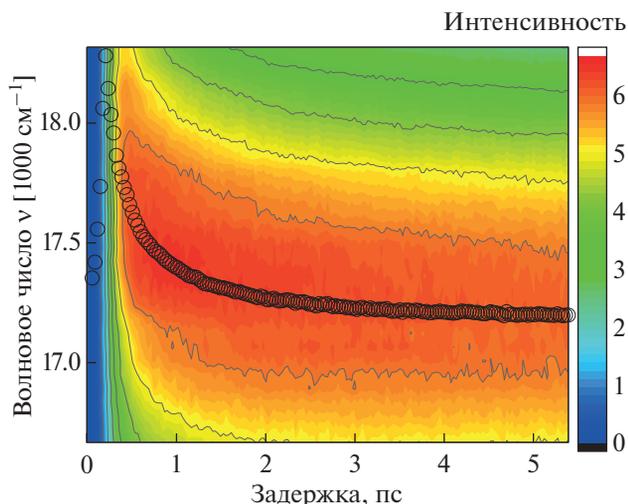


Рис. 6. Двумерная диаграмма затухания флуоресценции водного раствора комплексов **Кр.4** с СВ[6]. Черными кружками отмечены максимумы флуоресценции мгновенных спектров.

твору красителя приводит к изменению τ_2 от 0.81 пс для несвязанного **Кр.4** до 1.15 пс для комплекса, что связано с вращательным движением молекул воды в сольватной оболочке. Значение τ_1 , которое можно отнести к колебательному охлаждению, изменилось с 118 до 224 фс при добавлении СВ[6].

Жесткая гидрофобная полость кукурбитурила имеет низкую поляризуемость [27], поэтому, в отличие от полярных молекул воды в первой гидратной оболочке, она не может существенно изменить энергию сольватации красителя. Полость кукурбитурила, по-видимому, играет роль второй гидрофобной сольватной оболочки, влияющей на первую гидрофильную. Однако присутствие СВ[6] может нарушить сеть водородных связей вокруг красителя. Наблюдаемое увеличение более короткого времени сольватации может быть связано с тем, что плотная сеть водородных связей вокруг возбужденной молекулы ускоряет колебательное охлаждение [46]. Стоит отметить, что величина гипсохромного сдвига стационарного спектра флуоресценции при комплексообразовании хорошо согласуется со свободной энергией диссоциации водородных связей [45, 47]. Иными

словами, при образовании комплекса СВ[6] разрушается сеть водородных связей вокруг красителя, что увеличивает энергию системы.

Аналогичные эксперименты были выполнены в тяжелой воде [48]. При замене H_2O на D_2O максимум стационарного спектра флуоресценции свободного **Кр.4** смещается с 603 до 610 нм, при этом максимум флуоресценции комплекса не изменяет своего положения (580 нм). Квантовый выход флуоресценции увеличивается незначительно: на 6% для свободного красителя и на 15% для его комплекса с кукурбитурилом, т.е. наблюдается слабый нормальный изотопный эффект [49]. Отсюда следует, что скорость безызлучательных процессов, конкурирующих с флуоресценцией, в данном случае, практически не зависит от типа растворителя. В тяжелой воде колебательное охлаждение происходит медленнее [50], что объясняет увеличение характерного времени τ_1 в тяжелой воде для свободного красителя (см. табл. 2).

Присутствие СВ[6] в растворе существенно увеличивает τ_2 (табл. 2). Это увеличение объясняется также как и в случае H_2O растворов, с учетом того, что переносимая сольватная масса для D_2O больше.

Следует отметить, что в рамках концепции молекулярной машины время τ_2 можно рассматривать как время срабатывания молекулярного переключателя. Другими словами, время, необходимое для движения электронно-возбужденного стирилового красителя **Кр.4** внутри кавитанда СВ6, составляет примерно 1.1 пс в воде и 1.6 пс в тяжелой воде.

Результаты по анизотропии флуоресценции комплексов включения стироловых красителей с кукурбитурилом, полученные в работе [51], позволяют прояснить характер движения стироловых красителей в комплексах с кукурбитурилами.

По определению, анизотропия флуоресценции определяется следующим выражением [52]:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}. \quad (4)$$

Здесь I_{\parallel} и I_{\perp} — интенсивность флуоресценции, измеренная в параллельном и перпендикулярном

Таблица 2. Результаты аппроксимации положения максимума флуоресценции мгновенных спектров для **Кр.4** и его комплексов с СВ[6] суммой двух экспонент

Растворитель	Образец	α_1	τ_1 , фс	α_2	τ_2 , фс	$\nu(\infty)$, см^{-1}
H_2O	Кр.4	64 ± 3	121 ± 7	769 ± 82	799 ± 20	16415 ± 2
	Кр.4 + СВ[6]	1523 ± 47	223 ± 7	424 ± 12	1149 ± 28	17198 ± 3
D_2O	Кр.4	1537 ± 144	288 ± 31	731 ± 65	1211 ± 80	16425 ± 4
	Кр.4 + СВ[6]	2279 ± 119	301 ± 21	455 ± 20	1630 ± 148	17230 ± 4

положении анализатора относительно линейно поляризованного возбуждающего импульса.

Анизотропия флуоресценции **Кр.4** в комплексах с СВ[6] как функция времени $r = r(t)$ достигает значение $r \approx 0.38$ за 500 фс после возбуждения флуоресценции, оставаясь потом постоянной в диапазоне до 2.5 пс. Максимально возможное значение анизотропии составляет 0.4, если поглощающий и излучающий осцилляторы параллельны [53], что вполне выполняется в случае веретенообразных стироловых красителей. При этом значение анизотропии превышает 0.38, если угол между поглощающим и излучающим осцилляторами не выходит за пределы 10° . Таким образом, в комплексах гость–хозяин после возбуждения лазерным импульсом происходит быстрое *трансляционное* перемещение катиона стиролового красителя.

Сверхбыстрая динамика релаксации электронно-возбужденных супрамолекулярных комплексов стироловых красителей с кукурбит[8]урилами состава 2 : 1. В отличие от СВ[6] и СВ[7], полость кавитанда СВ[8] может разместить две молекулы красителя одновременно. Для таких тройных комплексов следует учитывать взаимодействие гостевых молекул между собой, которые под воздействием света могут образовывать новые химические связи.

В работах [54, 55] методами ЯМР и спектроскопии в водных растворах были обнаружены комплексы включения между **Кр.1** и СВ[8] состава 2 : 1. Было показано, что в результате фотолиза этих растворов образуется изомер циклобутана, что демонстрирует способность кавитанда СВ[8] выступать в роли супрамолекулярного катализатора реакций $[2 + 2]$ фотоциклоприсоединения. В литературе встречается достаточно много примеров таких реакций, эффективно протекающей в полости кукурбит[8]урилы (см. например [56–59]).

Такие фотохимические процессы должны приводить к появлению дополнительного канала релаксации электронно-возбужденных состояний красителя, концентрационному тушению. В работе [60] экспериментально было показано, что такое тушение действительно существует в пикосекундном диапазоне. В той же работе при помощи квантово-химических расчетов было показано, что в невозбужденном состоянии два красителя в полости СВ[8] имеют плоскую форму и расположены параллельно друг другу “голова к хвосту” на расстоянии между плоскостями приблизительно 3.6 \AA . Расстояние между С атомами двойных связей красителей составляет около 4.1 \AA . Это означает, что несмотря на то, что молекулы красителей параллельны, их С=С связи не находятся одна над другой. Таким образом, для осуществления элементарного акта реакции циклоприсоединения – другими словами, чтобы пара красителей удовлетворяла топохимическому принципу – один

из красителей должен сместиться примерно на 2.2 \AA вдоль оси симметрии СВ[8] по направлению к другому. Кроме того, должно еще произойти сближение красителей в вертикальной плоскости, так как образующиеся С–С связи циклобутана (1.585 \AA) почти на 2 \AA короче расстояния между красителями.

Таким образом, после поглощения кванта света комплекс включения состава 2 : 1 испытывает значительные структурные изменения, связанные с относительным движением катионов красителя, по-видимому, диффузионного характера.

В рамках диффузионного приближения, характерное время концентрационного тушения электронно-возбужденной частицы $\sim \frac{1}{k_q c} = 14 \text{ пс}$.

Здесь $c \approx 7$ моль/л – эффективная концентрация двух катионов красителя в полости СВ[8], объем которой $\approx 480 \text{ \AA}^3$ (см. табл. 1); $k_q \approx 10^{10}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ – диффузионная константа скорости в воде [61]. Такая оценка хорошо согласуется с экспериментом.

В работе [62] было продолжено изучение сверхбыстрой кинетики затухания флуоресценции 2 : 1 комплексов для красителей **Кр.1**, **Кр.2** и **Кр.3** с СВ[8]. На рис. 7 представлены типичные кривые затухания флуоресценции в диапазоне до 10 пс для водных растворов свободного красителя **Кр.1** и красителя **Кр.1** в присутствии СВ[8] при максимальном содержании комплексов 2 : 1, т.е. 0.5 эквив. СВ[8]. Аналогичные кривые затухания флуоресценции были получены и в случае красителей **Кр.2**, **Кр.3**.

Исследованные водные растворы стироловых красителей имеют типичный набор характерных времен затухания (табл. 3). Присутствующую во всех образцах экспоненту со временем порядка 1–2 пс можно приписать реакции сольватной оболочки на перераспределение заряда красителя в возбужденном состоянии. На длине волны 530 нм, правом крыле спектра флуоресценции, где проводились измерения имеется растущая экспонента с временем порядка 300 фс, которую можно приписать процессу колебательного охлаждения. Третья экспонента, присутствующая во всех исследованных красителях, характеризуется затуханием 20–75 пс в зависимости от образца. Добавление СВ[8] в систему приводит к уменьшению величины характерного третьего времени.

Квантовые выходы фотохимической реакции циклоприсоединения были определены на основе данных фотолиза растворов комплексов стироловых красителей методом, описанным в работе [35]. Они равны 0.06, 0.02, 0.04 для **Кр.1**, **Кр.2** и **Кр.3** соответственно. Квантовый выход фотохимической реакции для образца **Кр.1** является наибольшим среди рассмотренных красителей, и для него наблюдается наибольшее изменение второй

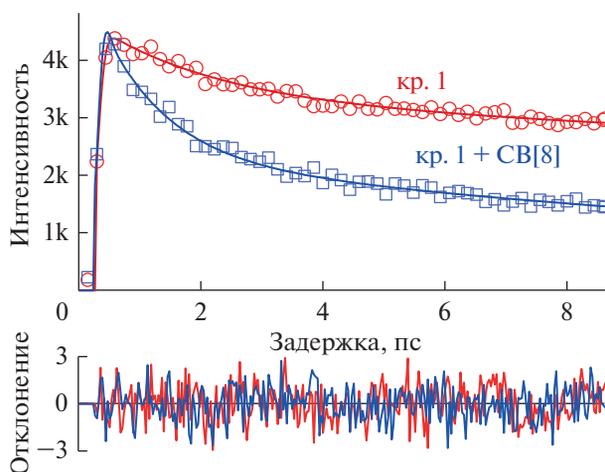


Рис. 7. Кривые затухания флуоресценции водных растворов красителя **Кр.1** (красный) и красителя **Кр.1** в комплексе 2 : 1 с СВ[8] (синий) – возбуждение 417 нм, регистрация 530 нм.

Таблица 3. Характерные времена затухания флуоресценции на 530 нм водных растворов красителей **Кр.1**, **Кр.2** и **Кр.3** и их комплексов с СВ[8]

Образец	τ_1 , пс	$A_{1\%}$	τ_2 , пс	$A_{2\%}$	τ_3 , пс	$A_{3\%}$
Кр.1	– 0.2	14.3	1.43	26.3	50	59.4
Кр.1 + СВ[8]	–	–	1	51.2	19	48.8
Кр.2	– 0.3	14.9	2.1	12.8	38	72.3
Кр.2 + СВ[8]	– 0.3	23.2	1	15.1	30	61.7
Кр.3	– 0.3	14.7	1.2	22.4	75	62.9
Кр.3 + СВ[8]	– 0.9	21.5	1	28.1	51	50.4

положительной экспоненты в кинетике затухания флуоресценции. Соответствующее изменение наблюдается и для остальных красителей. Такая корреляция доказывает, что фотохимическая реакция красителей в полости СВ[8] является дополнительным каналом релаксации электронно-возбужденных состояний 2 : 1 комплексов включения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере супрамолекулярных комплексов стироловых красителей с кукурбитурилами в обзоре рассмотрены результаты исследований сверхбыстрой релаксации электронно-возбужденных комплексов, которая сопровождается существенными структурными изменениями, связанными с перераспределением электронной плотности при фотовозбуждении системы. Внутримолекулярный перенос электрона в молекулярном катионе красителя изменяет его взаимодействие с отрицательно заряженным порталом кавитанда, что вызывает механическое перемещение красителя вглубь полости кукурбитурилов. По определению, такие системы являются молекулярными

машинами. В комплексах состава 1 : 1 с СВ[6] это движение происходит вдоль центральной оси кавитанда с характерным временем 1–2 пс. В супрамолекулярных комплексах состава 2 : 1 появляется дополнительный канал релаксации, реакция [2 + 2] фотоциклоприсоединения стироловых красителей, которая также может изучаться сверхбыстрыми методами лазерной флуоресцентной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masson E., Ling X., Joseph R., Kyeremeh–Mensaha L., Lua X. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 1213.
2. Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M. // Chem. Rev. 2011. 111. P. 7941.
3. Kim K., Murray J., Selvapalam N., Ho Ko Y., Hwang J. Cucurbiturils: chemistry, supramolecular chemistry and applications. New Jersey, World Scientific, 2018.
4. Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Alfimov M.V. // ACS OMEGA. 2019. V. 4. № 7. P. 11500. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01158>
5. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. № 8. P. 621. <https://doi.org/10.1021/ar020254k>

6. *Behrend R., Meyer E., Rusche F.* // *Liebigs Ann. Chem.* 1905. V. 339. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/jlac.19053390102>
7. *Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 7367.
<https://doi.org/10.1021/ja00414a070>
8. *Mock W.L., Shih N.Y.* // *The J. Organic Chemistry.* 1983. V. 48. № 20. P. 3618–3619.
<https://doi.org/10.1021/jo00168a069>
9. *Mock W.L., Irra T.A., Wepsiec J.P., Adhya M.* // *The J. Organic Chemistry.* 1989. V. 54. № 22. P. 5302.
<https://doi.org/10.1021/jo00283a024>
10. *Mock W.L., Pierpont J.A.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. 21. P. 1509.
<https://doi.org/10.1039/C39900001509>
11. *Buschmann H.-J., Schollmeyer E.* // *J. inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry.* 1997. Oct. V. 29. № 2. P. 167.
<https://doi.org/10.1023/A:1007981816611>
12. *Buschmann H.-J., Wolff T.* // *J. Photochemistry and Photo-biology A: Chemistry.* 1999. V. 121. № 2. P. 99.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00459-6)
13. *Buschmann H.-J., Cleve E., Schollmeyer E.* // *Inorganica Chimica Acta.* 1992. V. 193. № 1. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83800-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83800-1)
14. *Buschmann H.-J., Jansen K., Schollmeyer E.* // *Thermochimica Acta.* 1998. V. 317. № 1. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00377-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00377-3)
15. *Jeon Y.-M., Kim J., Whang D., Kim K.* // *J. American Chemical Society.* 1996. V. 118. № 40. P. 9790.
<https://doi.org/10.1021/ja962071x>
16. *Kim K.* // *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. № 2. P. 96.
<https://doi.org/10.1039/A900939F>
17. *Whang D., Park K.M., Heo J., Ashton P., Kim K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 19. P. 4899.
<https://doi.org/10.1021/ja980029r>
18. *Xing X., Zhou Y., Sun J., Tang D., Li T., Wu K.* // *Analytical Letters.* 2013. V. 46. № 4. P. 694.
19. *Zhang X., Xu X., Li S., Li L., Zhang J., Wang R.* // *Theranostics.* 2019. V. 9. P. 633.
20. *Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Golubkov D.V., Gromov S.P., Alfimov M.V.* // *Chemical Physics Letters.* 2009. V. 480. № 1. P. 96.
21. *Zakharova G.V., Zhizhimov D.A., Sazonov S.K., Avakyan V.G., Gromov S.P., Görner H., Chibisov A.K.* // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2015. V. 302. P. 69.
22. *Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A., Basilevsky M.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V.* // *The J. Physical Chemistry A.* 2011. May. V. 115. № 17. P. 4505.
23. *Li Z., Sun S., Liu F., Pang Y., Fan J., Song F., Peng X.* // *Dyes and Pigments.* 2012. V. 93. № 1–3. P. 1401.
24. *Carlotti B., Consiglio G., Elisei F., Fortuna C.G., Mazzucato U., Spalletti A.* // *The J. Physical Chemistry A.* 2014. V. 118. № 36. P. 7782.
25. *Abdel-Halim S.T., Awad M. K.* // *J. Mol. Struct.* 2009. V. 920. P. 332.
26. *Chernikova E.Y., Berdnikova D.V., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Maurel F., Jonusauskas G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 25834.
27. *Assaf K.I., Nau W.M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 394.
28. *Lemmettyinen H., Tkachenko N.V., Valeur B., Hotta J.-I., Ameloot M., Ernsting N.P., Gustavsson T., Boens N.* // *Pure Appl. Chem.* 2014. V. 86. P. 1969.
29. *Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Иванов Д.А., Иванов А.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В.* // *Приборы и техника эксперимента.* 2018. № 4. С. 90.
30. *Glasbeek M., Zhang H.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 1929.
31. *Huang Y., Cheng T., Li F., Huang C.-H., Wang S., Huang W., Gong Q.* // *J. Phys. Chem. B* 2002. V. 106. P. 10041.
32. *Jee A.-Y., Bae E., Lee M.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. P. 014507.
33. *Kim J., Lee M.* // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. P. 3378.
34. *Huang Y., Cheng T., Li F., Huang C.-H., Wang S., Huang W., Gong Q.* // *J. Phys. Chem. B* 2002. V. 106. P. 10041.
35. *Levine B.G., Martínez T.J.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007. V. 58. P. 613.
36. *Ivanov D.A., Petrov N.K., Ivanov A.A., Alfimov M.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 610–611. P. 91.
37. *Петров Н.Х., Иванов Д.А., Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Сазонов С.К., Громов С.П.* // *Российские нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 11–12. С. 33.
38. *Petrov N.K., Ivanov D.A., Shandarov Y.A., Kryukov I.V., Ivanov A.A., Alfimov M.V., Lobova N.A., Gromov S.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 647. P. 157.
39. *Glasbeek M., Zhang H.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 1929.
40. *Li Z., Sun S., Liu F., Pang Y., Fan J., Song F., Peng X.* // *Dyes Pigm.* 2012. V. 93. P. 1401.
41. *Erbas-Cakmak S., Leigh D.A., McTernan C.T., Nussbaumer A.L.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 10081.
42. *van der Post S.T., Tielrooij K.-J., Hunger J., Backus E.H.G., Bakker H.J.* // *Faraday Discuss.* 2013. V. 160. P. 171.
43. *Petrov N.K., Ivanov D.A., Kryukov I.V., Svirida A.D., Shandarov Y.A., Alfimov M.V.* // *J. Fluoresc.* 2018. № 28. P. 883.
44. *Maroncelli M., Fleming G.R.* // *J. Chem. Phys.* 1987. № 86. P. 6221.
45. *Bagchi B., Jana B.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. № 39. P. 1936.
46. *Middleton C.T., Cohen B., Kohler B.* // *J. Phys. Chem. A* 2007. V. 111. P. 10460.
47. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочник).* М.: Мир, 1976.
48. *Свирида А.Д., Иванов Д.А., Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Петров Н.Х., Алфимов М.В.* // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52. № 3. С. 245.
49. *Ermolaev V.L.* // *Opt. Spectrosc.* 2016. № 121. P. 567.
50. *Gustavsson T., Banyasz A., Sarkar N., Markovitsi D., Improta R.* // *Chem. Phys.* 2008. V. 350. P. 186.

51. Петров Н.Х., Иванов Д.А., Крюков И.В., Шандаров Ю.А., Свирида А.Д., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 1. С. 77.
52. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
53. Ramadass R., Bereiter-Hahn J. // J. Phys. Chem. B 2007. № 111. P. 7681.
54. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // European J. Organic Chemistry. 2010. V. 2010. № 13. P. 2587.
55. Иванов Д.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 4. С. 295.
56. Jon S.Y., Ko Y.H., Park S.H., Kim H.-J., Kim K. // Chem. Commun. 2001. № 19. P. 1938.
57. Pattabiraman M., Kaanumalle L.S., Natarajan A., Ratnamurthy V. // Langmuir. 2006. V. 22. № 18. P. 7605.
58. Nakamura A., Irie H., Hara S., Sugawara M., Yamada Y. // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. V. 10. Iss. 9. P. 1496.
59. Li F., Zhuang J., Jiang G., Tang H., Xia A., Jiang L., Song Y., Li Y., Zhu D. // Chemistry of Materials. 2008. Feb. V. 20. № 4. P. 1194.
60. Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A., Kryukov I.V., Svirida A.D., Avakyan V.G., Alfimov M.V., Lobova N.A., Gromov S.P. // Chemical Physics Letters. 2017. V. 673. P. 99.
61. Гаммет Л. Основы физической химии. М.: Мир, 1972.
62. Свирида А.Д., Иванов Д.А., Крюков И.В., Шандаров Ю.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В., Александрова Н.А., Сазонов С.К., Ведерников А.И., Громов С.П. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 3. С. 199.

УДК 544.51:544.523.2:547.854.4

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И АНИОННЫХ ФОРМ N-МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ 5-ФТОРУРАЦИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. С. С. Остахов^{а, *}, Г. С. Абдрахимова^а, Р. Р. Каюмова^а, С. П. Иванов^а, С. Л. Хурсан^а^аУфимский институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

*E-mail: chemlum@anrb.ru

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Спектрофотометрическим и флуоресцентным (ФЛ) методами исследованы растворы N-метилпроизводных 5-фторурацила (FU): 1-метил-5-фторурацил (1М-FU), 3-метил-5-фторурацил (3М-FU) и 1,3-диметил-5-фторурацил (1,3DM-FU) в нейтральной (рН 6.8) и щелочной (рН 11) водных средах. Впервые зарегистрированы параметры флуоресценции (ФЛ): спектры и квантовые выходы (φ) ФЛ 1М-FU, 3М-FU и 1,3DM-FU, а также их анионных форм. Обнаружены батофлорные сдвиги максимумов ФЛ и увеличение квантовых выходов ФЛ данных соединений по сравнению с незамещенным FU при рН 6.8 и рН 11. Приводится интерпретация установленных закономерностей.

Ключевые слова: флуоресценция, спектрофотометрия, метилпроизводные 5-фторурацила, пиримидиновые основания, анионы

DOI: 10.31857/S0023119322030081

С середины XX века известно, что природные урацилы являются компонентами нуклеиновых кислот [1]. В это же время были открыты медико-биологические свойства некоторых замещенных пиримидинов. В частности, были синтезированы 5-галоурацилы (F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻), обладающие ярко выраженными противоопухолевыми, антибактериальными и противовирусными свойствами [2, 3]. В настоящее время 5-фторурацил (фармацевтические препараты: “Фторурацил-ЛЭНС”, “5-Фторурацил-Эбеве”) широко используется в онкологии при лечении опухолей толстого кишечника, желудка, поджелудочной железы, легких и метастазах в эти органы [4]. Метилированные производные урацила, в частности, 6-метилурацил (лекарственный препарат “Метилурацил”) эффективно применяется как иммуностимулятор, улучшающий трофику и регенерацию тканей [5], проявляет выраженные гепатопротекторные и антиоксидантные свойства [6], а его 5-гидрокси-производное демонстрирует выраженный антигипоксический эффект [6].

В 1953 г. Уотсоном и Криком было высказано предположение, что редкие таутомерные формы нуклеиновых кислот способны вызывать нарушения в репликации ДНК [1]. Позже в работе [7] подобное поведение было обнаружено и у их анион-

ных форм. В 60-е годы прошлого века, в работах [8, 9] спектрофотометрическим методом исследованы водные растворы всего ряда 5- и 6-галогенурацилов, а также их метилзамещенных производных. Определены константы первой и второй ступеней диссоциации, установлено процентное содержание моноанионных форм 5-фторурацила [8–10].

Известно, что урацил и его производные обладают флуоресценцией [11, 12]. Спектрально-люминесцентный метод, позволяет не только регистрировать низкие концентрации пиримидиновых оснований в растворах [11, 12], и кристаллическом состоянии [13, 14], но также исследовать их кетосольные [14–17] и анионные формы [12].

В то же время, несмотря на большой объем проведенных исследований с использованием различных физико-химических методов, ФЛ изучение анионных форм урацилов носило эпизодический характер. В этой связи целью настоящей работы являлось определение и сравнительный анализ спектрально-люминесцентных параметров метилпроизводных 5-фторурацила (FU): 1-метил-FU (1М-FU), 3-метил-FU (3М-FU) и 1,3-диметил-FU (1,3DM-FU) и их анионных форм в нейтральных (рН 6.8) и щелочных (рН 11.0) водных растворах.

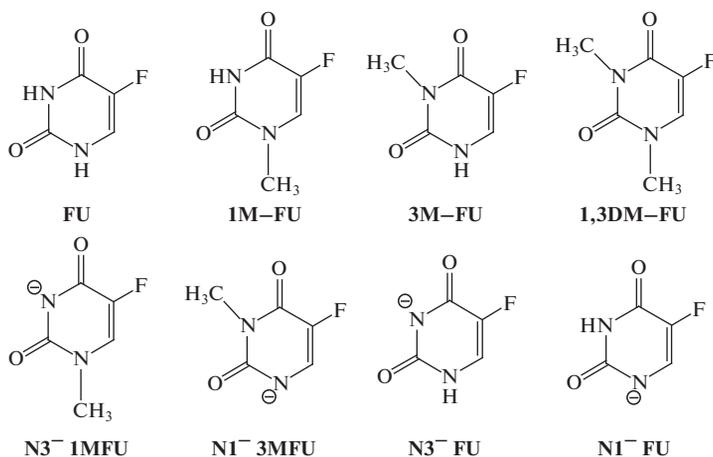


Рис. 1. Структурные формулы молекулярных и анионных форм 5-фторурацила и его метилпроизводных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-1800”, скорректированные спектры ФЛ на спектрофлюориметре “СМ-2203” в кварцевой кювете ($l = 1$ см). Фото-возбуждение образцов проводили на длине волны возбуждающего света $\lambda_{\text{ex}} = 250$ нм. Спектры ФЛ записаны в интервале длин волн эмиссии $\lambda_{\text{em}} = 300\text{--}500$ нм с разрешением ± 2 нм.

Квантовые выходы ФЛ определяли по известной методике [18] с использованием внешнего стандарта L-триптофана (Трп) по уравнению (1):

$$\phi = \phi_{\text{Трп}} (SA_{\text{Трп}}) / (S_{\text{Трп}}A), \quad (1)$$

где ϕ – квантовый выход ФЛ субстрата, $\phi_{\text{Трп}}$ – квантовый выход ФЛ Трп ($\phi_{\text{Трп}} = 0.14$ [19]), S и A – светосумма под полосой ФЛ и оптическая плотность по поглощению субстрата на длине волны возбуждающего света, соответственно, $S_{\text{Трп}}$ и $A_{\text{Трп}}$ – то же для триптофана.

1M-FU, 3M-FU и 1,3DM-FU синтезированы по методике [20]. FU (“Sigma-Aldrich”, $\geq 99.0\%$), Трп (“Sigma-Aldrich”, 99.5%) и КОН квалификации “х. ч.” использовали без предварительной очистки. Растворы FU и его метилпроизводных ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/л) готовили в дважды перегнанной воде при pH 6.8 и 11.0.

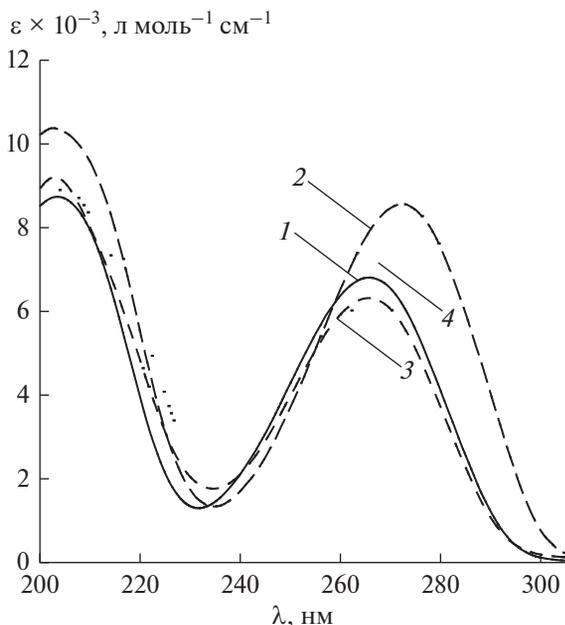


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 – FU, 2 – 1M-FU, 3 – 3M-FU, 4 – 1,3DM-FU ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/л, H_2O , pH 6.8, 298 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение CH_3 -заместителей в N1, N3-положение FU позволяет провести достоверное отнесение УФ- и ФЛ-спектров молекулярных (pH 6.8) и анионных (pH 11.0) форм метилпроизводных FU (рис. 1), а также определить их спектрально-люминесцентные параметры.

Известно, что при введении алкильных заместителей в пиримидиновое основание в УФ- и ФЛ-спектрах регистрируются: батохромные и батофлорные сдвиги, гиперхромные эффекты, а также увеличение ϕ ФЛ в нейтральных водных растворах [8, 11].

На рис. 2 приведены спектры поглощения нейтральных (pH 6.8) водных растворов FU и его метилпроизводных (рис. 1).

При сопоставлении максимумов поглощения (λ_{abs}) и молярных десятичных коэффициентов поглощения (ϵ) исследованных соединений обнаружено, что введение CH_3 - заместителя в N1 положение FU приводит к батохромному сдвигу на ≈ 8 нм и гиперхромному эффекту (рис. 2, спектр 2, табл. 1).

Таблица 1. Спектральные характеристики молекулярных и анионных форм водных растворов FU и его метил-производных ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{ex}} = 250$ нм, H_2O , 298 К)

Соединение	Поглощение		Люминесценция	
	λ_{abs} , нм	$\varepsilon \times 10^{-3}$, л моль $^{-1}$ см $^{-1}$	λ_{em} , нм	$\phi \times 10^4$
		pH 6.8		
FU	266	6.8	340	2.2
1M-FU	274	8.6	367	11.5
3M-FU	266	6.3	363	6.7
1,3DM-FU	273	7.6	340	2.0
		pH 11.0		
N1-FU	300 ¹	—	372 ¹	35 ¹
N3-FU	269 ¹	—	358 ¹	11 ¹
N3-1M-FU	272	3.6	367	12.0
N1-3M-FU	293	9.1	375	41.5

Примечание. ¹ – данные работы [12]. Погрешность измерений $\pm 5\%$.

Спектральные характеристики 3M-FU идентичны 5-фторурацилу (рис. 2, спектр 3, табл. 1). В то же время, параметры поглощения 1,3DM-FU (рис. 2, спектр 4, табл. 1) близки к таковым для 1M-FU. Аналогичные тенденции наблюдались в работе [8] при введении CH_3 -заместителей в N1 и N3 положения 5-бромурацила (1M-BrU, 3M-BrU и 1,3DM-BrU), а также в ряду метилпроизводных урацила [11].

Из вышеприведенных результатов следует, что кардинальное влияние на энергию S_0-S_1 перехода оказывает наличие CH_3 группы именно в N1, а не N3 положении 5-фторурацила. Теоретическая трактовка данного экспериментального факта дана в работе [11]. Квантово-химические расчеты проводились с помощью метода РСМ-TD-РВЕО для тетрагидратной модели первой сольватной оболочки FU. Показано, что вклад N3 атома урацила в граничные орбитали очень мал, поэтому заместитель в третьем положении не приводит к значительному сдвигу электронного S_0-S_1 перехода. Напротив, CH_3 -группа в положении N1 и атом фтора в C5 положении пиримидинового цикла дают антисвязывающий вклад в НОМО орбиталь, тем самым увеличивая ее энергию. Эти заместители оказывают антисвязывающий эффект и на LUMO орбиталь, но значительно меньший, чем в НОМО. Энергетический зазор между НОМО и LUMO при введении заместителей уменьшается, что приводит к батохромному сдвигу S_0-S_1 перехода по отношению к таковому в незамещенном урациле [11].

Остается невыясненным вопрос о влиянии метилирования на S_1-S_0 излучательные переходы FU в электронно-возбужденном состоянии. В спектре ФЛ в результате присоединения CH_3 -группы в N1 положение FU в нейтральных (pH 6.8) водных

растворах регистрируются батохромный сдвиг (≈ 27 нм) и увеличение квантового выхода ФЛ 1M-FU в 5 раз (рис. 3, спектр 2, табл. 1).

Батохромный сдвиг и гиперхромный эффект в УФ-спектрах 1M-FU, как было показано выше, не столь значителен. Введение метильного заместителя в N3 положение пиримидинового основания, в отличие от УФ-спектров, также приводит к длинноволновому смещению ФЛ 3M-FU (≈ 23 нм) (рис. 3, спектр 3) и повышению его квантового выхода ФЛ в 3 раза (табл. 1). Очевидно влияние электронного возбуждения на спектрально-люминесцентные параметры FU вследствие присоединения CH_3 -группы как в N1, так

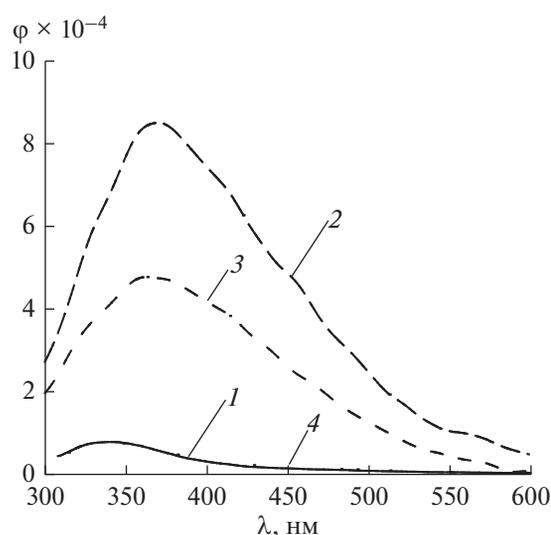


Рис. 3. Спектры ФЛ: 1 – FU, 2 – 1M-FU, 3 – 3M-FU, 4 – 1,3DM-FU ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{ex}} = 250$ нм, H_2O , pH 6.8, 298 К).

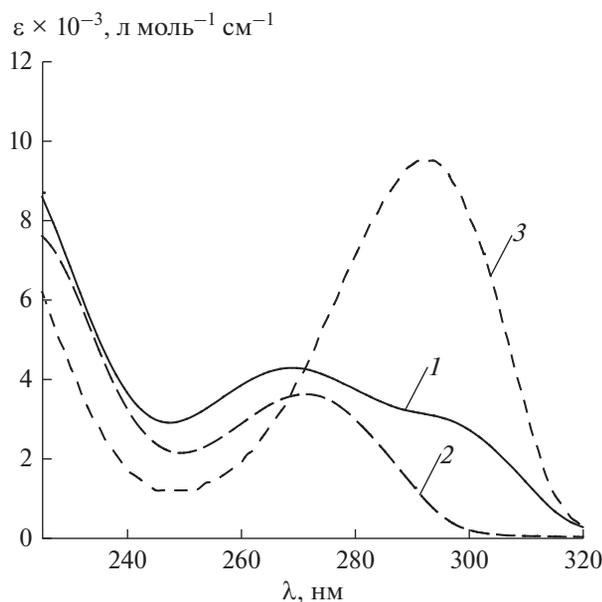


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 – FU, 2 – 1M-FU, 3 – 3M-FU ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/л, H_2O , pH 11.0, 298 K).

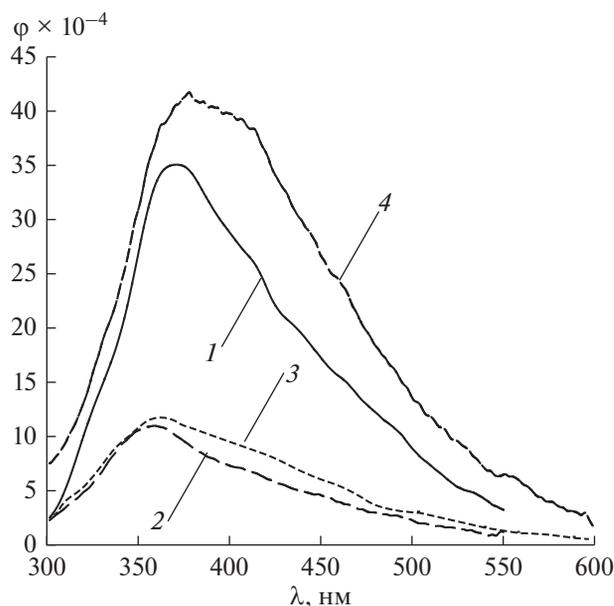


Рис. 5. Спектры ФЛ: 1 – $N1^-FU$ [11], 2 – $N3^-FU$ [11], 3 – $N3^-1M-FU$, 4 – $N1^-3M-FU$ ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{ex} = 250$ нм, H_2O , pH 11.0, 298 K).

и в N3 положении пиримидинового основания. Таким образом, с одной стороны, спектральные сдвиги и рост ϕ ФЛ при метилировании N1 и N3 положения FU более значительны для S_1-S_0 чем для S_0-S_1 переходов, с другой, – доминирующее влияние CH_3 группы в N1 положении FU не столь существенно в его электронно-возбужденном состоянии (табл. 1). Для 1,3DM-FU, переход S_0-S_1 в поглощении соответствует таковому для 1M-FU, а в электронно-возбужденном состоянии спектрально-люминесцентным параметрам 5-фторурацила (табл. 1).

Выше было приведено сравнительное исследование влияния метилирования FU на его УФ- и ФЛ-спектральные параметры в нейтральных (pH 6.8) водных растворах. Представляет интерес изучение депротонирования метилпроизводных FU в щелочных (pH 11) водных растворах. На рис. 4 приведены УФ-спектры анионных форм FU и его метилпроизводных: $N3^-FU$, $N1^-FU$, $N1^-3M-FU$, $N3^-1M-FU$ (рис. 1).

Ранее [12] спектр поглощения FU в водных растворах при pH 11 (рис. 4, спектр 1) с максимумом $\lambda_{abs} = 269$ нм и перегибом в области 300 нм был отнесен к анионам $N3^-FU$ и $N1^-FU$ соответственно (рис. 1, табл. 1). Из сравнения спектральных параметров, приведенных на рис. 4 и в табл. 1, очевидно совпадение, в пределах погрешности измерений, максимумов поглощения $N1^-FU$ с $N1^-3M-FU$ и $N3^-FU$ с $N3^-1M-FU$. Депротонирование N1 положения FU, также как и метилирование, оказывает наибольшее влияние на УФ-спектры 5-фторурацила (табл. 1). Однако, в спек-

тре поглощения $N1^-3M-FU$ (рис. 4, спектр 3), в отличие от его молекулярной формы (рис. 2, спектр 3), фиксируется существенный батохромный сдвиг на ≈ 27 нм и гиперхромный эффект (табл. 1). В то же время значения максимумов поглощения молекулярной и анионной форм 1M-FU (табл. 1) значительно не изменяются, а молярный десятичный коэффициент поглощения при образовании аниона $N3^-1M-FU$, напротив, уменьшается в ≈ 2 раза. Следует отметить, что аналогичная тенденция в изменениях спектральных параметров при переходе из молекулярной формы в анионную прослеживается при исследовании щелочных (pH 10–14) водных растворов 1M-BrU, 3M-BrU и 1,3DM-BrU [8].

Таким образом, аналогично метилированию FU в нейтральных водных растворах (pH 6.8), его депротонирование по N1 положению (pH 11.0), также оказывает наибольшее влияние на его спектрофотометрические параметры.

На рис. 5 представлены спектры ФЛ щелочных (pH 11.0) водных растворов FU и его метилзамещенных производных.

В спектре ФЛ (рис. 5, спектр 2) в результате присоединения CH_3 -группы в N1 положение FU регистрируются существенный батофлорный сдвиг (27 нм) и увеличение квантового выхода ФЛ 1M-FU в 5 раз (табл. 1). Наличие метильного заместителя в N3 положение пиримидинового основания, также как в нейтральных водных растворах, приводит к длинноволновому смещению в

спектре ФЛ 3М-FU (23 нм) (рис. 5, спектр 3) и повышению ф ФЛ в 3 раза (табл. 1).

Как в спектральных параметрах поглощения, так и ФЛ анионов незамещенного [12] и метилзамещенных производных FU при pH 11 можно отметить их совпадение в пределах погрешности измерений (табл. 1). Максимумы УФ-поглощения: N1-FU и N1-3MFU – $\lambda_{\text{abs}} = 300$ и 293 нм; N3-FU и N3-1MFU – $\lambda_{\text{abs}} = 269$ и 272 нм. Максимумы ФЛ: N1-FU и N1-3MFU – $\lambda_{\text{em}} = 372$ и 275 нм; N3-FU и N3-1MFU – $\lambda_{\text{em}} = 358$ и 367 нм. Величины ф ФЛ: N1-FU и N1-3MFU – $\phi = 35.0$ и 41.5×10^4 ; N3-FU и N3-1MFU – $\phi = 11.0$ и 12.0×10^4 соответственно (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа полученных результатов следует, что изменение pH существенного влияния на УФ и ФЛ спектры, а также ф люминесценции 1М-FU не оказывает. Однако введение CH_3 -группы в N1 положение и депротонирование N1 положения 3М-FU приводит к значительному длинноволновому сдвигу в УФ и ФЛ спектрах, гиперхромному эффекту и увеличению ф люминесценции (табл. 1).

В работе [12] показано, что в ряду FU, N3-FU, N1-FU длинноволновый сдвиг в УФ и ФЛ спектрах коррелируется с увеличением расчетной величины – константой магнитного экранирования (σ), полученной в рамках метода ядерно-независимых химических сдвигов [21, 22]. Константа магнитного экранирования является одним из критериев увеличения степени сопряжения в пиримидиновом цикле, а значит и ароматичности [23]. Такая достаточно стабильная структура способна сохранять индуцированный кольцевой ток в цикле при воздействии магнитного поля извне, что приводит к уменьшению безызлучательных потерь энергии [24] и, соответственно, увеличению ф ФЛ.

Таким образом, полученные результаты могут быть непротиворечиво интерпретированы с точки зрения увеличения степени сопряжения и, как следствие, повышение стабильности в пиримидиновом цикле при метилировании и депротонировании FU и его производных, а квантовый выход ФЛ можно рассматривать как количественную оценку ароматичности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектрально-люминесцентные измерения выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по темам НИР УФИХ УФИЦ РАН: “Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов

в химических и биохимических процессах”, “Установление структуры, состава и физико-химических свойств органических, биоорганических, полимерных молекул и комплексных соединений методами хроматографии, масс-спектрометрии, ИК, УФ, ЭПР и ЯМР-спектроскопии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watson J.D., Crick F.H.C.* // Nature. 1953. V. 171. № 4361. P. 964.
2. *Blackburn G.M., Gait M.J.* (Eds.) Nucleic Acids in Chemistry and Biology. N.Y.: Oxford University Press, 1996. 470 p.
3. *Morris S.M.* // Mutat. Res. 1993. V. 297. P. 39.
4. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2002. Т. 2. 608 с.
5. Большая Медицинская Энциклопедия / Под ред. Петровского Б.В.: М.: “Советская энциклопедия”, 3-е издание. 1981. Т. 15. 576 с.
6. *Gimadjeva A.R., Myshkin V.A., Mustafin A.G., Chernyshenko Y.N., Borisova N.S., Zimin Y.S., Abdrakhmanov I.B.* // Pharm. Chem. J. 2014. V. 48. P. 93.
7. *Sowers L.C., Shaw B.R., Veigl M.L., Sedwick W.D.* // Mutation Research. 1987. V. 177. P. 201.
8. *Berens K., Shugar D.* // Acta Biochimica Polonica. 1963. V. 10. № 1. P. 25.
9. *Wempen I., Fox J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 12. P. 2474.
10. *Abdrakhimova G.S., Ovchinnikov M.Yu., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Ivanov S.P., Khursan S.L.* // Journal of Physical Organic Chemistry. 2014. V. 27. P. 876.
11. *Gustavsson T., Bányász Á., Lazzarotto E., Markovitsi D., Scalmani G., Frisch M.J., Barone V., Improta R.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 2. P. 607.
12. *Остахов С.С., Султанбаев М.В., Овчинников М.Ю., Каюмова Р.Р., Хурсан С.Л.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 116.
13. *Остахов С.С., Султанбаев М.В., Хурсан С.Л., Шишлов Н.М., Лебедев Ю.А., Кинзябулатов Р.Р.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 5. С. 379.
14. *Ostakhov S.S., Sultanbaev M.V.* // Mendeleev Communication. 2012. V. 22. № 1. P. 23.
15. *Suwaiyan A., Morsy M.A., Odah K.A.* // Chemical Physics Letters. 1995. V. 237. P. 349.
16. *Султанбаев М.В., Остахов С.С., Ганцев Ш.Х., Халиуллин Ф.А., Казаков В.П.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 5. С. 415.
17. *Ostakhov S.S., Ovchinnikov M.Y., Masyagutova G.A., Khursan S.L.* // J. Physical Chemistry A. 2019. V. 123(37). P. 7956.
18. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
19. *Tatischeff I., Klein R.* // Photochem. photobiol. 1975. V. 22. № 6. P. 221.
20. *Бурганбаева Р.С., Лобов А.Н., Грабовский С.П., Иванов С.П.* // Вестник Башкирского университета. 2017. Т. 22. № 1. С. 48.
21. *Jiménez-Halla J.O.C., Matito E., Robles J., Sola M.* // J. Organometallic Chemistry. 2006. V. 691. № 21. P. 4359.
22. *Stanger A.* // The J. Org. Chem. 2005. V. 71. № 3. P. 883.
23. *Schleyer P.R., Jiao H.* // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. № 2. P. 209.
24. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.

УДК 54-126. 66.085.2. 54.062

(МЕТ)АКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ *o*-БЕНЗОХИНОНОВ

© 2022 г. Э. Р. Жиганшина^а, *, В. С. Лысенков^а, Т. И. Лопатина^а,
М. В. Арсеньев^а, С. А. Чесноков^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: zhiganshinae@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Синтезированы новые мономеры-инициаторы, производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, содержащие фрагменты 2-гидроксиэтилметакрилата (МЭГ) и пентаэритритол триакрилата (ПЭТА). Исследована активность новых *o*-хинонов (соинициатор *N,N*-диметилциклогексиламин) в реакции фотоиницирования полимеризации олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2 под действием видимого излучения. Изучена термическая стабильность полученных полимеров. Сополимеризацией синтезированных *o*-хинонов с МЭГ и ПЭТА (инициатор динитрил азоизомаляной кислоты, 80°C) получены полимеры и оценена миграция из них *o*-хинонов.

Ключевые слова: *o*-бензохинон, амин, олигоэфирметакрилат, фотополимеризация, термополимеризация, миграция, термогравиметрический анализ

DOI: 10.31857/S0023119322030135

ВВЕДЕНИЕ

Реакция радикальной фотополимеризации широко используется в современной промышленности при фотоотверждении красок [1], покрытий и адгезивов [2, 3], в медицине [4, 5], стереолитографическом синтезе 3D-объектов [6–8], оптоэлектронике [9], создании матриц для тканевой инженерии [10, 11] и др. В основе этих процессов лежит использование инициирующих систем, генерирующих под действием излучения свободные радикалы. Помимо них, в результате фотопревращения инициатора образуются продукты, способные мигрировать из сшитых полимерных матриц, вызывая пожелтение и специфический запах полимера. Вариант решения проблемы — создание полимеризационноспособных фотоинициаторов, которые могут не только генерировать инициирующие свободные радикалы, но также сополимеризоваться с мономерами в составе фотополимеризующейся композиции (ФПК). Известны полимеризационноспособные карбонилсодержащие фотоинициаторы II типа на основе тиоксанта [12, 13] и бензофенона [14, 15]. Однако они чувствительны в УФ (тиоксанта и бензофенона), что ограничивает применение разнообразных источников инициирующего излучения. В то же

время такие фотоинициаторы II типа, как *o*-бензохиноны, инициируют полимеризацию под действием видимого света от 400 до 650 нм, что открывает возможность фотоотверждения “толстых” слоев композиции [16]. Наиболее изучены 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноны. Ранее из 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и 2-гидроксиэтилметакрилата (МЭГ) был получен метакрилатсодержащий *o*-бензохинон [17]. Однако он не эффективен как инициатор фотополимеризации [18]. Другой вариант триалкилзамещенных *o*-бензохинонов — это производные 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)-*o*-бензохинона [19–21]. Такие *o*-бензохиноны совместно с третичными аминами эффективно инициируют фотополимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля [16]. В настоящей работе синтезированы новые (мет)акрилсодержащие *o*-бензохиноны, содержащие фрагменты пентаэритритол триакрилата (ПЭТА) и МЭГ. Исследована их реакционная способность в реакции фотовосстановления и в фотоиницировании полимеризации олигокарбоната диметакрилата ОКМ-2. Определены температуры разложения синтезированных полимеров. Проведены сравнительные исследования миграции новых (мет)акрилсодержащих *o*-бензохинонов и 3,5-ди-

трет-бутил-6-(метоксиметил)-*о*-бензохинона из полимерных матриц. Структурные формулы используемых в работе соединений и их обозначения приведены на схеме 1.

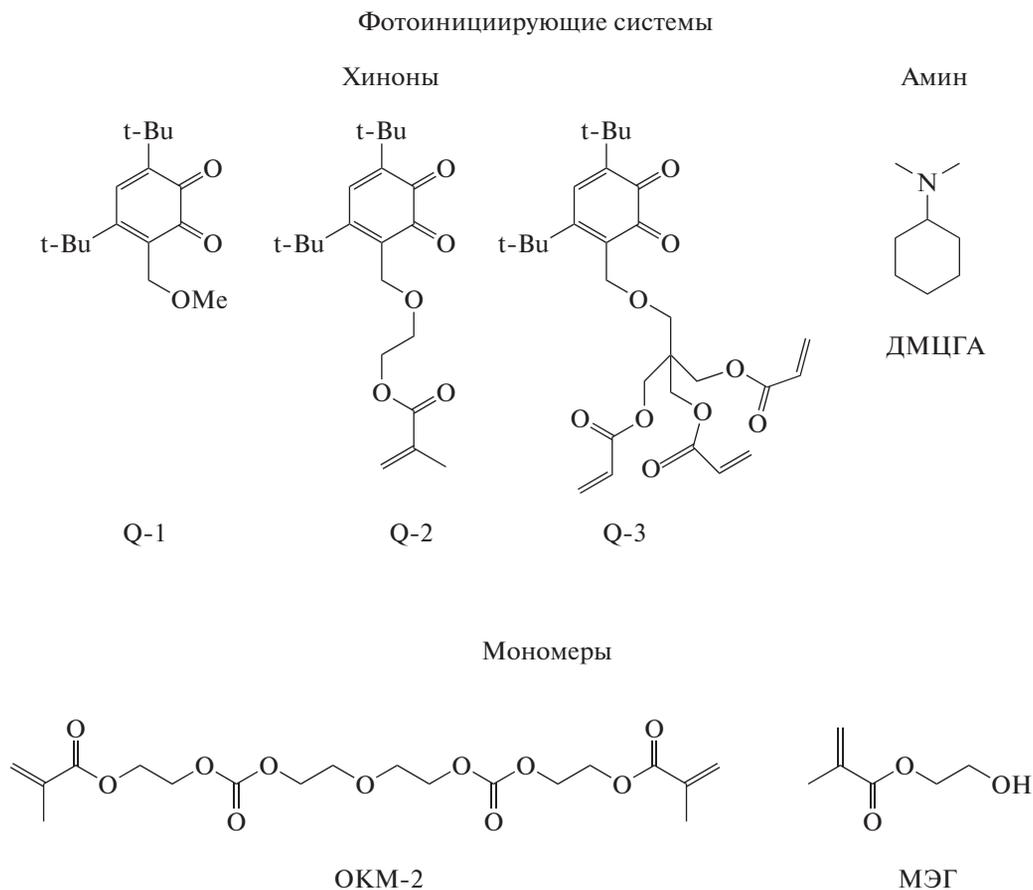


Схема 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты: 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехин (**1**) и 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)-*о*-бензохинон (**Q-1**) синтезированы по описанной в [19] методике. *N,N*-диметилциклогексиламин (ДМЦГА) (“Aldrich”) и изопропиловый спирт использовали без дополнительной очистки. Диметакрилат α,α -бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)-диэтиленгликоль — ОКМ-2 (ООО “Корунд”, Россия) и 2-гидроксиэтилметакрилат (МЭГ) (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (“Реахим”) и толуол очищали по стандартным методикам [22].

2-((4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензил)-этил метакрилат (**2**). МЭГ (0.50 г, 3.9 ммоль) и

3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин **1** (1.06 г, 3.9 ммоль) растворяли в *n*-гексане (15 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч с постепенным упариванием смеси до 5 мл. Затем реакционную смесь охлаждали и полностью удаляли растворитель. Неочищенный продукт перекристаллизовывали из *n*-гексана и выделяли в виде белого кристаллического порошка. Выход: 1.16 г (80%). $T_{пл} = 135-137^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$: С, 69.20; Н, 8.85. Найдено: С, 69.15; Н, 8.87. ^1H (300 МГц, DMSO, δ , м.д.): 1.29 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 1.84 (с, 3H, -CH₃), 3.74 (т, 2H, -CH₂-, J = 8.8 Гц), 4.22 (т, 2H, -CH₂-, J = 8.8 Гц), 4.68 (с, 2H, CH₂O), 5.65 (с, 1H, CH₂=), 6.00 (с, 1H, CH₂=), 6.71 (с, 1H, Car-H), 7.79 (с, 1H, OH), 7.95 (с, 1H, OH). ^{13}C (75 МГц,

DMSO, δ , м.д.): 18.41, 29.91, 32.77, 35.02, 35.66, 64.27, 66.00, 68.36, 115.08, 122.08, 126.27, 134.90, 136.24, 138.74, 143.15, 146.14, 173.00. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1020, 1096, 1295 (C–O), 1621, 1640, 3393, 3497 (OH).

2-((2,4-ди-*трет*-бутил-5,6-диоксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)метокси)этил метакрилат (Q-2). К раствору пирокатехина **2** (1.16 г, 3.2 ммоль) в Et₂O (40 мл) при интенсивном перемешивании добавляли раствор K₃Fe(CN)₆ (5.26 г, 16 ммоль) и KOH (0.36 г, 6.4 ммоль) в воде (80 мл). Реакционную смесь активно перемешивали в течение 45 мин при комнатной температуре. После этого смесь промывали водой (3×80 мл) и экстракт сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали и остаток *o*-бензохинона перекристаллизовали из *n*-гексана (20 мл). Выход 1.10 г (78%). $T_{\text{пл}} = 118\text{--}120^\circ\text{C}$. Рассчитано для C₂₁H₃₀O₅: C, 69.59; H, 8.34. Найдено: C, 69.61; H, 8.31. ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.24 (с, 9H, *t*-Bu), 1.38 (с, 9H, *t*-Bu), 1.93 (с, 3H, –CH₃), 3.73 (т, 2H, –CH₂–, J = 8.8 Гц), 4.29 (т, 2H, –CH₂–, J = 8.8 Гц), 4.48 (с, 2H, CH₂O), 5.65 (с, 1H, CH₂=), 6.12 (с, 1H, CH₂=), 7.08 (с, 1H, C_{ар}–H). ¹³C (100 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 18.30, 29.09, 30.00, 35.43, 38.71, 62.55, 63.78, 68.72, 125.75, 132.17, 136.13, 137.08, 148.75, 159.96, 167.28, 179.42, 182.26. ИК-спектр (вазелиновое масло), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1098, 1231, 1617, 1657, 1746 (C=O и C=C).

2-(((4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзил)окси)метил)пропан-1,2,3-триил триакрилат (3). ПЭТА (1.18 г, 3.9 ммоль) и соединение **1** (1.06 г, 3.9 ммоль) растворяли в хлороформе (15 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч с постепенным упариванием смеси до 5 мл. Затем реакционную смесь охлаждали и полностью удаляли растворитель. Неочищенный продукт **3** без выделения использовали для дальнейшей реакции окисления.

2-(((2,4-ди-*трет*-бутил-5,6-диоксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)метокси)метил)пропан-1,2,3-триил триакрилат (Q-3). К раствору **3** (1.16 г, 2.2 ммоль) в Et₂O (40 мл) при интенсивном перемешивании добавляли K₂CO₃ (1.52 г, 11 ммоль), а затем гранулы I₂ (0.55 г, 2.2 ммоль). Реакционную смесь активно перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Выпавший белый осадок минеральных солей отфильтровывали. Эфирный раствор образовавшегося продукта упаривали. Хинон **Q-3** выделяли колоночной хроматографией (элюент толуол : ацетон = 30 : 1) в виде темно-красного масла. Выход: 0.58 г (50%). Рассчитано для C₂₈H₃₆O₉: C, 65.10; H, 7.02. Найдено: C, 65.08; H, 7.10. ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.21 (с, 9H, *t*-Bu), 1.37

(с, 9H, *t*-Bu), 3.32 (с, 2H, –OCH₂), 4.15 (с, 6H, –CH₂–), 4.38 (с, 2H, –CH₂O–), 5.84 (м, 6H, CH₂=, J = 6.5 Гц), 6.09 (м, 3H, CH=, J = 6.5 Гц), 7.06 (с, 1H, C_{ар}–H). ¹³C (100 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 29.06, 29.99, 36.36, 40.89, 42.19, 62.63, 64.12, 66.29, 127.95, 131.27, 137.21, 148.45, 159.53, 165.48, 179.49, 182.34.

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-56 (“ЛОМО”, Россия). Кинетику фотовосстановления *o*-бензохинонов в присутствии ДМЦГА исследовали по методике, описанной в [16]. Кинетику фотополимеризации ОКМ-2 исследовали термографическим методом, как описано в [16]. Источник света лампа КГМ-24-250 с фокусирующим устройством. Освещенность в области измерительной ячейки установки 40 кЛк.

Для исследования миграционных свойств *o*-бензохинонов, готовили композиции растворением 0.1 М *o*-бензохинона, 30 мМ ДАК в смеси ОКМ-2 с МЭГ в массовом соотношении 1 : 1. Композицию помещали в полость формы, образованной двумя силикатными стеклами с демпфирующей прокладкой между ними толщиной 1 мм и грели при 80°C в течение 6 ч. Затем из формы извлекали образец, размельчали его на частицы размером менее 300 мкм и экстрагировали 1 г полимера 20 мл изопропилового спирта при комнатной температуре. В заданный момент времени регистрировали спектр поглощения раствора и по значению максимума оптической плотности (~400 нм) определяли содержание фотоинициатора в экстракте.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на установке синхронного термического анализа TGA/DSC₃₊ METTLER TOLEDO; скорость нагрева 5°C/мин от 30 до 500°C; азот, скорость потока 50 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По реакции трансэтерификации 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехина **1** с гидроксилсодержащими мономерами ПЭТА и МЭГ синтезированы новые катехол(мет)акрилаты **2** и **3**, соответственно. Окислением пирокатехинов **2** и **3** получены *o*-хиноны **Q-2** и **Q-3** (Схема 2). Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР, ИК, УФ-спектроскопий.

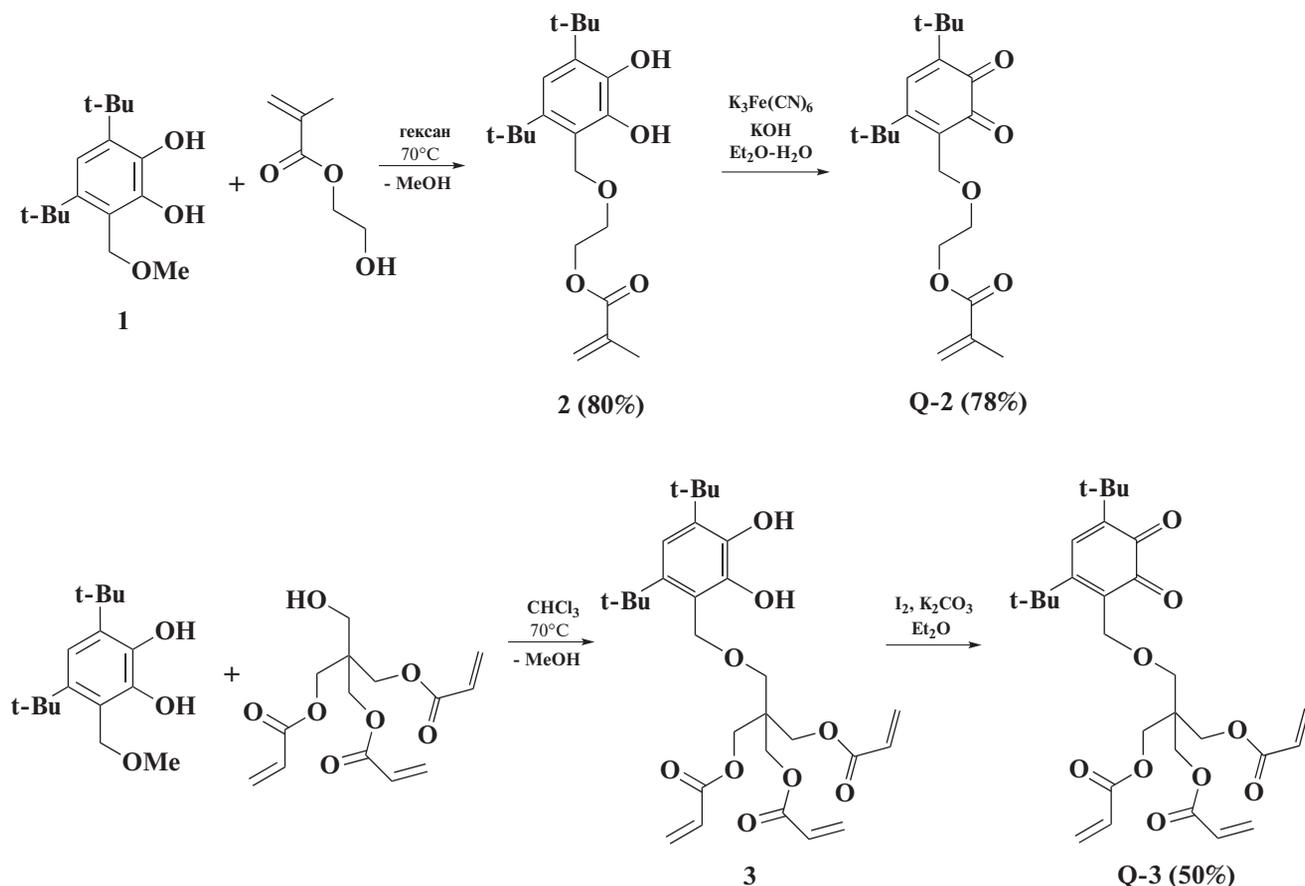


Схема 2

В электронных спектрах поглощения *o*-хинонов **Q-1–Q-3** в видимой области наблюдаются две полосы, соответствующие $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $S(n \rightarrow \pi^*)$ электронным переходам карбонильных групп. Спектральные характеристики *o*-бензохинонов **Q-2** и **Q-3** мало отличаются от **Q-1** (табл. 1). Облучение толуольных растворов **Q-1–Q-3** светом $\lambda \gg 475$ нм в присутствии ДМЦГА приводит к их обесцвечиванию, что говорит о протекании реакции фотовосстановления хинонов (Схема 3) [23]. Реакция фотовосстановления *o*-хинонов заключается в фотопереносе атома

водорода с молекулы амина на фотовозбужденную молекулу хинона и значительно замедляется в присутствии кислорода. Из данных табл. 1 видно, что и в аргоне, и на воздухе пара **Q-3–ДМЦГА** является более реакционноспособной. Сопоставление величин эффективной константы скорости фотовосстановления хинонов (k_H) в атмосфере аргона и на воздухе показывает, что увеличение объема заместителей при хиноновом фрагменте приводит к уменьшению влияния кислорода на скорость реакции.



Схема 3

Таблица 1. Спектральные характеристики *o*-хинонов **Q-1–Q-3**^a и величины k_H *o*-хинонов **Q-1–Q-3** в присутствии ДМЦГА в инертной атмосфере и на воздухе^b [Q] = 0.42 мМ, [ДМЦГА] = 2.1 мМ, Лампа КГМ-24-150, $I = 13$ кЛк

Хинон	λ_{\max} , нм (ϵ , моль ⁻¹ л см ⁻¹) $\pi \rightarrow \pi^*$	λ_{\max} , нм $n \rightarrow \pi^*$	Q–ДМЦГА	$k_H \times 10^3$, с ⁻¹		$k_H(\text{Ar})/k_H(\text{возд})$
				Ar	воздух	
Q-1	403 (2150)	581	Q-1	0.76	0.58	1.30
Q-2	404 (2180)	584	Q-2	0.45	0.34	1.18
Q-3	404 (1900)	582	Q-3	0.94	0.78	1.20

^a Исследования проводили в изопропиловом спирте. ^b Исследования проводили в толуоле.

Таблица 2. Значения начальной (W_0) и максимальной приведенной ($W/[M]_{\max}$) скоростей, периода индукции ($T_{\text{инд}}$) и конверсии за 30 мин (P) при фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии *o*-бензохинонов **Q-1–Q-3** паре с ДМЦГА [Q] = 3.78 мМ, [ДМЦГА] = 0.1 М. Лампа КГМ-24-150, $I = 40$ кЛк

Обозначение ФПК	Q–ДМЦГА–ОКМ-2	Условия	$T_{\text{инд}}$, с	W_0 , с ⁻¹	$W/[M]_{\max} \times 10^3$, с ⁻¹	P , %
П1	Q-1	Вакуум	28	0.042	1.96	80
		Воздух	43	0.019	1.71	73
П2	Q-2	Вакуум	26	0.040	1.77	82
		Воздух	45	0.037	1.75	79
П3	Q-3	Вакуум	26	0.040	1.81	76
		Воздух	43	0.031	1.80	71

В результате реакции фотовосстановления образуются радикальные продукты, способные инициировать фотополимеризацию (радикал R, Схема 3). В табл. 2 представлены величины кинетических параметров полимеризации ОКМ-2 в присутствии системы *o*-бензохинон (**Q-1–Q-3**)–ДМЦГА. Видно, что введение (мет)акрилатных фрагментов в структуру 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона существенно уменьшает влияние кислорода на кинетику протекания полимеризации (значения W_0 и $W/[M]_{\max}$).

Термическая стабильность полимерных образцов П1–П3 оценивали методом ТГА в атмосфере азота. На рис. 1 представлены термограммы для исследуемых полимеров.

Для образцов П1–П3 на основе ОКМ-2 наблюдается двухступенчатое термическое разложение в интервале температур 30–500°C. Начальная температура разложения может быть связана с разрушением С–С-связей боковых цепей в сетчатом полимере. Вторая ступень является результатом деградации жестких сегментов основных цепей, формирующих сетчатую структуру полимера [24]. Введение в состав ФПК *o*-хинонов **Q-1–Q-3**, в целом, не оказывает влияния на ход термогравиметрических кривых (рис. 1) и, соответственно,

на параметры ТГА, представленные в табл. 3. Однако, $T_{5\%}$ для П1–П3 ниже на 25–30°C, чем для безхинонового полиОКМ-2. Это может быть связано с наличием олигомерных цепей, температура разложения С–С-связей которых ниже по сравне-

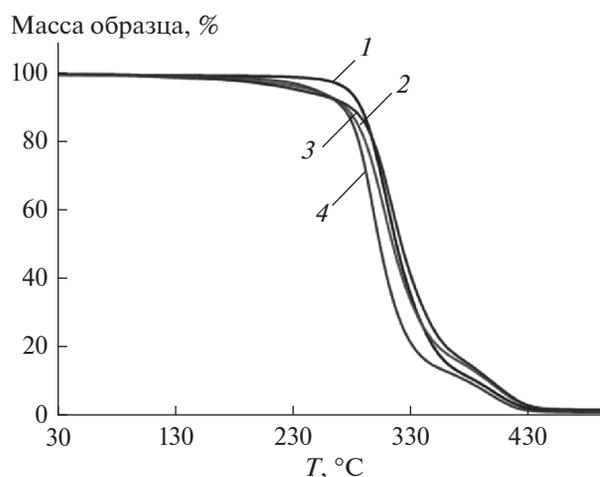


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения фотополимеров: 1 – без хинона, 2 – П1, 3 – П2, 4 – П3.

Таблица 3. Параметры термогравиметрических кривых для исследуемых полимерных образцов T_n и T_k – температуры начала и окончания разложения полимера, $T_{5\%}$ и $T_{50\%}$ – температуры при потере массы полимера на 5 и 50% соответственно

Обозначение	T_n , °C	T_k , °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C
полиОКМ-2	280	430	277	315
П1	282	425	248	315
П2	287	427	239	320
П3	277	421	250	303

нию с их высокомолекулярными аналогами. Такие цепи образуются в результате реакции обрыва растущих макрорадикалов феноксильными радикалами в ходе процесса фотополимеризации. Наличие (мет)акрилатных групп у *o*-хинонов **Q-2** и **Q-3** не повлияло на величину T_n образцов П2 и П3 из-за низкой концентрации фотоинициатора.

Введение в структуру молекулы фотоинициатора одного или трех (мет)акрилатных фрагментов приводит к возможности его встраивания в полимерную цепь и уменьшению вымывания из конечного полимера. Это было подтверждено в эксперименте по оценке вымывания хиноновых фрагментов из полимера, полученного термической полимеризацией смеси ОКМ-2 : МЭГ в соотношении 1 : 1 в течение 20 дней (добавка монометакрилата МЭГ приводит к уменьшению числа сшивок и облегчает миграцию невстроившихся хиноновых фрагментов) (табл. 4). На рис. 2 показаны спектры поглощения экстрактов после выдерживания в них образцов в течение 20 дней. Видно, что концентрация **Q-1** в экстракте из полимера (рис. 2, спектр 1) в 6 и 4.7 раза выше, чем в экстрактах из образцов на основе **Q-2** и **Q-3** (рис. 2, спектры 2 и 3) соответственно. Вымывание **Q-2** составляет 9% за 20 дней вымачивания, в

то время как вымывание фотоинициатора **Q-3** не наблюдается совсем. Эти данные подтверждают сохранение реакционной способности (мет)акрилатных фрагментов в хинонах в реакции сополимеризации с другими мономерами. При этом, строение и число мономерных блоков в составе инициатора влияет на его способность встраиваться в матрицу получаемого полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые (мет)акрилсодержащие фотоинициаторы, включающие в себя фрагменты 2-гидроксиэтилметакрилата (**Q-2**) и пентаэритритол триакрилата (**Q-3**) и чувствительные в видимом спектральном диапазоне. Показано, что введение (мет)акрилатных фрагментов в структуру 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона не оказывает влияния на эффективность фотоиницирования полимеризации диметакрилата ОКМ-2, снижая при этом влияние кислорода на кинетику протекания процесса. Термическая стабильность полученных в ходе фотополимеризации полимеров не уступает стабильности полиОКМ-2, синтезированного без участия *o*-бензохинонов. Наличие (мет)акрилатных групп в **Q-2** и **Q-3** обеспечивает низкую миграцию *o*-бензохинонов из сополимеров МЭГ с ОКМ-2.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10173). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

Таблица 4. Относительная концентрация *o*-бензохинона в экстракте, %. [Q] = 0.1 М, [ДАК] = 30 мМ, массовое соотношение ОКМ-2 : МЭГ = 1 : 1

Q–ОКМ-2–МЭГ ДАК	Относительная концентрация фотоинициатора в экстракте, %			
	1 день	5 дней	10 дней	20 дней
Q-1	31.2	46.5	52.8	54.7
Q-2	3.0	4.3	8.1	9.0
Q-3	0	0	0	0

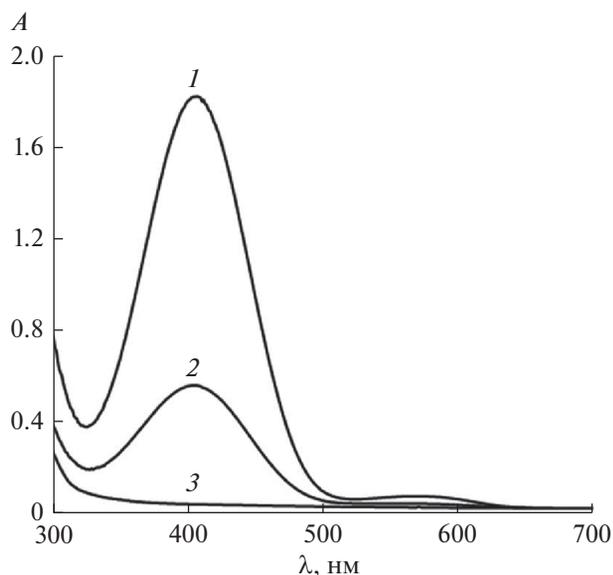


Рис. 2. Электронные спектры поглощения экстрактов в изопропиловом спирте измельченных образцов, содержащих: 1 – Q-1, 2 – Q-2, 3 – Q-3. Общее время экстрагирования 20 дней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang D. Aqueous colored photocurable paint and preparation method thereof. A.c. CN 2021-10066000 Chinese // 2021. P. 11.
2. Hou H., Gan Ya., Yin J., Jiang X. // Langmuir. 2017. V. 33. № 8. P. 2027.
3. Shah A.H., Kartheek P., Gandhi P., Jonnalagadda K., Steele T.W.J. // Macromol. Mater. Eng. 2019. № 1900230.
4. Ao-Ieong W.-S., Chien S.-T., Jiang W.-C., Yet S.-F., Wang J. // Polymers. 2021. V. 13. № 1960.
5. Seror J., Stern M., Zarka R., Orr N. // Plast. Reconstr. Surg. 2021. V. 148. № 6S. P. 32S.
6. Bagheri A., Jin J. // ACS Appl. Polym. Mater. 2019. V. 1. № 4.
7. van Bochove B., Hannink G., Buma P., Grijpma D. W. // Macromol. Biosci. 2016. V. 16. № 12. P. 1853.
8. Sutton J., Rajan K., Harper D.P., Chmely S.C. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 42. P. 36456.
9. Chen Yu., Sun C., Zhou H., Li J., Xin W., Xu H., Zhu H. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 40. P. 9989.
10. Levett P.A., Melchels F.P.W., Schrobback K., Huttmacher D.W., Malda J., Klein T.J. // Acta Biomater. 2013. V. 10. № 1. P. 214.
11. Ferracci G., Zhu M., Ibrahim M. S., Ma G., Fan T. F., Lee B. H., Cho N.-J. // ACS Appl. Bio Mater. 2020. V. 3. № 2. P. 920.
12. Wu Q., Mo Y., Zhang Y., Li F., Deng M. // Macromol. Chem. Phys. 2021. V. 222. № 20. P. 2100221.
13. Eren T. N., Okte N., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Lalevee J., Avci D. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2016. V. 54. № 20. P. 3370.
14. Zhang T., Jiang B., Huang Yu. // Compos. B. Eng. 2018. V. 140. P. 214.
15. Tang Y., Zhang Y., Yang J., Nie J. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2017. V. 55. P. 313.
16. Shurygina M.P., Zakharina M. Yu., Baten'kin M.A., Konev A.N., Shavyrin A.S., Chelnokov E.A., Shushunova N.Yu., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A. // Eur. Polym. J. 2020. V. 127. № 109573.
17. Arsenyev M.V., Shurygina M.P., Poddel'sky A.I., Druzhkov N.O., Chesnokov S.A., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // J. Polym. Res. 2013. V. 20. P. 98.
18. Шушунова Н.Ю., Арсеньев М.В., Глухова Т.А., Зайцев С.Д., Чесноков С.А. // Высокомолекулярные Соединения Серия Б. 2015. Т. 57. № 3. С. 198.
19. Arsenyev M.V., Baranov E.V., Shurygina M.P., Chesnokov S.A., Abakumov G.A. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 6. P. 552.
20. Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V., Chesnokov S.A., Fukin G.K., Abakumov G.A. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 835. P. 17.
21. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Shavyrin A.S., Baranov E.V., Chesnokov S.A. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 91.
22. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals. Amsterdam: Elsevier Inc. Butterworth-Heinemann, 2003.
23. Shurygina M.P., Kurskii Yu.A., Druzhkov N.O., Chesnokov S.A., Abakumov G.A. // High Energ. Chem. 2010. V. 44. P. 234.
24. Si Q.F., Wang X., Fan X.D., Wang S.J. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 1883.

УДК 544.542+547.422.2

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДЕСТРУКЦИЯ ПРОПАНДИОЛА-1,2 И БУТАНДИОЛОВ-1,2; -2,3 В ДЕАЭРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. О. В. Урбанович^{a, b, *}, А. И. Давыденко^a, Е. А. Пантелеева^a,
Р. Л. Свердлов^a, О. И. Шадыро^{a, b}

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

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

*E-mail: olga.urbanovich@gmail.com

Поступила в редакцию 05.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

В работе были исследованы закономерности протекания γ -индуцированных превращений α -диолов в деаэрированных водных растворах при pH 7. Определены состав и радиационно-химические выходы основных продуктов их радиолиза. Установлено, что для α -диолов с терминальным положением гидроксильных групп (пропандиол-1,2 и бутандиол-1,2) характерным процессом является дегидратация, которая осуществляется по цепному механизму. При радиолизе α -диола с медиальным расположением гидроксильных групп (бутандиол-2,3) цепные процессы не реализуются: происходит приблизительно равновероятная дегидратация и деструкция по C–C-связи исходного диола. Были даны объяснения наблюдаемых эффектов и важности учета полученных результатов для изучения механизмов протекания свободнорадикальных реакций фрагментации гидроксилсодержащих биомолекул, индуцируемых ионизирующим излучением.

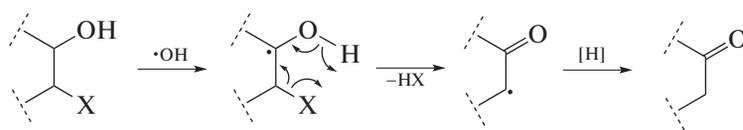
Ключевые слова: радиолиз, свободные радикалы, свободнорадикальная фрагментация, вицинальные диолы, пропандиол-1,2, бутандиол-1,2, бутандиол-2,3

DOI: 10.31857/S0023119322030123

ВВЕДЕНИЕ

Многолетние исследования радиационно-индуцированных превращений гидроксилсодержащих органических веществ, проводимые на кафедре радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета

БГУ и в Лаборатории химии свободнорадикальных процессов НИИ ФХП БГУ, позволили установить, что отличительной особенностью свободнорадикальных превращений таких веществ является возможность реализации свободнорадикальной фрагментации по схеме (1):



(1)

X = –OH, –OCOR, –OR, –NH₂, –NHCOR, –OPO₃H₂, –OPO(OR)₂ и т.п.

Свободнорадикальная фрагментация приводит к повреждению бифункциональных органических соединений [1], гидроксилсодержащих глицерофосфолипидов [2–4], сфинголипидов [3, 5], гликолипидов [6, 7], а также углеводов [8, 9], аминокислот и их производных [10, 11]. В ре-

зультате происходит не только превращение исходных биомолекул, но и образование токсичных и физиологически активных продуктов [3, 4, 6, 7, 9, 12]. Реакции типа (1) могут быть источником продуктов, негативно влияющих на функционирование организма при его облучении или воз-

действию других стресс-факторов. Вышесказанное предопределяет значительный интерес к изучению деталей реакций типа (1).

В последние годы появились факты, указывающие на влияние мощности дозы действующего излучения на радиационно-химические выходы продуктов радиолитического распада в водных растворах. В работах [13, 14] была показана возможность протекания цепной фрагментации пропандиола-1,2 в деаэрированных водных растворах, хотя в более ранних работах [1, 15, 16] для аналогичной исходной концентрации вещества при более высокой (приблизительно в 10 раз) мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения, используемого для инициирования свободнорадикальных реакций, цепные процессы не наблюдались.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между структурой α -диола и возможностью реализации цепного процесса их фрагментации. Предметами исследования были пропандиол-1,2 (ПД-1,2), бутандиол-1,2 (БД-1,2) и бутандиол-2,3 (БД-2,3), которые отличаются терминальным (ПД-1,2 и БД-1,2) и медиальным (БД-2,3) расположением гидроксильных групп.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе без предварительной очистки использовали пропандиол-1,2 (99.5%, Aldrich), бутандиол-1,2 (98%, Aldrich) и бутандиол-2,3 (98%, Aldrich), ацетон (99.9%, AppliChem), метилэтилкетон (95%, Sigma-Aldrich), пропаналь (98%, Fluka), водный раствор формальдегида $\omega = 37\%$ (содержащий 10–15% метанола в качестве стабилизатора) фирмы Sigma-Aldrich, ацетальдегид и бутаналь (99.5%, Sigma-Aldrich), дигидрофосфат калия (99%, Sigma Life Sciences) и гидрофосфат натрия (99%, Sigma-Aldrich), 2,4-динитрофенилгидразин (ДНФГ) фирмы Sigma-Aldrich перед использованием подвергали перекристаллизации из ацетонитрила [17]. Для приготовления водных растворов исследуемых соединений и используемых реактивов применялась свежеприготовленная деионизованная вода (Heal Force Smart Mini Water purification system, Shanghai, China) (электропроводность воды 0.055 мкСм/см). Водные растворы исследуемых веществ, а также стандартные растворы готовились весовым методом и методом последовательного разбавления.

Для приготовления исследуемых растворов ПД-1,2, БД-1,2 и БД-2,3 с концентрацией 1 моль/л и 0.1 моль/л вещества растворяли в 50 мМ фосфатном буфере (рН 7.0 ± 0.1). Величину рН контролировали на рН-метре HannaHI 9321.

Далее растворы помещали в стеклянные ампулы. Деаэрирование проводили барботированием аргоном (объемная доля Ar не менее 99.993%) в течение 60 мин, после чего ампулы запаивали.

Приготовленные растворы облучали на установке МРХ- γ -25М (γ -излучением изотопа ^{60}Co). Мощность поглощенной дозы составляла 0.086 ± 0.007 Гр/с, интервал поглощенных доз 0.10–0.62 кГр. Для определения мощности поглощенной дозы использовался дозиметр Фрикке ($G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ ионов/100эВ) [18].

Для анализа карбонильных продуктов радиационно-химических превращений ПД-1,2 использовали дериватирующий раствор ДНФГ (0.03 г ДНФГ, 6.2 мл 36% HCl, доведенный до 100 мл метанолом). Растворы исследуемых веществ после облучения и стандартные растворы смешивали с раствором ДНФГ в соотношении 1 : 1 в виалах, далее их оставляли для протекания реакции на 15 мин в защищенном от света месте, после чего проводили хроматографический анализ.

Качественный и количественный анализ образующихся ацетона, пропионового альдегида, ацетальдегида и формальдегида проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе “Shimadzu” (Япония) с использованием детектора на диодной матрице SPD-M20A при длине волны 365 нм. Условия хроматографирования: колонка Shim-pack VP-ODS (длина – 150 мм, внутренний диаметр – 4.6 мм, размер зерен – 4.6 мкм); элюент – ацетонитрил:вода (1 : 1 об./об.); скорость потока элюента 0.8 мл/мин; температура термоста колонки 40°C; объем вводимой пробы 1 мкл.

Продукты радиационно-химических превращений БД-1,2 (метилэтилкетон, бутаналь, пропаналь) и БД-2,3 (метилэтилкетон, ацетальдегид) определяли на газовом хроматографе GC-2010 (Shimadzu, Япония), оснащенном пламенно-ионизационным детектором, колонкой RT Q-BOND (30 м, 0.32 мм внутренний диаметр, 10 мкм толщина пленки неподвижной фазы). Качественный и количественный анализ проводили с использованием внешних стандартов.

Для проведения анализа продуктов превращения БД-1,2 на хроматографе GC-2010 использовали следующие параметры: начальная температура 100°C, скорость подъема до 180°C – 5°C/мин, до 250°C – 10°C/мин, температура инжектора 250°C; температура детектора 250°C; газ-носитель – гелий; детектор – пламенно-ионизационный; объем задаваемой пробы – 1 мкл.

Для проведения анализа продуктов превращения БД-2,3 на хроматографе GC-2010 использовали следующие параметры: начальная температура 60°C, скорость подъема до 250°C – 10°C/мин, температура инжектора 250°C; температура детектора 250°C; газ-носитель – гелий; детектор – пламенно-ионизационный; объем задаваемой пробы – 1 мкл.

Радиационно-химические (G , молекула/100эВ) выходы образования продуктов реакций рассчитывали на линейных участках зависимости концен-

Таблица 1. Выходы продуктов радиационно-индуцированных превращений пропандиола-1,2, бутандиола-1,2 и бутандиола-2,3 в деаэрированных водных растворах при рН 7

Тестируемое соединение	Продукты радиолита	G (продукта), молекула/100 эВ	
		Концентрация α -диолов	
		1 моль/л	0.1 моль/л
Пропандиол-1,2	Ацетон	14.43 \pm 1.31	7.87 \pm 0.21
	Пропионовый альдегид	1.26 \pm 0.09	0.77 \pm 0.02
	Ацетальдегид	0.64 \pm 0.06	0.47 \pm 0.04
	Формальдегид	0.37 \pm 0.02	0.33 \pm 0.04
Бутандиол-1,2	Метилэтилкетон	9.07 \pm 0.35	3.52 \pm 0.20
	Масляный альдегид	0.99 \pm 0.09	0.92 \pm 0.06
	Пропионовый альдегид	0.45 \pm 0.07	0.34 \pm 0.08
	Формальдегид	0.29 \pm 0.03	0.16 \pm 0.03
Бутандиол-2,3	Метилэтилкетон	1.77 \pm 0.13	1.07 \pm 0.06
	Ацетальдегид	1.95 \pm 0.31	0.80 \pm 0.21

траций веществ от поглощенной дозы. Статистическую обработку результатов эксперимента и расчет значения ошибки определения радиационно-химических выходов проводили в программе Origin 8.1 Pro методом наименьших квадратов с использованием коэффициента доверительной вероятности 0.95. Для расчета величин радиационно-химических выходов использовали результаты не менее трех независимых экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

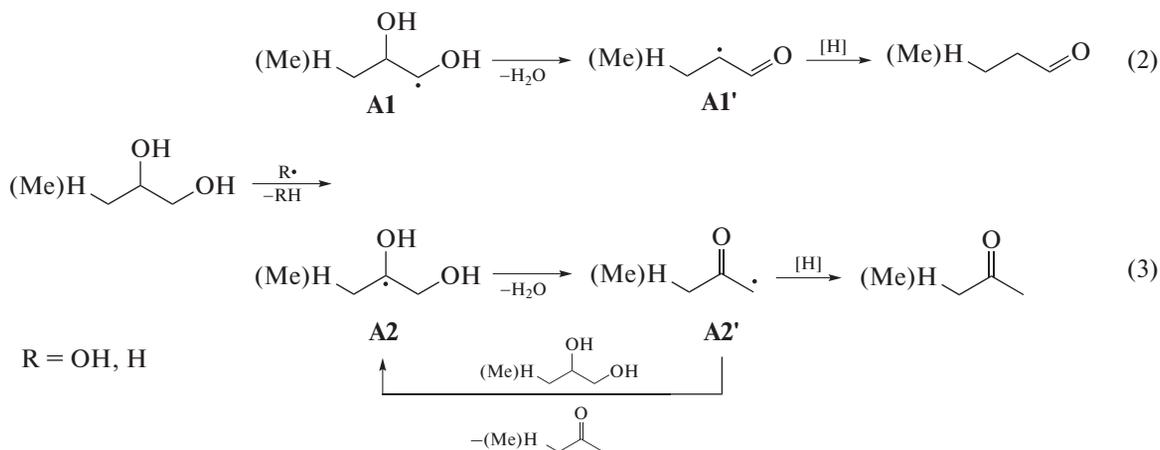
Полученные в работе значения радиационно-химических выходов продуктов радиолита изученных α -диолов в деаэрированных водных растворах с концентрацией 1 и 0.1 моль/л приведены в табл. 1. Из данных следует, что основным типом радиолитических превращений изучаемых веществ является их дегидратация. Кроме этого происходит образование продуктов деструкции исходных веществ по С–С-связи между двумя гидроксильными группами.

Величины радиационно-химических выходов ацетона и метилэтилкетона (табл. 1), рассчитанные для экспериментов с ПД-1,2 и БД-1,2 в 1 М растворах соответственно, указывают на короткоцепной механизм их образования, так как их выходы значительно превосходят суммарный радиационно-химический выход ОН- и Н-радикалов (~3.25 частиц/100 эВ [19]), которые являются инициаторами свободнорадикальных реакций органических соединений в условиях эксперимента. В отличие от ПД-1,2 и БД-1,2 при радиолитизе 1 М раствора БД-2,3 радиационно-химический выход продукта дегидратации оказался почти в 2 раза ниже суммарного выхода ОН- и Н-радикалов (табл. 1). Это указывает на отличия в процессах радиационно-химической дегидратации

ПД-1,2, БД-1,2 и БД-2,3. Учитывая структуру молекул α -диолов, можно предположить, что наблюдаемые различия обусловлены положением вицинальных гидроксильных групп в их структуре. При терминальном положении вицинальных гидроксильных групп в структуре ПД-1,2 и БД-1,2 цепной процесс дегидратации реализуется, но при их смещении в медиальное положение, как в структуре БД-2,3, этого не происходит.

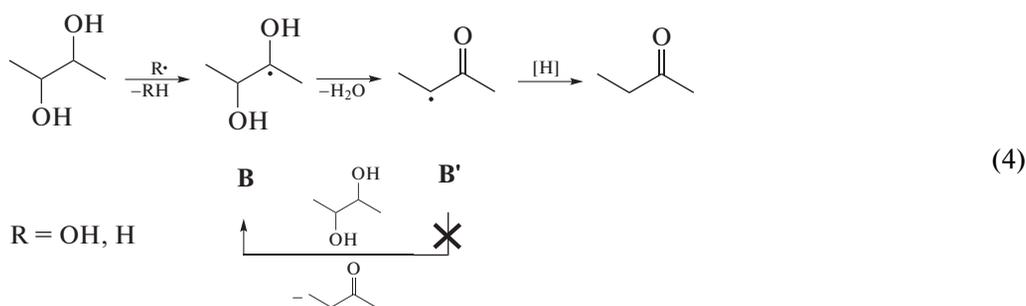
Снижение выходов продуктов дегидратации при переходе от ПД-1,2 к БД-1,2 (табл. 1) может быть связано с появлением дополнительного метиленового звена в структуре БД-1,2 по сравнению с ПД-1,2, что создает конкуренцию основному процессу образования α -гидроксилсодержащих углерод-центрированных радикалов из исходных соединений.

При облучении водных растворов α -диолов с терминальным расположением гидроксильных групп происходит образование двух различных продуктов дегидратации: ацетона и пропионового альдегида для ПД-1,2, метилэтилкетона (МЭК) и масляного альдегида для БД-1,2, радиационно-химические выходы которых существенно отличаются (табл. 1). Такие отличия в выходах продуктов дегидратации обусловлены строением и реакционной способностью исходных молекул и промежуточных радикальных частиц. При радиолитизе ПД-1,2 и БД-1,2 образуются два α -гидроксилсодержащих углерод-центрированных радикала А1 и А2 по схемам (2) и (3) соответственно, дальнейшие превращения которых дают продукты дегидратации исходных соединений. Из образующихся радикалов А1' и А2' последние более реакционноспособны и с большей вероятностью вступают в реакции продолжения цепи, обеспечивая преимущественное образование ацетона и МЭК.



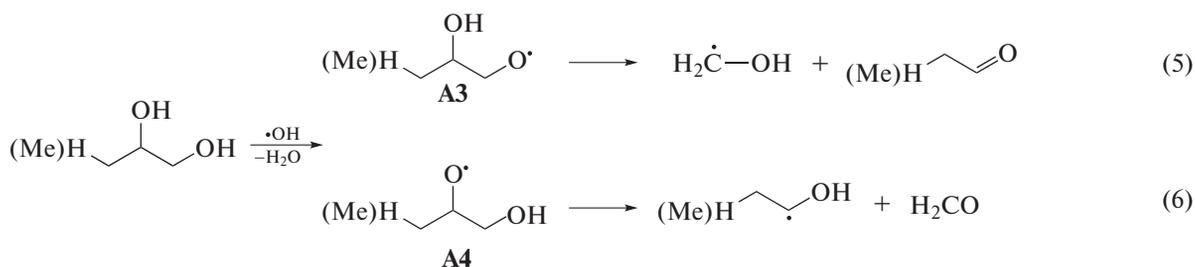
Для БД-2,3, который имеет симметричную структуру, характерно образование только одного продукта дегидратации – МЭК из радикала **B** по схеме (4). Радиационно-химический выход продукта дегидратации не превышает суммарного выхода инициаторов свободнорадикальных реакций (табл. 1), что, по-видимому, обусловлено ме-

диальным расположением гидроксильных групп в молекуле. В результате дегидратации радикала **B** образуется вторичный радикал **B'**, который, в отличие от радикалов **A2'**, менее склонен к отрыву атома водорода от исходной молекулы с образованием радикала **B**, и цепной процесс фрагментации не реализуется.



Кроме дегидратации при радиолизе α -дио-лов происходит деструкция исходных веществ по С–С-связи, которая протекает через стадию образования О-центрированных радикалов [1] (табл. 1). По схемам (5) и (6) радикалы

A3 и **A4** подвергаются деструкции с образованием ацетальдегида и формальдегида при радиолизе пропандиола-1,2, пропионового альдегида и формальдегида при радиолизе бутандиола-1,2.

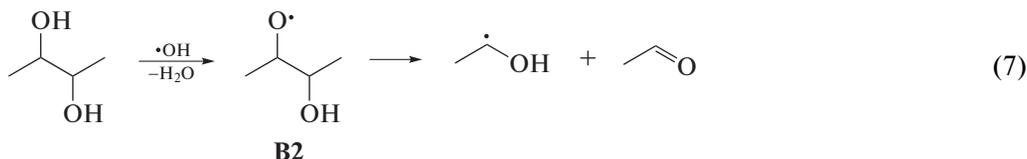


Относительно невысокие радиационно-химические выходы продуктов деструкции α -дио-лов (табл. 1) связаны с меньшей вероятностью обра-

зования неустойчивых кислород-центрированных радикалов при взаимодействии исходных молекул с ОН-радикалами.

При радиоллизе бутандиола-2,3 превращение кислород-центрированного радикала **B2** по схеме

(7) приводит к образованию ацетальдегида и α -гидроксиэтильных радикалов:



Для растворов, содержащих БД-2,3, характерно образование продукта деструкции С—С-связи с большим радиационно-химическим выходом, чем для растворов ПД-1,2 и БД-1,2 (табл. 1). Наблюдаемое различие может быть обусловлено дополнительным образованием ацетальдегида за счет диспропорционирования α -гидроксиэтильных радикалов.

Исходя из данных табл. 1, можно заключить, что при переходе к 0.1 моль/л растворам исследуемых α -диолов наблюдаются схожие описанным для 1 моль/л растворов закономерности образования продуктов радиационно-химических превращений. Для ПД-1,2 и БД-1,2 наблюдаются выходы основных продуктов дегидратации, указывающие на короткоцепной механизм их образования. Снижение выхода ацетона и метилэтилкетона более чем в 2 раза в сравнении с наблюдаемым для 1 моль/л растворов диолов обусловлено снижением скорости реакции передачи цепи радикалами **A1'** и **A2'** за счет 10-кратного уменьшения концентрации ПД-1,2 и БД-1,2.

Для 0.1 М растворов БД-2,3 также наблюдается уменьшение радиационно-химических выходов продуктов радиоллиза по сравнению с 1 моль/л раствором. Величины радиационно-химических выходов метилэтилкетона и ацетальдегида, как и в случае 1 моль/л растворов, указывают на отсутствие цепных процессов их образования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы были исследованы закономерности протекания радиационно-индуцированных превращений α -диолов в деаэрированных водных растворах при рН 7, определены состав и радиационно-химические выходы продуктов их превращений.

Было установлено, что в ходе радиационно-химических превращений пропандиола-1,2, бутандиола-1,2 и бутандиола-2,3 образуются основные продукты дегидратации (ацетон и метилэтилкетон), минорные продукты дегидратации (пропионовый и масляный альдегиды) и продукты деструкции С—С-связей (формальдегид, ацетальдегид и пропионовый альдегид), были рассчитаны их радиационно-химические выходы.

Полученные значения радиационно-химических выходов продуктов превращений изучаемых соединений позволяют заключить, что α -диолы с терминальным расположением гидроксильных групп (пропандиол-1,2 и бутандиол-1,2) подвергаются свободнорадикальной фрагментации по цепному механизму. Ключевую роль в продолжении цепи выполняют реакционноспособные терминальные углерод-центрированные радикалы. В случае бутандиола-2,3 аналогичный механизм дегидратации не протекает из-за образования более устойчивого вторичного углерод-центрированного радикала.

Полученные результаты важны для изучения механизмов протекания свободнорадикальных превращений гидроксилсодержащих биомолекул, индуцируемых как ионизирующим излучением, так и другими инициаторами гомолитических процессов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Энергетические и ядерные процессы и технологии”, подпрограмма 1.3 “Ядерные исследования и технологии” (теория, эксперимент, приложения)” (№ государственной регистрации научно-исследовательской работы 20210610 от 08.04.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петряев Е.П., Шадыро О.И.* Радиационная химия бифункциональных органических соединений. Минск: Университетское, 1986. 166 с.
2. *Yurkova I.L., Shadyro O.I., Kisel M.A. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2004. V. 132. № 2. P. 235.
3. *Shadyro O., Lisovskaya A.* // Chem. Phys. Lipids. 2019. V. 221. P. 176.
4. *Shadyro O., Samovich S., Edimecheva I.* // Free Radic. Biol. Med. 2019. V. 144. P. 6.
5. *Yurkova I.L.* // Russian Chemical Reviews. 2012. V. 81. P. 175.
6. *Shadyro O.I., Yurkova I.L., Kisel M.A. et al.* // Free Rad. Biol. Med. 2004. V. 36. № 12. P. 1612.
7. *Yurkova I., Kisel M., Arnhold J. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2005. V. 134. № 1. P. 41.

8. *Shadyro O.I., Kisel R.M.* // High Energ. Chem. 2007. V. 41. № 5. P. 318.
9. *Edimecheva I.P., Kisel R.M., Shadyro O.I. et al.* // J. Radiat. Res. 2005. V. 46. P. 319.
10. *Sladkova A.A., Sosnovskaya A.A., Edimecheva I.P. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2012. V. 81. № 12. P. 1896.
11. *Sladkova A.A., Lisovskaya A.G., Sosnovskaya A.A. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 96. P. 229.
12. *Yurkova I., Kisel M., Arnhold J. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2005. V. 137. № 1–2. P. 29.
13. *Nepachalovich P.S., Shadyro O.I., Bekish A.V. et al.* // Free Radic. Res. 2020. V. 54. № 10. P. 732.
14. *Jiang D., Barata-Vallejo S., Golding B.T. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2012. V. 10. P. 1102.
15. *Петряев Е.П., Шадыро О.И., Кулинкович О.Г.* // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. № 5. С. 920.
16. *Петряев Е.П., Ветров В.С., Грушевич Л.Е. и др.* // Вестн. БГУ. Сер. 2. 1971. № 2. С. 6.
17. *Armarego W.L.F., Chai. C.* Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition). USA: Butterworth-Heinemann, 2009. P. 752.
18. *Fricke H., Hart E.J.* Chemical dosimetry. N.Y.: Academic press, 1966. P. 167.
19. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей / А.К. Пикаев; под ред. Спицына В.И. М.: Наука, 1986. 439 с.

УДК 538.911;538.971

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исмаев^а, С. Р. Аллаяров^{б, *}^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100214 Узбекистан^бИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Гамма-облучение приводит к изменению размера кристаллитов и кристалличности полиэтилена высокого давления. При облучении дозой 100 кГр кристалличность и размер кристаллитов полимера увеличиваются соответственно на 41.83% и 0.64 нм, а при дозе 900 кГр кристалличность равна 46.7% и размер кристаллитов уменьшается на 0.26 нм. При этом практически не изменяются параметры элементарной ячейки орторомбической фазы полимера. На основе полученных результатов установлена линейная зависимость степени кристалличности полиэтилена высокого давления от дозы γ -облучения.

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, γ -облучение, кристаллиты, структура, сшивка

DOI: 10.31857/S002311932203010X

Полиэтилен (ПЭ) относится к группе полиолефинов и представляет собой структурные олефины $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$. В основном ПЭ классифицируется на ПЭ высокой плотности (низкого давления), ПЭ средней плотности, ПЭ низкой плотности (высокого давления). Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) имеет степень кристалличности до 60%, и его основная цепь содержит множество боковых цепей из 2–4 атомов углерода, что приводит к неправильной упаковке молекулярной цепочки и низкой кристалличности [1]. Структура макромолекулы ПЭВД, кристалличность, шероховатость поверхности, энергия связи атомов, примени во многом определяют ее свойства [1–7].

В ПЭ установлено существование орторомбической структуры с пространственной группой (пр. гр.) $Pnam$ [3] и методами дифракции определена ее элементарная ячейка с $a = 7.388 \text{ \AA}$, $b = 4.929 \text{ \AA}$, $c = 2.539 \text{ \AA}$ [4]. Имеется также информация о возможности описания структуры ПЭ в моноклинной ячейке пространственной группы (пр. гр.) $C2$ [3, 8]. Из анализа литературных данных [2, 6, 9] следует, что нагрев и радиация по-разному влияют на параметры элементарной ячейки и степень кристалличности ПЭ [9–11]. Повышение температуры от 30 до 100°C приводит к снижению степени кристалличности (исходная ~60%), особенно это заметно в области температур около 80°C [9]. При этом повышение температуры сопровождается ростом значения параметра a кри-

сталлической решетки, в то время как значение параметра b остается практически постоянным [10]. При повышении температуры до 70°C размер кристаллитов ПЭ плавно уменьшается с температурой (исходный ~150 \AA), переходя на постоянное значение в области температур 70–90°C, после 90°C вновь наблюдается уменьшение размеров кристаллитов до температуры 110°C (ровный участок для рефлекса (200)).

Радиационные дефекты, накапливающиеся с ростом дозы γ -облучения, обуславливают увеличение структурных параметров ПЭ [6]. При облучении 1 МэВ протонами с флюенсом 5×10^{14} протон/см² весовая доля кристалличности ПЭ повышается от 0.22 до 0.42 [5]. В ходе облучения 10 МэВ электронами наблюдается не линейное с дозой изменение степени кристалличности ПЭ, при дозах до 165 кГр она снижается, а затем начинает расти с дозой облучения [7].

Целью настоящей работы было исследование влияния дозы γ -облучения на структурные параметры и кристалличность ПЭВД.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали ПЭВД в виде пластинок толщиной 2.5 мм. Рентгенодифракционные исследования структуры ПЭВД осуществлялись на дифрактометре Empyrean. Обработка рентгенодифракционных данных проводилась про-

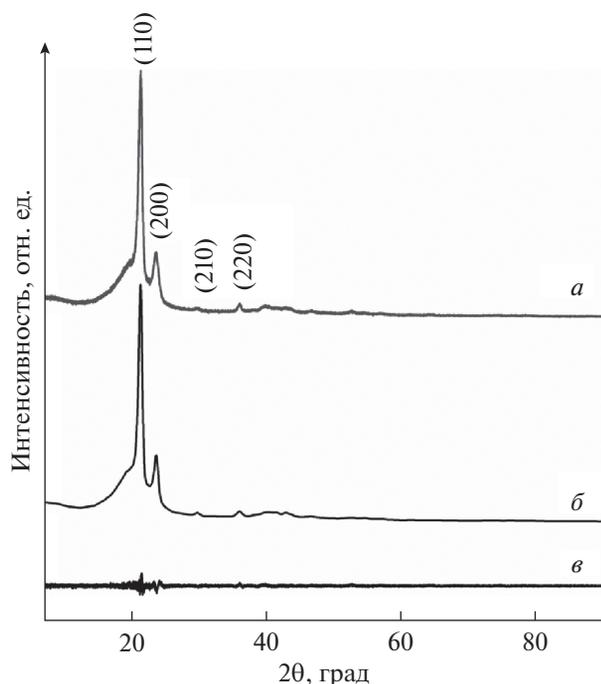


Рис. 1. Рентгенограмма ПЭВД с орторомбической фазой (пр. гр. *Pnam*). Экспериментальная кривая (*a*), расчетная кривая (*б*) и разница между экспериментальными и расчетными данными (*в*).

граммой Fullprof [12, 13], а для визуализации кристаллической структуры ПЭВД использовалась программа Vesta [14]. Облучение образцов полимера γ -лучами ^{60}Co проводилось на воздухе на установке ГИК-7-4 при 23°C с мощностью дозы, равной 0.7 Гр/с

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограммы исходного ПЭВД (рис. 1) показал присутствие орторомбической фазы со структурой с $a = 7.4673 \text{ \AA}$, $b = 4.9633 \text{ \AA}$, $c = 2.5410 \text{ \AA}$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ($\chi^2 = 1.64$, $R_B = 1.01$). В табл. 1 приведены полученные расшифровкой рентгенограммы значения координат атомов в

Таблица 1. Координаты атомов исходного образца ПЭВД в орторомбической фазе (пр. гр. *Pnam*)

№	Атомы	Координаты атомов			Тепловой фактор
		x/a	y/b	z/c	
1	C	0.0510	0.0509	0.2500	0.67
2	H1	0.0566	0.2738	0.2500	0.44
3	H2	0.1990	0.0062	0.2500	0.13

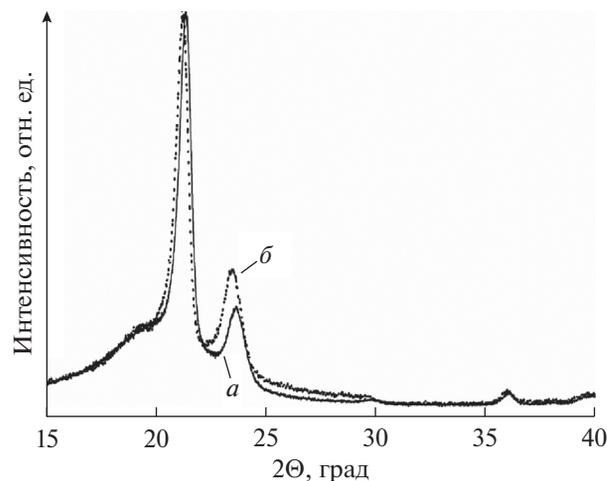


Рис. 2. Участки рентгенограмм исходного (*a*) и γ -облученного образца ПЭВД (*б*). Доза облучения 900 кГр.

орторомбической фазе ПЭВД (пр. гр. *Pnam*). Расчеты рентгенограммы также показали, что полученные рентгенодифракционные данные могут хорошо описываться триклинной структурой (пр. гр. *PI*) с параметрами элементарной ячейки $a = 2.5504 \text{ \AA}$, $b = 4.9829 \text{ \AA}$, $c = 7.4769 \text{ \AA}$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ($\chi^2 = 1.62$, $R_B = 0.84$). Однако объем элементарной ячейки с орторомбической структурой (пр. гр. *Pnam*) меньше, чем объем элементарной ячейки с триклинной структурой (пр. гр. *PI*), поэтому более целесообразно выбрать для ПЭВД орторомбическую структуру [15].

Следует отметить, что расчеты полученных рентгенографических данных в предположении существования в исследованном образце ПЭ моноклинной элементарной ячейке (пр. гр. *C2*) показали несоответствие экспериментальных результатов с предлагаемой моделью. Подобная модель была предложена для ПЭ в работах [3, 8].

В табл. 2 приведены координаты атомов ПЭВД, полученные при анализе рентгенограммы, приведенной на рис. 2 для облученного дозой 900 кГр полимера. Видно, что в облученном образце наблюдается смещение рефлексов в сторону малых углов, что свидетельствует об изменении параметров элементарной ячейки.

Зависимость параметров элементарной ячейки орторомбической фазы (пр. гр. *Pnam*) от дозы γ -облучения приведена в табл. 3. Кристаллическая структура ПЭВД с орторомбической структурой (пр. гр. *Pnam*) изображена на рис. 3. Длина связи C–C, C–H1, C–H2 в необлученном ПЭВД составляет 1.565 \AA , 1.107 \AA и 1.269 \AA соответственно. В γ -облученном дозой 100 кГр полимере длины связей C–C, C–H1, C–H2 составляют 1.571 \AA , 1.153 \AA и 1.082 \AA соответственно. Как видно, после

Таблица 2. Координаты атомов ПЭВД после облучения γ -квантами дозой 900 кГр (орторомбическая фаза (пр. гр. *Pnam*))

№	Атомы	Координаты атомов			Тепловой фактор
		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	
1	C	0.0434	0.0558	0.2500	0.17
2	H1	0.0416	0.3185	0.2500	0.98
3	H2	0.1479	0.0017	0.2500	0.26

облучения полимера увеличиваются длины C—C и C—H1 связей, а длина связи C—H2 заметно уменьшается. Полученные параметры решетки ПЭВД хорошо совпадают с результатами работ [14]. Имеющиеся различия в значениях координат атомов в орторомбической фазе (пр. гр. *Pnam*), полученных в настоящей работе и в работе [16], видимо, обусловлены особенностями приготовления образцов и присутствием примесей.

На основе рефлексов (110) и (200) проводились расчеты по определению размеров кристаллитов с использованием формулы Шеррера [17]:

$$D = K\lambda/(\beta_s \cos \theta),$$

где *K* – поправочный коэффициент для учета формы зерна (*K* ~ 0.9), λ – длина волны излучения (например, 0.15406 нм), θ – угол Брэгга для дифракционного пика, β_s – наблюдаемая ширина на половине высоты пика. Размер кристаллитов исходного образца полимера $D_{(110)} = 12.34$ нм немного увеличивается до $D_{(110)} = 12.98$ нм после облучения дозой 100 кГр, а при дальнейшем повышении дозы слегка снижается до $D_{(110)} = 11.80$ нм (400 кГр) и $D_{(110)} = 12.08$ нм (900 кГр). Видно, что

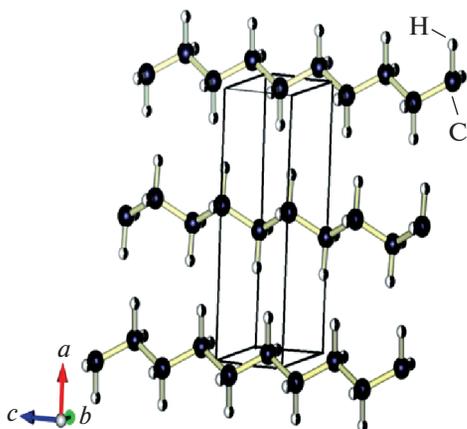


Рис. 3. Кристаллическая структура ПЭВД (орторомбическая фаза (пр. гр. *Pnam*)).

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки орторомбической фазы (пр. гр. *Pnam*) ПЭВД до и после облучения различной дозой γ -излучения

Параметры решетки	Доза, кГр			
	0	100	400	900
<i>a</i> , Å	7.4673	7.4749	7.4886	7.4619
<i>b</i> , Å	4.9633	4.9694	4.9592	4.9560
<i>c</i> , Å	2.5410	2.5540	2.5420	2.5443
χ^2	1.64	1.3	1.61	1.42
<i>R_B</i>	1.01	1.76	1.29	1.29

χ^2 – статистический показатель, *R_B* – Брэгговский *R*-фактор.

облучение полимера дозой до 900 кГр не приводит к заметным изменениям размера кристаллитов.

Для определения численного значения степени кристалличности до и после облучения ПЭВД были проведены расчеты площадей аморфной (*A_a*) и кристаллической (*A_k*) составляющих структуры образцов полимера, аналогично проделанном в работе [18]. Степень кристалличности исходного и γ -облученного полимера определялась по формуле:

$$X_k = [A_k / (A_k + A_a)] \times 100\%.$$

Разделение пиков осуществлялось с использованием функции Гаусса (рис. 4) в предположении существования трех пиков в интервале углов $2\theta = 18^\circ - 25^\circ$. Учитывая характер распределения аморфной составляющей, в расчетах в качестве *A_k* учитывалась сумма площади рефлексов (110) и (200).

Полученная таким образом зависимость степени кристалличности ПЭВД от дозы облучения приведена на рис. 5 и описывается выражением:

$$X_k = 0.0073D + 41.1,$$

где *D* – доза облучения (кГр). При облучении дозой 900 кГр степень кристалличности полимера увеличивается от 39.54 до 46.70%. Рост кристалличности в облученном ПЭ также наблюдали в работе [11].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020–2024 годы, по теме “Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния” в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной

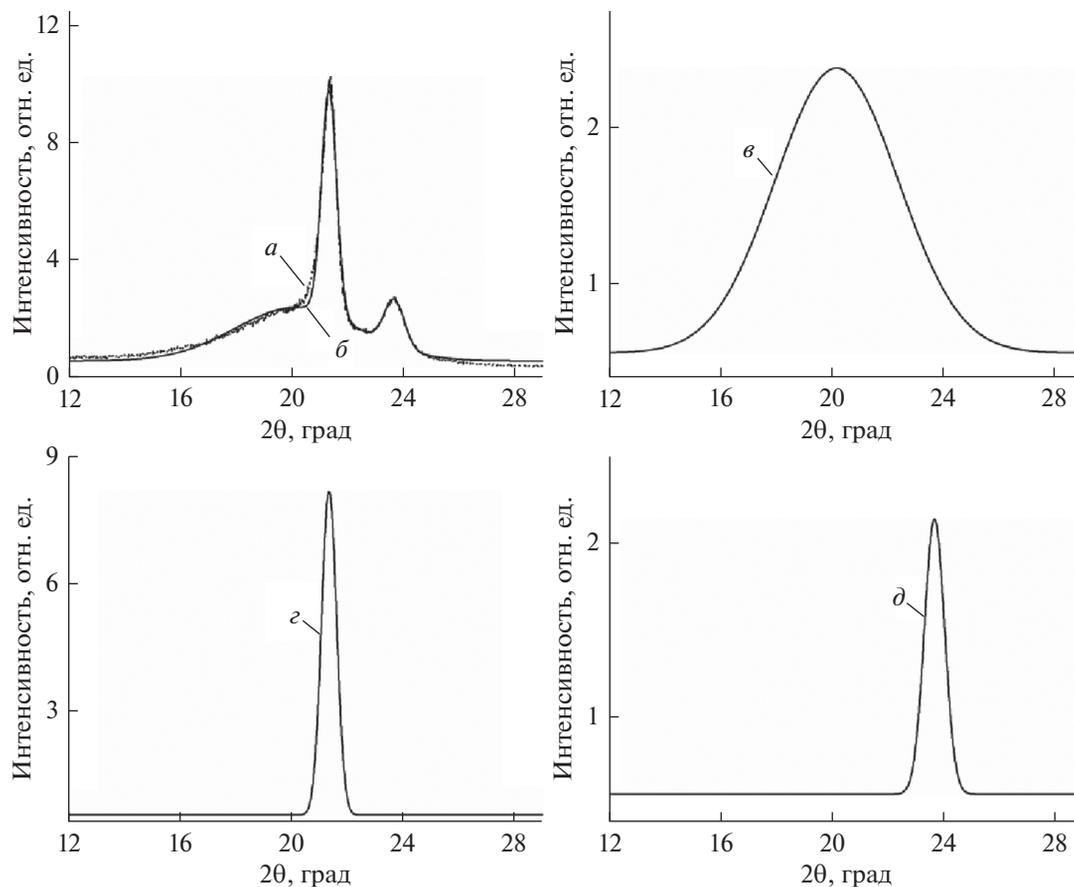


Рис. 4. Разделение экспериментального (а) и расчетного пиков (б) аморфной и кристаллической фазы: в – аморфная фаза, з – кристаллическая фаза I, д – кристаллическая фаза II.

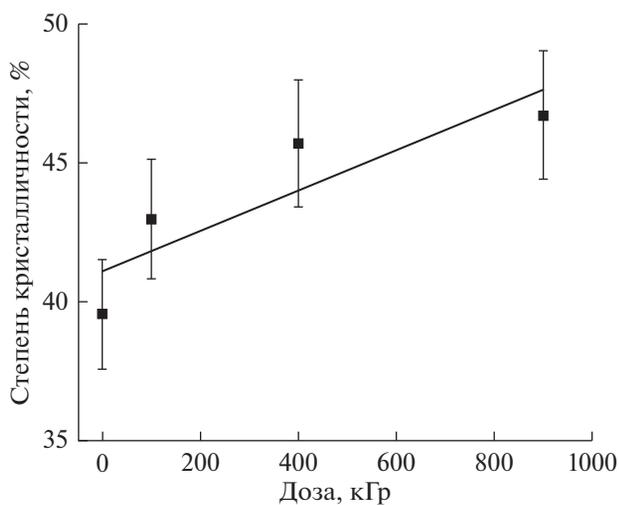


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности ПЭВД от дозы облучения.

электроники. С Российской стороны работа поддержана Государственным заданием АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иманаев И.Р., Жуков В.В., Спиридонова Р.Р. // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. С. 29.
2. Abdel M.A., Aly S.S., Elshaer Y.H. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. V. 93. P. 203.
3. Caminiti R., Pandolfi L., Ballirano P. // J. Macromolecular Science. Part B. Physics. 2000, V. 39. P. 481.
4. Weiss R.J., Desper C.R. // Philosophical Magazine. 1974. P. 441.
5. Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 405.
6. Селихова В.И., Тихомиров В.С., Щербина М.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. Соед. Серия А. 2001. Т. 43. С. 434.

7. *Manas D., Ovsik M., Mizera A., Manas M., Hylova L., Bednarik M., Stanek M.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 158
8. *Seto T., Hara T., Tanaka K.* // *The Japan Society of Applied Physics. Japanese Journal of Applied Physics*. 1968. V. 7. P. 31.
9. *Ueno K., Seki K., Sugita K., Inokuchi H.* // *Phys. Rev.* 1991. V. 43(B). P. 2384.
10. *Swan P.* // *J. Polym. Sc.* 1962. V. 56. P. 403.
11. *Suarez J.C.M., Monteiro E.E.C., Mano E.B.* // *Polymer Degradation and Stability*. 2002. V. 75. P. 143.
12. *Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С.* Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский университет, 2016.
13. *Will G.* Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Cham: Springer, 2006.
14. *Momma K., Izumi F.* // *J. Applied Crystallography*. 2008. V. 41. P. 653.
15. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
16. *Schmacke S.* Investigations of Polyethylene Materials by Means of X-ray Diffraction. Dortmund: Technical University of Dortmund, 2010.
17. *Scherrer P.* Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. 1918. P. 98–100.
18. *Shujun W., Jinglin Y., Wenyuan G.* // *Am. J. Biochem. & Biotechnol.* 2005. V. 1. P. 199.

УДК 538.911;538.971

ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исматов^а, С. Р. Аллаяров^{б, *}^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100214 Узбекистан^бИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Исследовано влияние дозы γ -облучения на шероховатость поверхности и спектры КР полиэтилена высокого давления. После облучения дозой 900 кГр повышается средняя шероховатость поверхности полимера на 62%. Спектр КР облученного полимера совпадает со спектром исходного полимера за исключением незначительного повышения в облученном образце интенсивности пика с частотой 1419 см^{-1} .

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления, γ -облучение, шероховатость, КР-спектры

DOI: 10.31857/S0023119322030111

В настоящее время разработка новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками на базе полимеров, используемых в условиях абразивных и активных сред, является весьма актуальной. Полиэтилен (ПЭ) является одним из самых распространенных полимерных материалов, широко применяемых в различных отраслях промышленности, начиная от пакетов и заканчивая сверхпрочной броней. В основном существуют три вида ПЭ: ПЭ низкого давления, сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭ высокого давления. ПЭ низкого давления отличается малым количеством молекулярных ответвлений. Сверхвысокомолекулярный ПЭ состоит из длинных линейных цепочек ПЭ, где масса одной макромолекулы может достигать 6×10^6 . Объектом данной работы был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Особенностью структуры данного типа ПЭ является присутствие протяженных и коротких ответвлений, что позволяет достичь гибкости, мягкости, влагостойкости, химической стойкости, ударной вязкости, диэлектрических свойств, надежности электрической изоляции, термоусадочных свойств изделий из него [1].

Влияние внешних факторов, таких как температура, радиация и давление, на ПЭВД приводит к получению качественно новых материалов с улучшенными свойствами. Радиационные превращения в ПЭ изучены достаточно широко в работе [2, 3] и широко применяются на практике [2]. Под влиянием ионизирующих излучений раз-

личной мощности в ПЭ происходят глубокие радиационно-химические и структурные изменения [3]. В ходе облучения ПЭ излучением высоких энергий могут протекать одновременно и независимо друг от друга следующие процессы: образование химических связей между макромолекулами – сшивание [4]; разрыв связей в главных цепях и образование молекул меньшей длины – деструкция [3]; появление и изменение числа и расположения двойных связей [5]; окисление [6]; увеличение с дозой γ -облучения весового содержания цепей в структуре аморфного блока в аморфно-кристаллической структуре полимера [7] и другие, которые в зависимости от дозы и условий облучения приводят к различным конечным продуктам. По типу процесса, наиболее сильно влияющего на свойства облученного полимера, ПЭ можно считать преимущественно радиационно-сшивающимся [3, 8] и самым перспективным полиолефином для использования радиационного способа шивки [9].

При радиолитическом ПЭ наблюдается повышение твердости и разрывной нагрузки с увеличением дозы облучения [10] и происходят изменения других физико-механических свойств полимера [11], связанные, в первую очередь, с радиационной шивкой полимера [12]. Показано [13], что после радиационной шивки рентгеновским излучением механическая прочность и твердость ПЭ увеличивается на 40–60%. Предполагается [14], что процессы шивки и деструкции ПЭ зависят от его молекулярной массы, и чем больше молекуляр-

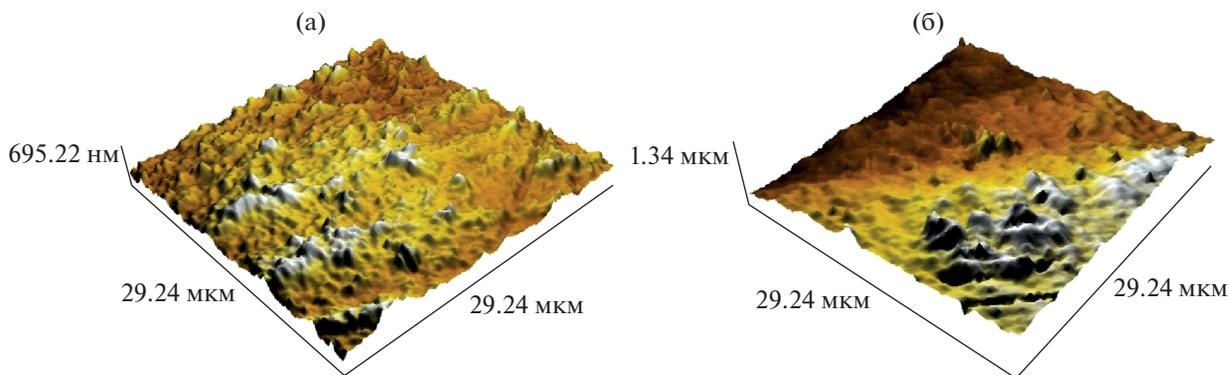


Рис. 1. Шероховатость поверхности исходного (а) и γ -облученного ПЭВД (б). Доза облучения 400 кГр.

ная масса, тем больше содержание межфибриллярных аморфных фаз, стимулирующих радиационную сшивку.

В спектрах КР полиэтилена с различной плотностью обнаружены 9 пиков, четыре из которых соответствуют С–С моде, а пять CH_2 моде [15]. В спектре КР полиэтилена низкого давления выделено 8 сильных и два слабых пика [12], интенсивность которых незначительно снижается после облучения дозой 200 кГр.

Целью настоящей работы было изучение влияния γ -облучения на шероховатость и спектры КР поверхности ПЭВД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы ПЭВД в виде пластинки с размерами $20 \times 10 \times 2.5$ мм. Исследование морфологии поверхности ПЭВД до и после γ -облучения проводилось на сканирующем зондовом микроскопе SPM 9700HT. Для этого выбирался участок образца размером 30×30 мкм и в нем в двух произвольных направлениях определялось количество “пиков-выступов”, их полуширина и высота.

Микрофотографии и спектры КР образцов ПЭВД получены на микроскопе SPM 9700HT и Raman микроскопе (мультимодальная оптическая платформа CARS). В качестве источника возбуждения использовался твердотельный He–Ne лазер с длиной волны 633 нм со спектральным разрешением не хуже ± 0.5 см^{-1} и с размером пятна на образце ПЭ порядка 1 мкм. Время накопления сигнала составляло 10 с, а мощность излучения 1.1 мВт.

Облучение образцов полимера γ -лучами ^{60}Co проводилось на воздухе с использованием установки ГИК-7-4 при 23°C. Мощность дозы облучения 0.7 Гр/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены результаты исследования шероховатости поверхности исходного и облученного дозой 400 кГр ПЭВД, измеренные на сканирующем зондовом микроскопе. Среднюю шероховатость поверхности ПЭВД определяли на снимках по высоте сканирующего зондового микроскопа и рассчитывали, используя формулы [16]:

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 |h_{i \max}| - \sum_{i=1}^5 |h_{i \min}| \right),$$

где $h_{i \max}$ – максимальная высота i -го бугорка, $h_{i \min}$ – минимальная высота i -го бугорка.

Максимальное расчетное значение среднего арифметического отклонения профиля исходного образца ПЭВД составляло $R_a = 73.1$ нм при высоте средней шероховатости $R_z = 417$ нм. Из рис. 1а, 1б видно, что под воздействием γ -излучения шероховатость поверхности полимера сглаживается, хотя при этом увеличивается ширина бугорка и вырастает их высота. В результате с повышением дозы облучения до 400 кГр максимальные значения среднего арифметического отклонения профиля и высоты средней шероховатости поверхности возрастают до $R_a = 93$ нм и $R_z = 618$ нм. Дальнейшее повышение дозы облучения до 900 кГр приведет к еще большему увеличению их значения до $R_a = 163$ нм и $R_z = 679$ нм. Из-за увеличения высоты бугорка на поверхности облученного образца шероховатость его поверхности увеличится на 62%.

На рис. 3 приведены КР-спектры до (а) и после (б) γ -облучения дозой 900 кГр образцов ПЭВД. В них наряду с отдельными пиками присутствуют пики ассиметричной формы. Для точного определения центра пиков проводили их разложение с использованием функций Гаусса в предположении присутствия двух и более пиков. Анализ показал, что пики с частотами 884 и 1081 см^{-1} соответствуют аморфной фазе моде С–С, пики с частотами 1064 и

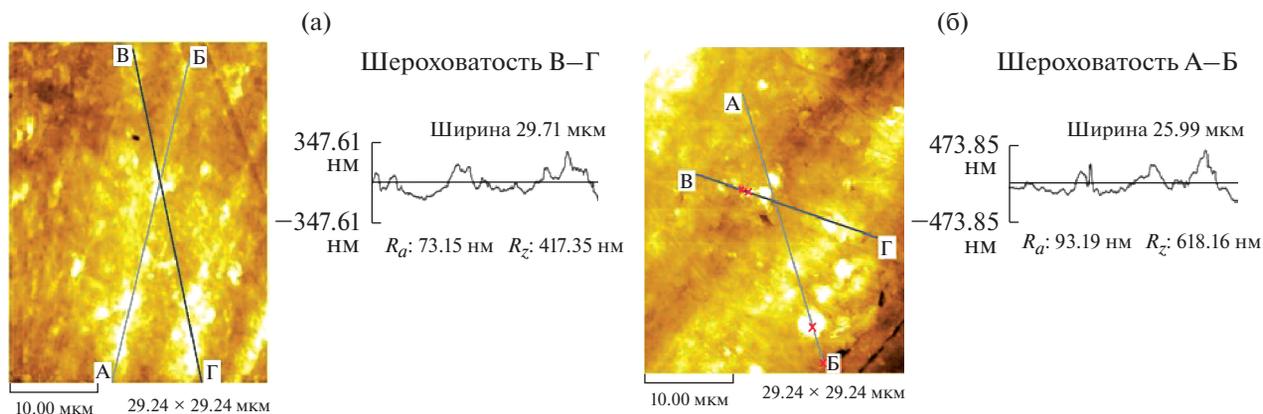


Рис. 2. Результаты измерения размеров шероховатости поверхности исходного (а) и γ -облученного ПЭВД (б). Доза облучения 400 кГр.

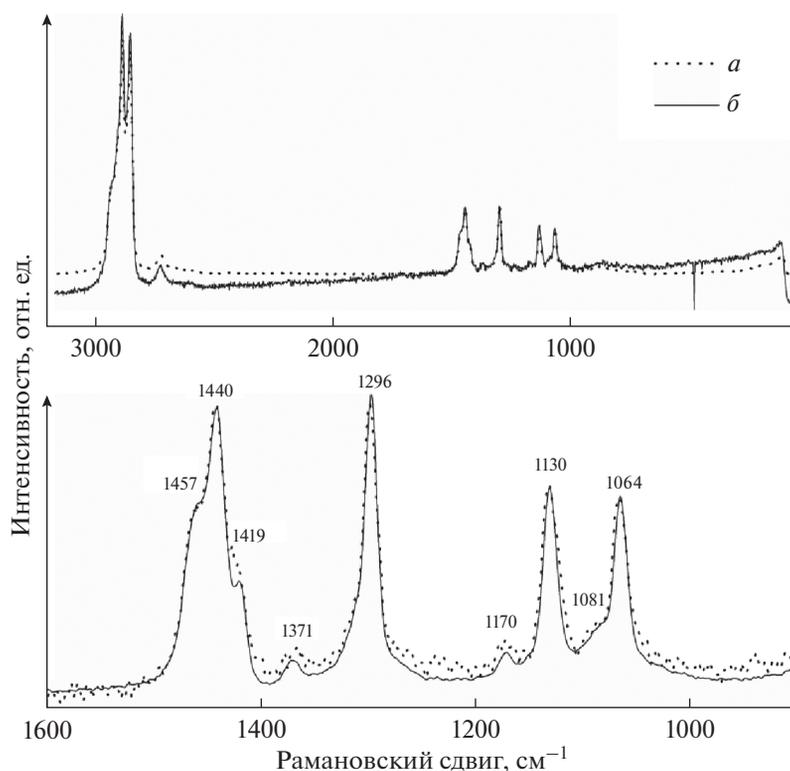


Рис. 3. Спектры КР образцов исходного (а) и γ -облученного ПЭВД (б). Доза облучения 900 кГр.

1130 см^{-1} соответствуют моде С—С, пики с частотами 1170, 1296, 1371, 1419 и 1440 см^{-1} соответствуют моде CH_2 . На КР-спектрах ПЭВД, облученного дозой 900 кГр (рис. 3б) присутствуют те же пики, что и в исходном образце полимера с одинаковой частотой смещения. При этом в облученном полимере наблюдается незначительное повышение интенсивности пика с частотой 1419 см^{-1} .

Таким образом, пики в КР-спектре исходного ПЭВД практически не претерпевают изменения после γ -облучения дозой до 900 кГр. В них не наблюдается смещение центров пиков и не появляются новые пики. Аналогичный результат был получен при облучении ПЭ высокой плотности ускоренными электронами в работе [12]. Следует отметить, что пики, приписанные в работе [15] к

моде С–С (897, 1067, 1084 и 1132 см⁻¹) и СН₂ (1174, 1299, 1374, 1421, 1445 см⁻¹) в КР-спектре ПЭ на рис. 3 смещены в сторону меньших значений.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020–2024 годы, по теме “Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния” в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной электроники. С Российской стороны работа поддержана Государственным заданием АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdel M.A., Aly S.S., Elshaer Y.H.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. № 93. P. 203.
2. *Князев В.К., Сидоров Н.А.* Облученный полиэтилен в технике. М.: Химия, 1974. 215 С.
3. *Иванов В.С.* Радиационная химия макромолекул. Ленинград: Химия, 1988. С. 320.
4. *Lyons B.J.* // Nature. 1962. V. 195. P. 690.
5. *Charlesby A., Gould A. R., Ledbury K.J.* // P. Roy. Soc.A.-Math. Phy. 1964. V. 277. P. 348.
6. *Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 273.
7. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Смирнов Ю.Н., Ольхова О.М., Белов Г.П., Кисперт Л.Д., Трешер Ж.С., Никелс Д.Е.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. С. 488.
8. *Лицаев А. К.* Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты. М.: Наука. 1987. 448 С.
9. *Carosena M., Giuseppe G., Umberto P.* // Mater. and Manuf. Processes. 2003. V. 18. P. 135.
10. *Sabet M., Soleimani H.* // 5th International Conference on Nanomaterials and Materials Engineering, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 204. P. 6.
11. *Suarez J.C.M., Monteiro E.E.C., Mano E.B.* // Polymer Degradation and Stability. 2002. V. 75. P. 143.
12. *Manas D., Ovsik M., Mizera A., Manas M., Hylova L., Bednarik M., Stanek M.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 158.
13. *Новиков Г.К., Федчишин В.В., Смирнов А.И.* // Пластические массы. 2019. С. 7.
14. *Селихова В.И., Тихомиров В.С., Щербина М.А., Суневич Е.А., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. Соед. Серия А. 2001. Т. 43. С. 434.
15. *Sato H., Shimoyama M., Kamiya T., Amari T., Sasic S., Ninomiya T., Siesler H. W., Ozaki Y.* // J. Applied Polymer Science. 2002. V. 86. P. 443.
16. *Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud T.M.A., Elewa I.M., Soliman H.H.* // J. Materials Technology. 2002. V. 123. P. 133.

УДК 541(64+15)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ЕГО РАДИАЦИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ В КАРБОГАЛЕ

© 2022 г. Д. П. Кирюхин^{а, *}, Г. А. Кичигина^{а, **}, П. П. Куц^а,
В. Н. Василец^б, Е. Н. Кабачков^а, Ю. М. Шульга^а

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, просп. Академика Семенова, 1/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kir@icp.ac.ru

**E-mail: kga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии изучено влияние концентрации мономера на свойства радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена в карбогале и определены их теплофизические и структурные характеристики. С использованием перфторированных теломеров, синтезированных при различных концентрациях тетрафторэтилена, получены гидрофобные покрытия алюмоборосиликатной стеклоткани, краевые углы смачивания которых достигают 147°.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, радиационный синтез, ДСК, ИК-спектроскопия, гидрофобизация

DOI: 10.31857/S002311932203007X

В работе [1] в качестве растворителей для синтеза теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) впервые были использованы перфторированные растворители — карбогал (C_8F_{16}) и хладон 350 (C_7F_{14}), которые в своем составе не содержали других элементов кроме углерода и фтора. В результате проведенного в работе синтеза были получены теломеры ТФЭ с общей формулой $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$, с полностью фторированными концевыми группами R_1 и R_2 , состоящими из фрагментов молекул карбогала и хладона 350, что предполагает их использование для создания покрытий, обладающих высокой гидрофобностью. По нашему мнению, концевые группы теломеров ТФЭ, содержащие такие элементы как кислород и водород, снижают гидрофобность теломера, особенно при их высокой концентрации, т.е. при малой длине цепи. Ранее при получении гидрофобных покрытий ряда материалов, в частности, алюмоборосиликатной стеклоткани, с использованием различных теломеров было показано, что значение краевого угла смачивания зависит от состава концевых групп теломера и минимальные краевые углы наблюдаются при использовании теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами [2, 3].

В работе [1] были изучены кинетические особенности радиационной теломеризации ТФЭ в указанных растворителях и ИК-спектры полученных теломеров. Анализ спектров подтверждает факт вхождения фрагментов молекул растворителей в качестве концевых групп в состав полученных перфторированных теломеров. Свойства теломеров и перспективы их использования зависят не только от наличия определенных концевых групп, но и от длины цепи, которая определяется исходной концентрацией ТФЭ.

В настоящей работе мы поставили своей целью исследовать влияние концентрации ТФЭ в карбогале на теплофизические характеристики и структуру соответствующих теломеров методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопии и применить их для получения гидрофобных покрытий алюмоборосиликатной стеклоткани.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для радиационного синтеза теломеров были использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) и карбо-

гал (перфтор-1,3-диметилциклогексан, C_8F_{16}) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”. Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, и карбогал специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~20 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ “Гамма-100”, мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в карбогале ($C_{ТФЭ}$) менялась в пределах от 0.06 до 0.46 моль/л (табл. 1). Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.1\%$.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Удаление растворителя из раствора приводит к получению белого порошка, который и был использован в настоящей работе в качестве образцов для регистрации ИК-спектров поглощения и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

ИК спектры нарушенного полного внутренне-го отражения (ИК НПВО) образцов сухих теломеров регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре “Perkin Elmer Spectrum Two” с приставкой НПВО.

Кривые ДСК регистрировали с использованием прибора “DSC 822” (“Mettler-Toledo”, Испания). Образцы весом 7–10 мг помещали в алюминиевую ампулу, находящуюся в процессе измерения в атмосфере аргона при потоке 50 мл/мин. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от $-20^{\circ}C$ до $+400^{\circ}C$ при минимальной скорости нагрева $5^{\circ}C$ в мин.

Краевые углы смачивания дистиллированной водой измерялись на приборе OCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре по методу Юнга–Лапласа.

Для получения гидрофобных покрытий использованы растворы теломеров ТФЭ в карбогале, полученные при концентрации ТФЭ 0.06, 0.2 и 0.33 моль/л. В качестве подложки применяли стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет 6–9 мкм), размером 5×5 см. Образцы были подвергнуты прогреву при 450 – $470^{\circ}C$ для удаления технического замазливателя, отмыты водным раствором аммиака и высушены при $120^{\circ}C$. Нанесение растворов теломеров на образцы стек-

лоткани проводилось методом окунания. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с) и сушка при $70^{\circ}C$ (40 мин) для удаления растворителя. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов составляла ~0.35–1.8 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны [4]. Самые интенсивные полосы обусловлены симметричным (1206 см^{-1}) и антисимметричным (1151 см^{-1}) валентными колебаниями связей C–F (рис. 1, кривая 1). В низкочастотной области спектра располагаются полосы поглощения деформационных, веерных и маятниковых колебаний CF_2 -групп. ИК-спектр теломера (рис. 1, кривая 2) в целом очень похож на ИК спектр ПТФЭ.

Однако даже на обзорном спектре можно заметить некоторые отличия в деталях (отмечены стрелочкой и звездочкой на рисунке). В высокочастотной области спектра, где регистрируются валентные колебания связей O–H (3283 см^{-1}) и C–H (2924 и 2854 см^{-1}), в спектре ПТФЭ наблюдаются более интенсивные пики, по сравнению с таковыми в спектре теломера. В качестве образца сравнения (ПТФЭ) использована лента PTFE (НМН, Германия), которая, вероятно, содержала примесь углеводородов на поверхности. В спектре теломера отсутствуют двойные связи C=C, которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков при 1650 , 1712 и 1741 см^{-1} [1].

В работе [1] было отмечено, что в низкочастотной области ИК-спектров никаких различий в положении пиков теломера и ПТФЭ не наблюдается, но в дублете 638 – 626 см^{-1} наблюдается перераспределение интенсивностей. Ранее было замечено [5], что интенсивности пиков в этом дублете меняются в соответствии с кристаллическими переходами от 19 к $30^{\circ}C$ [6], а именно интенсивность компоненты при 638 см^{-1} уменьшается, а интенсивность компоненты при 626 см^{-1} увеличивается с ростом температуры. На основании этих наблюдений пики при 638 и 626 см^{-1} связывают со спиралью 13_6 и 15_7 соответственно [7]. На рис. 2а представлены фрагменты ИК-спектров исследуемых теломеров в обсуждаемом спектральном диапазоне, а на рис. 2б – зависимость отношения интенсивностей пиков при 626 и 638 см^{-1} (I_{626}/I_{638}) от исходной концентрации ТФЭ в карбогале. Видно, что какая-то разумная корреляция между сравниваемыми параметрами отсутствует. Видимо, соотношение концентраций спиралей $C(13_6)/C(15_7)$ в теломере зависит от многих параметров, а не только от $C_{ТФЭ}$. Возможно, это может

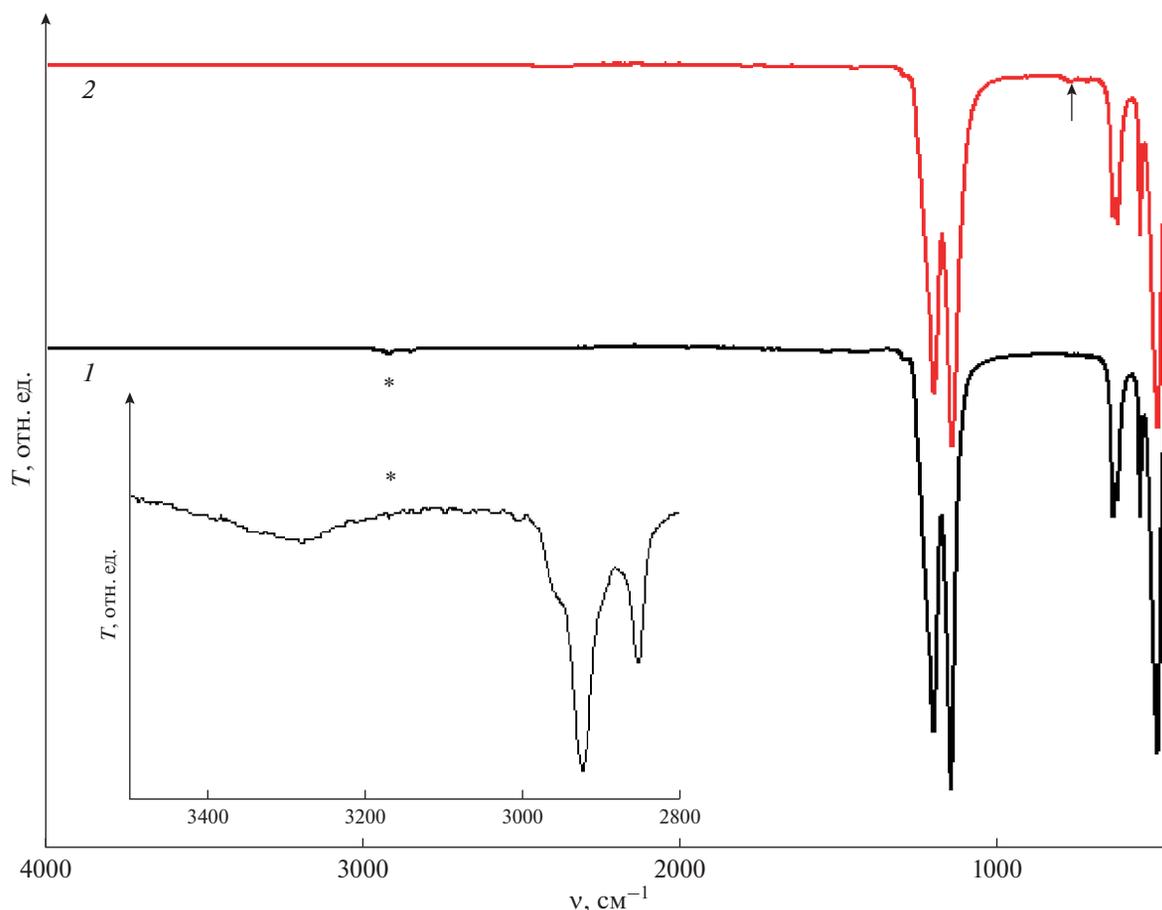


Рис. 1. ИК-спектры ПТФЭ (1) и теломера ТФЭ в карбогале (2). На вставке область спектра (1), отмеченная звездочкой, в увеличенном масштабе.

быть связано с близостью температуры переходов (19–30°C) к комнатной температуре, при которой обычно находятся образцы, и возможности их релаксации при длительном хранении.

Тем не менее есть спектральные особенности в ИК-спектрах теломеров, которые можно однозначно связать с C_{TFE} . Это интенсивность пика 910 см^{-1} , который, как было указано в [1], обусловлен концевыми группами теломера, состоящими из фрагментов молекулы карбогала. На рис. 3 приведен фрагмент спектра и зависимость отношения (I_{910}/I_{638}) от C_{TFE} .

Наблюдается уменьшение этого отношения с увеличением концентрации ТФЭ в растворе. С увеличением концентрации ТФЭ в исходном растворе образуются теломеры с большей длиной цепи, соответственно уменьшается количество концевых групп теломеров (фрагментов молекул карбогала) и интенсивность полосы 910 см^{-1} (рис. 3а), которая связана с колебаниями этих групп. Этот факт является дополнительным подтверждением вхождения фрагментов молекулы карбогала в состав теломера.

Были проведены исследования теплофизических свойств, полученных теломеров. На рис. 4 представлены кривые ДСК ПТФЭ и теломеров ТФЭ в карбогале в диапазоне температур от -20 до $+400^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 5°C в мин. По своей форме эти кривые аналогичны. На начальном участке кривой наблюдаются два низкотемпературных эндотермических пика при температуре около 19 и 30°C , обозначенные $T_{\text{мкр.1}}$ и $T_{\text{мкр.2}}$ соответственно. Оба эти пика обусловлены переходом из более совершенной в менее совершенную кристаллическую структуру. Ниже 19°C повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF_2 , спираль укладывается в триклинную решетку. В диапазоне $19\text{--}30^\circ\text{C}$ спираль раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп CF_2 , образуя гексагональную упаковку. Выше 30°C спираль становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи [8]. Эти фазовые переходы, как отмечалось ранее, находят отражение и в ИК-спектрах. Высокотемпературный эндотермический пик в области 330°C , обусловленный плавлением полимера, обозначен

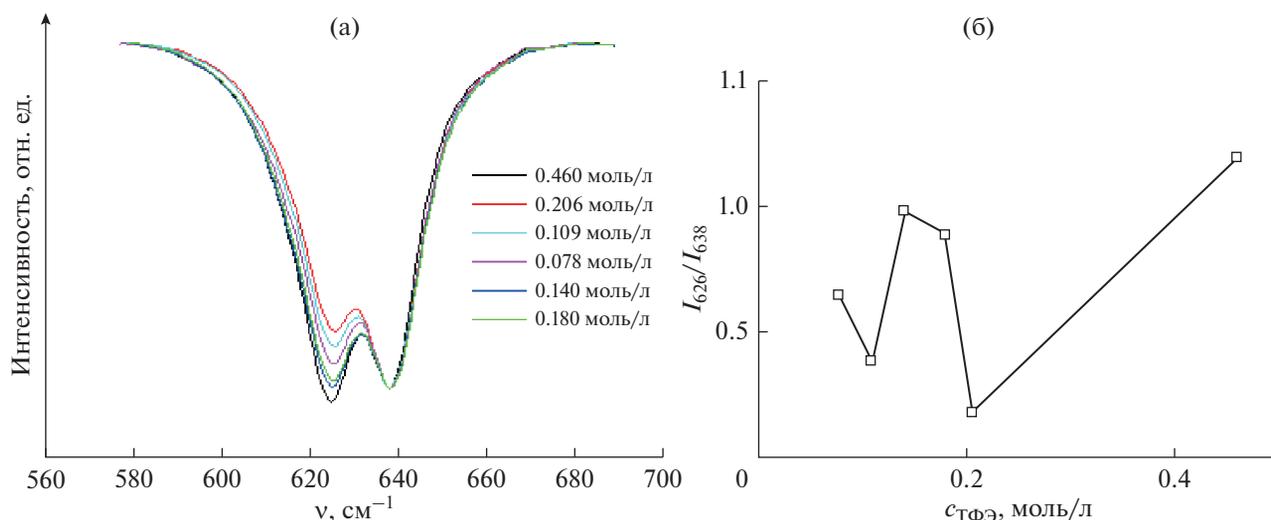


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исследуемых теломеров, полученных при различных концентрациях ТФЭ (а) и зависимость отношения пиков (I_{626}/I_{638}) от $c_{\text{TFЭ}}$ (б).

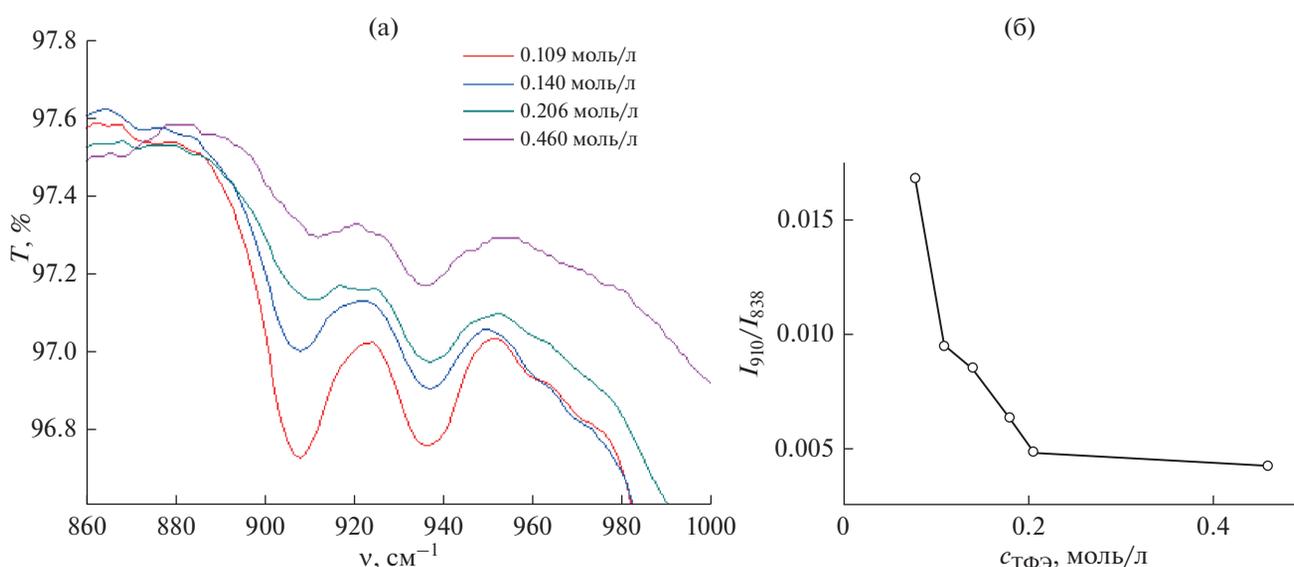


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров исследуемых теломеров, полученных при различных концентрациях ТФЭ (а) и зависимость отношения пиков (I_{910}/I_{838}) от $c_{\text{TFЭ}}$ (б).

как $T_{\text{пл}}$. Сразу отметим, что положения и интенсивности пиков на кривых ДСК теломеров, полученных при разных концентрациях ТФЭ, различаются (рис. 4, кривые 2 и 3). Следует заметить также, что кривые теломера при $c_{\text{TFЭ}} = 0.46$ моль/л и ПТФЭ практически идентичны. Это свидетельствует о том, что при указанной концентрации образуется достаточно высокомолекулярный продукт.

На кривых ДСК для исследованных образцов наблюдаются некоторые различия (рис. 4). Так,

для образцов (№ 5, № 6), полученных при малых концентрациях ТФЭ наблюдается второй пик плавления при 296°C (рис. 4 кривая 3, табл. 1), который связан, по-видимому, с тем, что образуются теломеры с достаточно широким молекулярно-массовым распределением, содержащие значительное количество молекул с малой длиной цепи. Напротив, для теломеров, полученных при больших значениях исходных концентраций ТФЭ (образцы № 1–3), наблюдаются более узкие пики плавления, что свидетельствует о более узком рас-

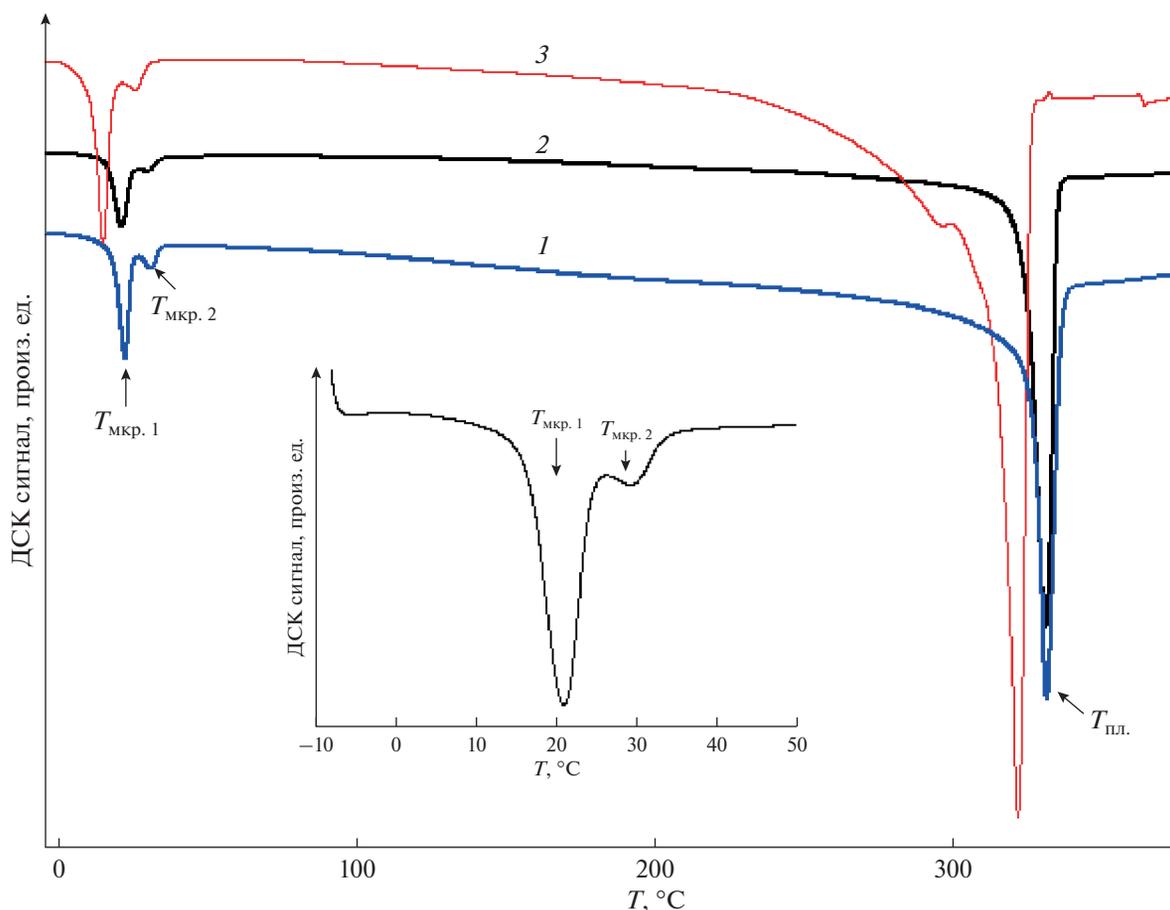


Рис. 4. ДСК кривые ПТФЭ (1), теломера в карбогале при концентрации ТФЭ 0.46 (2) и 0.078 (3) моль/л.

пределении по молекулярным массам, чем у ПТФЭ (образец № 7), использованного в данной работе.

В табл. 1 приведены значения $T_{\text{мкр.1}}$, $T_{\text{мкр.2}}$ и $T_{\text{пл}}$ для теломеров, полученных при разных концентрациях ТФЭ. Видно, что с увеличением $C_{\text{ТФЭ}}$ все указанные параметры растут, однако особенности этого роста несколько отличаются. С ростом концентрации ТФЭ растет температура плавления в интервале 321–331°C, что свидетельствует о

том, что образующиеся теломеры имеют различную длину цепи, которая увеличивается с увеличением исходной концентрации ТФЭ. Отметим, в частности, что значение $T_{\text{пл}}$ для высокомолекулярных теломеров может превосходить это значение для промышленно выпускаемого ПТФЭ.

Из табл. 1 также следует, что суммарная энтальпия ($\Delta H_{\text{мкр}}$) низкотемпературных фазовых переходов также монотонно растет с ростом $C_{\text{ТФЭ}}$,

Таблица 1. Теплофизические свойства теломеров ТФЭ в карбогале

№ образца	$C_{\text{ТФЭ}}$, моль/л	$T_{\text{мкр.1}}$, °C	$T_{\text{мкр.2}}$, °C	$\Delta H_{\text{мкр.}}$, Дж/г	$T_{\text{пл.}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл.}}$, Дж/г	$T_{\text{пл.1}}$, °C
1	0.46	21.2	29.6	9.4	331	68.2	
2	0.205	19.4	28.5	9.3	328	72.2	
3	0.18	17.2	27.0	8.4	325	67.0	
4	0.14	15.2	25.3	7.0	323	61.0	
5	0.109	15.1	25.6	7.0	322	71.9	296
6	0.078	14.5	25.4	6.6	321	67.8	296
7*	ПТФЭ	23.3	30.6	5.0	329	36.2	

* ПТФЭ-лента РТФЕ (НМН, Германия).

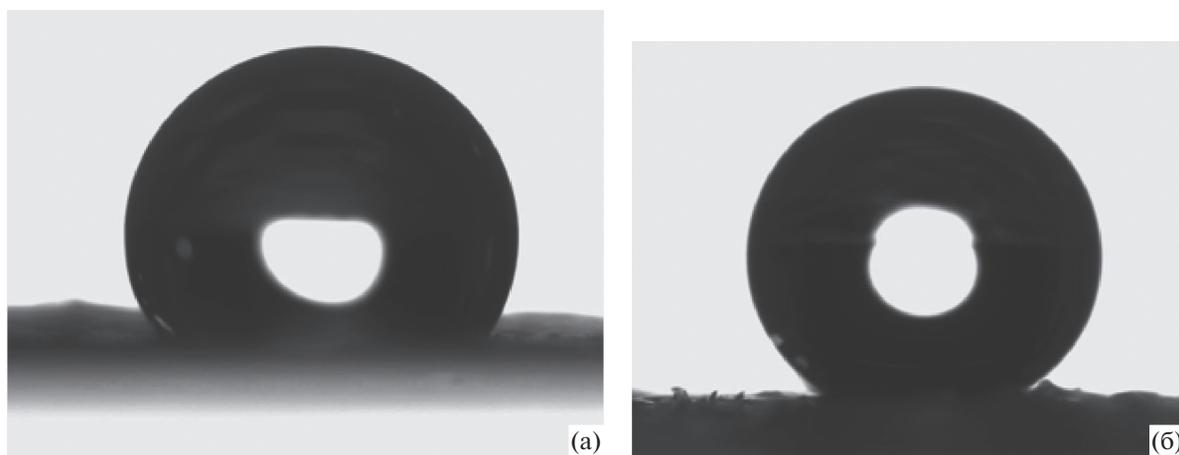


Рис. 5. Краевые углы смачивания стеклоткани, обработанной теломерами ТФЭ в карбогале при концентрации ТФЭ 0.06 (а) и 0.3 (б) моль/л.

тогда как энтальпия плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) не имеет такой ярко выраженной зависимости и составляет 61–72 Дж/г для всех изученных образцов. Известно, что степень кристалличности ПТФЭ (x_c) можно оценить по формуле:

$$x_c = (\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл. равн.}}) \times 100\%,$$

где $\Delta H_{\text{пл. равн.}}$ – равновесная теплота плавления ПТФЭ со 100% кристалличностью, которая составляет 82 Дж/г [9, 10]. Тогда, если полагать, что для изучаемых теломеров также можно использовать эту формулу, степень кристалличности наших образцов довольно высокая – 74–88%. Отметим, степень кристалличности теломеров явно выше, чем у образца ПТФЭ, использованного в данной работе.

Как отмечалось во введении, растворы перфторированных теломеров целесообразно применить для создания гидрофобных покрытий. В данной работе в качестве подложки использовали алюмоборосиликатную стеклоткань, а гидрофобизатора – растворы теломеров ТФЭ в карбогале, имеющие разную длину цепи, полученные при концентрациях ТФЭ 0.06, 0.2 и 0.33 моль/л. Следует отметить, что концентрации растворов для пропитки, полученных при таких условиях, составляют 0.35, 1.1 и 1.8 мас. % соответственно. Измеренные краевые углы смачивания стеклоткани, полученные для растворов теломеров с концентрацией ТФЭ 0.06 и 0.2 моль/л не превышают 125.5°–128.7° (рис. 5а). Вполне вероятно, что при малой концентрации пропиточного раствора (0.35 мас. %) наносится недостаточное количество теломера, привес образцов не превышает 1.8% и необходимо увеличить количество пропиток. Обычно для пропитки использовали растворы с концентрацией 3.0–4.0 мас. %. Помимо этого возможно, что при концентрации ТФЭ 0.06 моль/л образуются теломеры с малой длиной цепи. Для получения

качественного покрытия длина цепи теломеров должна быть ~15–50 звеньев ТФЭ [2, 3].

Для раствора (1.8 мас. %), полученного при концентрации ТФЭ 0.33 моль/л, краевой угол смачивания достигает 147.4° (рис. 5б). В работе [3] максимальные краевые углы (143°) были получены для гидрофобных покрытий стеклоткани при применении теломеров ТФЭ с концевыми аминогруппами, а минимальные (114°) для теломеров с ОН-группами, что подтверждает целесообразность применения перфторированных теломеров.

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд выводов. Исходная концентрация ТФЭ, при которой проводился синтез, оказывает существенное влияние на теплофизические и структурные характеристики получаемых теломеров. Изучение ИК-спектров подтверждает, что образуются перфторированные теломеры, концевыми группами в которых являются фрагменты молекул карбогала. С увеличением $C_{\text{ТФЭ}}$ растет длина цепи (молекулярная масса) теломеров и повышаются температуры фазовых переходов $T_{\text{мкр.1}}$, $T_{\text{мкр.2}}$ и $T_{\text{пл}}$. Теломеры ТФЭ, полученные при $C_{\text{ТФЭ}} = 0.46$ моль/л, по своим характеристикам близки к ПТФЭ, имеют высокую кристалличность и узкое молекулярно-массовое распределение. Использование полученных теломеров показало, что они являются эффективными гидрофобизаторами и позволяют получить гидрофобное покрытие стеклоткани с краевым углом смачивания выше 140°.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А18-118112290069-6) с использованием УНУ “Гамматок-100” и оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 388.
2. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.
3. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 387.
4. Krimm S. Infrared spectra of high polymers in // Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Springer. 1960. 303 с.
5. Moynihan R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1045.
6. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. // Химиявы соких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 274.
7. Quarti C., Milani A., Castiglioni C. // J. Phys. Chem. B 2013. V. 117. P. 706.
8. Пашин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты. Л.: "Химия", 1978. 232 с.
9. Androsch R., Wunderlich B., Radusch H.J. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2005. V. 79. P. 615.
10. Runt J., Jin L., Talibuddin S., Davis C.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 8. P. 2781.

УДК 544.54

ЗАЩИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ПОДКИСЛЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРИБУТИЛФОСФАТА

© 2022 г. Ю. В. Серенко^а, Е. В. Белова^а, А. В. Пономарев^а, *^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 03.01.2022 г.

Исследовано влияние радиолиза и пост-радиационного кислотного гидролиза на состав продуктов деградации трибутилфосфата (ТБФ, 30 мас. %) в подкисленном Изопар-М. Показано, что одновременное присутствие азотной кислоты и изо-парафинов в облучаемом растворе оказывает защитное действие по отношению к ТБФ. Основные радиолитические продукты обусловлены нитрованием, нитроксилированием и алкилированием ТБФ. При пост-радиационном термоллизе, нитропроизводные и нитраты распадаются с частичной регенерацией ТБФ. Нагрев выше 110°C также провоцирует деалкилирование радиолитических продуктов с образованием легколетучих соединений, что увеличивает пожаро- и взрывоопасность использования облученных экстракционных смесей.

Ключевые слова: трибутилфосфат, радиолиз, гидролиз, термоллиз, продукты

DOI: 10.31857/S0023119322030020

ВВЕДЕНИЕ

Радиационно-химические исследования занимают важное место в выборе экстракционных систем для промышленного разделения радиоизотопов, содержащихся в отработавшем ядерном топливе [1, 2]. Важна не только радиационная стойкость экстрагента и разбавителя, но также термическая, химическая и радиолитическая стабильность накапливающихся продуктов [3]. Основным экстрагентом в PUREX, UREX и COEX процессах служит три-н-бутилфосфат (ТБФ). Его деградация обусловлена совокупностью процессов радиолиза, кислотного гидролиза и термоллиза [4]. Поэтому для определения эффективности экстракции, факторов разделения радиоизотопов и долговечности рециркуляции ТБФ в составе экстракционных систем, нужен широкий набор данных о радиационно-химических и пост-радиационных превращениях ТБФ в зависимости от последовательности и условий контакта с азотной кислотой. Особую важность представляют исследования, связанные с повышением пожаровзрывобезопасности процесса экстракции [5], а также улучшением гидродинамических и экстракционных показателей растворов ТБФ [6].

Одним из перспективных углеводородных растворителей может служить Изопар-М – смесь изопарафинов с диапазоном кипения 208–257°C.

Это коммерчески доступный разбавитель, обладающий повышенной растворяющей способностью в отношении сольватов четырехвалентных актинидов с ТБФ [3]. В настоящей работе исследовано влияние поглощенной дозы ионизирующего излучения и термо-окислительных условий пост-радиационного хранения на механизм превращений и состав экстракционного раствора 30 об. % ТБФ в Изопар-М, насыщенном 3.4–4.0 М HNO₃.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Реактивы и облучение

Три-н-бутилфосфат (99%, от “ACROS”) очищали от окисляющихся продуктов синтеза путем промывки водным раствором 10 г/дм³ перманганата калия и 15 г/дм³ гидроксида натрия (время контакта 30 мин, соотношение объемов органической и водной фаз 2 : 1). Образующийся осадок MnO₂, удаляли промывкой с водным раствором 15 г/дм³ H₂C₂O₄ и 0.3 М HNO₃ (время промывки 1 ч, соотношение объемов органической и водной фаз 2 : 1). Далее продукт дважды (по 30 мин) промывали равным объемом водного раствора 15 г/дм³ NaOH, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Очищенный ТБФ растворяли в Изопар-М (от “ExxonMobil”) в объем-

ном соотношении 3 : 7. Далее образцы насыщали азотной кислотой (водный раствор 3.4 или 4.0 М HNO_3). Проводили три повторных насыщения по 20 мин при равных объемах органической и водной фаз. Облучение проводили при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ в стеклянном цилиндрическом сосуде с гидрозатвором, заполненным водным раствором 4 М HNO_3 .

Излучателями служили линейный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия электронов 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА) или γ -установка РХМ-гамма-20 (НПО РАДОН). Электронный пучок сканировался вдоль вертикальной оси сосуда с частотой 1 Гц. Электронно-лучевое воздействие осуществлялось в прерывистом режиме: интервал облучения до дозы 4.7 ± 0.1 кГр (средняя мощность дозы 0.22 кГр/с) чередовался с интервалом остывания образца в течение 10 мин. Мощность дозы на γ -установке составляла 9.4 ± 0.4 кГр/ч. Для дозиметрии использовали сополимер СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000).

Гидролиз

Облученные образцы либо подвергались высокотемпературному кислотному гидролизу (при $90\text{--}170^\circ\text{C}$, в контакте с 8 или 12 М HNO_3), либо хранились 3 года без доступа света при температуре $+6^\circ\text{C}$ в пробирках с притертыми пробками. Термолиз проводился в течение 6 ч в 300 мл автоклаве с термостатированием. Выпадения осадка, помутнения или расслоения образцов в процессе пост-радиационного хранения не наблюдалось. Для контроля pH состаренных растворов использовался анализатор HANNA HI 98127 РНЕР 4.

Анализ

Анализ группового состава продуктов проводили на ИК-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu) в однолучевом режиме. Спектры регистрировались с использованием стекол CaF_2 и кюветы со свинцовой прокладкой. Измерения проводились с использованием калибровочных кривых: $-\text{NO}_2$ — 1556 см^{-1} (2-нитрооктан), $-\text{ONO}_2$ — 1639 см^{-1} (1-октилнитрат), $-\text{COOH}$ — 1730 см^{-1} (миристиновая кислота), $-\text{CO}$ — 1721 см^{-1} (4-метил 2 пентанон), $-\text{COOR}$ — 1740 см^{-1} (гексиловый эфир масляной кислоты).

Компонентный состав образцов анализировали с помощью газожидкостного хроматографа ThermoScientific Trace 1310 с моноквадропольным анализатором ISQ 8000 (ионизация электронным ударом, 70 эВ) и колонкой Thermo (TG-5MS, $15\text{ м} \cdot 0.25\text{ мм}$) с соотношением полидифенилсилоксан : полидиметилсилоксан = 5 : 95. Температура испарителя составляла 275°C , нагрев термо-

стата — от 50 до 320°C , объем пробы 0.5 мкл. Пробы предварительно нейтрализовывались гидрокарбонатом натрия. Идентификацию продуктов проводили по масс-спектрам и индексам удерживания с использованием программ NIST MS Search 2.3 (2017) и ThermoXcalibur 2.2. Обозначения и строение зарегистрированных фосфорсодержащих продуктов приведены в табл. 1, где Bu , R_1 , R_2 и R_3 соответствует бутильной и более тяжелым алкильным группам.

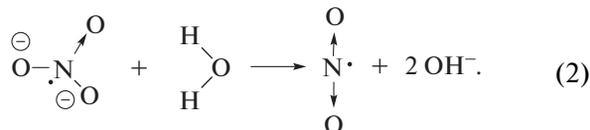
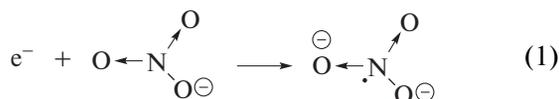
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радиолиз свежего экстракционного раствора приводит к изменению компонентного состава (рис. 1) и небольшому повышению плотности (от 0.849 до 0.862 кг дм^{-3} при 2 МГр). Как при электронно-лучевой обработке (рис. 1а), так и при γ -радиолизе (рис. 1б), доминирующими продуктами являются органические нитропроизводные. Причем их концентрация мало меняется в пост-радиационных процессах (рис. 1в). При дозах до 0.5 МГр радиационно-химические выходы накопления нитропроизводных ($-\text{NO}_2$) и нитратов ($-\text{NO}_3$) максимальны (до 0.3 мкмоль/Дж). Более высокие дозы снижают эти выходы (до 0.06–0.09 и 0.01 мкмоль/Дж для продуктов нитрования и нитроксилирования соответственно). Также возникает карбоновые кислоты и карбонильные соединения. Прирост их содержания наиболее существенен при дозах выше 0.5 МГр (до 0.03–0.05 мкмоль/Дж). В следовых количествах появляются сложные эфиры. Содержание карбоксильных и карбонильных соединений продолжает увеличиваться и во вторичных, пост-радиационных, процессах.

Длительное хранение также влияет на состав образцов, прежде всего, на содержание нитратов (рис. 1в). Их пост-радиационному накоплению способствует высокая остаточная концентрация азотной кислоты и, соответственно, низкое значение pH (рис. 2). Нитраты возникают преимущественно в облученных растворах и малозаметны в растворах, избежавших облучения. Низкое содержание нитратов наблюдается также в образцах, облученных при 1 МГр и подвергнутых последующему термолизу при $>110^\circ\text{C}$ (табл. 2). В этих же образцах, наблюдается пониженное содержание нитропроизводных. Ключевой причиной служит низкая термическая стабильность органических нитратов и нитропроизводных, формируемых в процессе радиолиза, хотя при комнатной и более низкой температуре эти соединения сравнительно стабильны.

Эффективное расходование HNO_3 обусловлено, в частности, быстрыми, диффузионно-контролируемыми реакциями со свободными электронами, возникающими при ионизации всех

компонентов раствора [7]. Причем электроны захватываются как ионами H^+ , так и нитратом. В реакции электрона с H^+ образуется менее реакционноспособный радикал $\cdot H$. В свою очередь, реакция электрона с нитратом дает $\cdot NO_2$



Расходование H^+ в реакции с электроном и OH^- приводит к росту pH и, соответственно, к ослаблению пост-радиационного кислотного гидролиза. Электроны являются наиболее сильными восстановителями. Эффективный захват электронов в первичных радиолитических процессах с кислотой обуславливает снижение вероятности их дальнейшего участия в деградации ТБФ. Однако нитрат также расходуется в реакциях с катион-радикалами ($\cdot R^+$) ТБФ и Изопар [7]

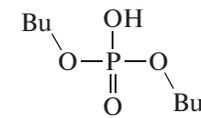
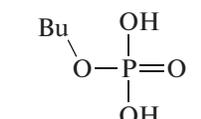
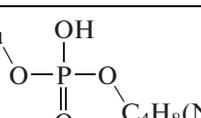
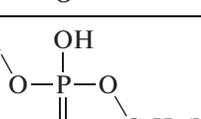
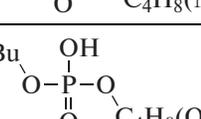
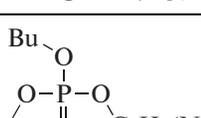
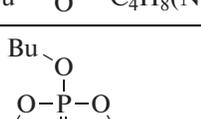
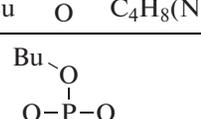
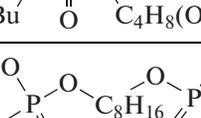
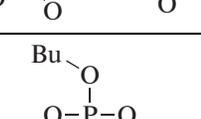
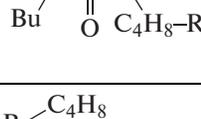
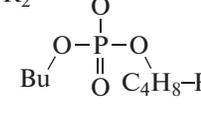


Естественно, реакции (1)–(3) ослабляются с ростом поглощенной дозы, т.е. по мере убыли концентрации нитрата-иона.

По сравнению с электроном, радикал $\cdot H$ восстанавливает нитрат гораздо медленнее [8]. Однако, он также вносит заметный вклад в конверсию нитрата до $\cdot NO_2$ [9], тем самым способствуя последующему доминированию нитрования над нитроксилированием. Но большинство радикалов $\cdot H$ гибнет в реакциях отрыва водорода от алкильных групп ТБФ и компонентов Изопар. Следствием H-отрыва является образование широкого ассортимента более громоздких свободных радикалов алкильного типа. Мобильность $\cdot NO_2$ и $\cdot O-\text{NO}_2$ обеспечивает им активное участие в рекомбинации с радикалами алкильного типа. В случае локализации радикальных центров на бутильных группах ТБФ, продуктами рекомбинации являются P3, P4, P6 и P7. Соответственно, легкие радикалы $\cdot NO_2$ и $\cdot O-\text{NO}_2$ снижают вероятность рекомбинации алкильных радикалов между собой. В частности, табл. 2 демонстрирует, что по сравнению с неподкисленным образцом, радиолитический предварительно подкисленный раствор дает больше P1, P2 и P8, однако выход алкилированных продуктов P10–P12 уменьшается до 4 раз.

Благодаря накоплению радиолитических продуктов, содержание ТБФ и Изопар в неподкисленном растворе при дозе 1 МГр снижается с 36 до 22 и с 64 до 56 мас. % соответственно. В свою очередь, остаточное содержание ТБФ и Изопар

Таблица 1. Продукты деградации ТБФ

P1	
P2	
P3	
P4	
P5	
P6	
P7	
P8	
P9	
P10	
P11	
P12	

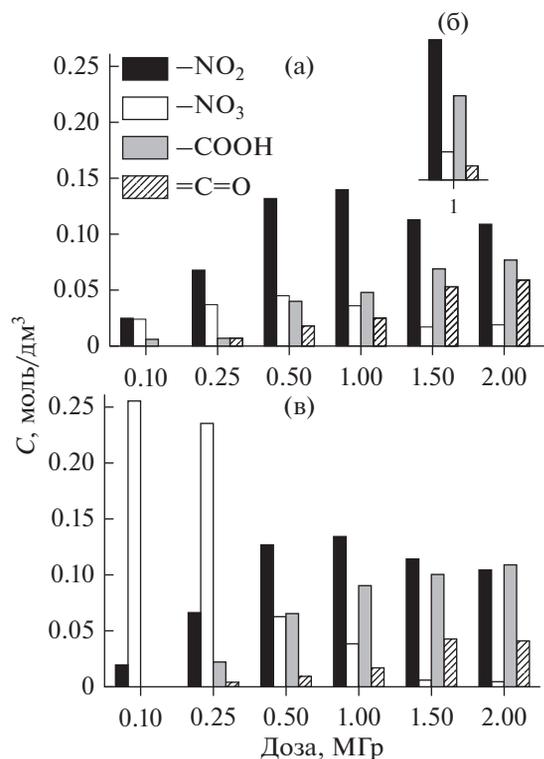


Рис. 1. Зависимость группового состава продуктов радиолитического разложения от дозы для свежих образцов при облучении электронным пучком (а) и γ -излучением (б), 1 МГр), а также состаренных (в) экстракционных растворов после облучения электронным пучком. Для γ -излучения дано относительное содержание фракций.

при радиолитическом разложении подкисленного раствора составляет около 29 и 54 мас. % соответственно. Следовательно, в присутствии HNO_3 радиолитическая деградация ТБФ ослабляется, а разложение Изопар

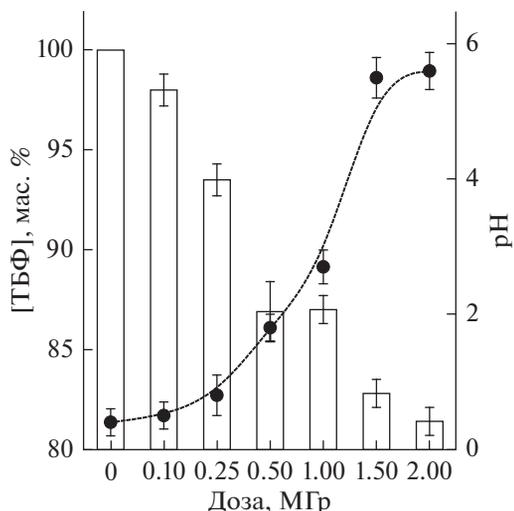


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы на pH и содержание ТБФ в состарившихся образцах.

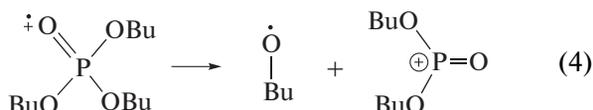
несколько усиливается. Это означает, что реакции $\cdot\text{NO}_2$ и $\cdot\text{O}-\text{NO}_2$ с алкильными радикалами, возникающими из Изопар, более конкурентоспособны, чем с радикалами из ТБФ. Таким образом, в присутствии HNO_3 , компоненты Изопар осуществляют защиту ТБФ от радиолитической деградации.

При старении и термостимулируемом гидролизе, содержание ТБФ изменяется сравнительно мало. Даже после 3 лет хранения, наблюдается почти пропорциональная зависимость концентрации ТБФ от дозы (рис. 2). Это указывает, что главным фактором деградации ТБФ является радиолитическая деградация. Благодаря высокой исходной концентрации ТБФ, образование его возбужденных молекул и катион-радикалов может происходить как по механизму прямого действия излучения,

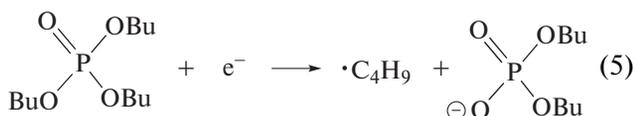
Таблица 2. Содержание продуктов в растворе 30% ТБФ в Изопар-М при дозе γ -облучения 1 МГр в зависимости от условий обработки, где $[\text{HNO}_3]_0$ – концентрация азотной кислоты при предварительном насыщении, t и $[\text{HNO}_3]_T$ – температура и концентрация азотной кислоты при пост-радиационном гидролизе

$[\text{HNO}_3]_0$, М	–		4		–		
t , °С	–	–	110	150	90	90	110
$[\text{HNO}_3]_T$, М	–	–	12	12	8	12	12
Продукт	С, мас. %						
P1	2.2	5.1	4.0	4.6	4.4	3.2	3.7
P2	0.05	0.23	0.17	0.22	0.14	0.03	0.15
P3	0	3.5	0.28	0.35	0.14	0.11	0.19
P6	0	7.8	1.54	1.14	0.75	0.5	0.71
P7	0	4.0	0.49	0.29	0.24	0.11	0.25
P8	0.12	4.1	0.35	0.1	0.1	0.17	0.12
P9	0.05	0.08	0.8	0.76	1.1	0.86	0.8
P10–P12	14.2	3.55	11.7	13.02	21.0	19.9	18.2

так и в результате переноса избыточной энергии и заряда от компонентов углеводородного разбавителя. В катион-радикале ТВФ положительный заряд и неспаренный электрон равномерно распределяются по трем атомам кислорода, соединяющим атомы фосфора и углерода, с небольшим участием связей С—С и атомов углерода в α-положении [7]. Это делает вероятным разрыв связи Р—О с элиминированием бутокси-радикала



Нейтрализация остаточного катиона ионом ОН⁻ приводит к образованию стабильного Р1. Распад возбужденных молекул ТВФ может приводить как к отщеплению бутил-, так и бутокси-радикалов. Образование анион-радикала происходит в результате захвата электрона молекулой ТВФ, однако роль этого процесса мала из-за преимущественного захвата электронов азотной кислотой. В анион-радикале отрицательный заряд локализован на кислороде, а радикальный центр на атоме фосфора. Происходит значительное ослабление связей Р—О и С—О, что облегчает удаление бутокси- или бутил-радикала, однако образование бутокси-радикала более вероятно [7]



Нейтрализация катион-радикалов и анион-радикалов ТВФ может служить важным источником Р1:

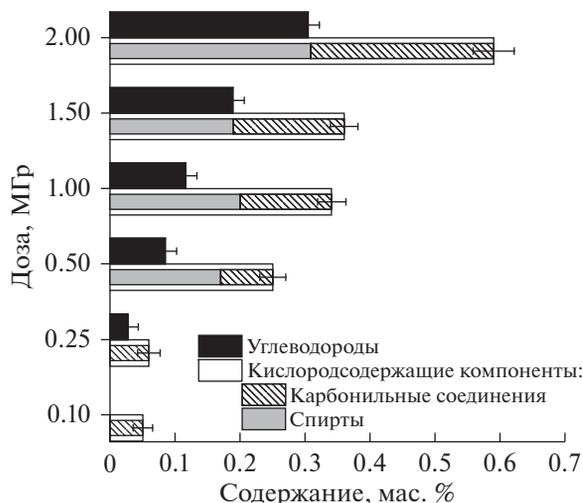
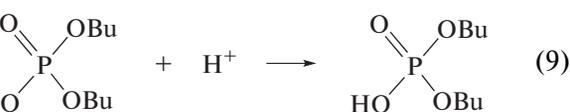
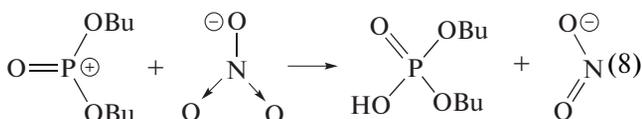
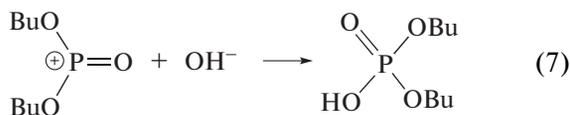
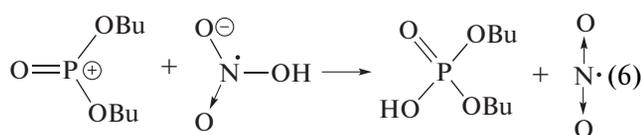
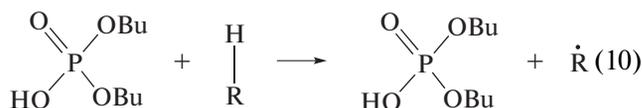


Рис. 3. Влияние дозы на содержание легких органических продуктов (легче октана) в состарившихся образцах.

Другой путь образования Р1 реализуется при взаимодействии алкокси-радикалов, получаемых при радиолитическом дебутилировании ТВФ, с углеводородными молекулами (R—H)



Бутокси радикал, образуемый, например, в реакции (4), подобно другим алкокси радикалам [10, 11], обладает способностью отрывать H атом от алкильных групп. Соответственно, бутокси радикал служит главным предшественником 1-бутанола, доминирующего среди легких продуктов радиолитического дебутилирования. Доля 1-бутанола среди совокупности легких спиртов составляет не менее 90 мас. %, а средний наблюдаемый выход, измеренный в состарившемся растворе — 0.015 ± 0.005 мкмоль/Дж. Хотя фракции карбонильных соединений, спиртов и углеводородов сопоставимы между собой (рис. 3), доля 1-бутанола от 3 до 16 раз выше, чем любого другого легкого продукта. Среди сравнительно легких алканов в облученных образцах доминирует н-октан. Очевидно, он представляет собой продукт димеризации бутильных радикалов, возникающих, в частности, в реакции (2). Н-октан и бутанол образуются только на стадии радиолитического дебутилирования, т.е. в радикальных процессах. В свою очередь, пост-радиационный гидролиз образует ксилитолы и этилбензол, количество которых монотонно увеличивается с повышением температуры в диапазоне 110–170°C. Соответственно, н-бутанол и н-октан могут служить индикаторами вклада радиолитического дебутилирования в образование легких органических продуктов.

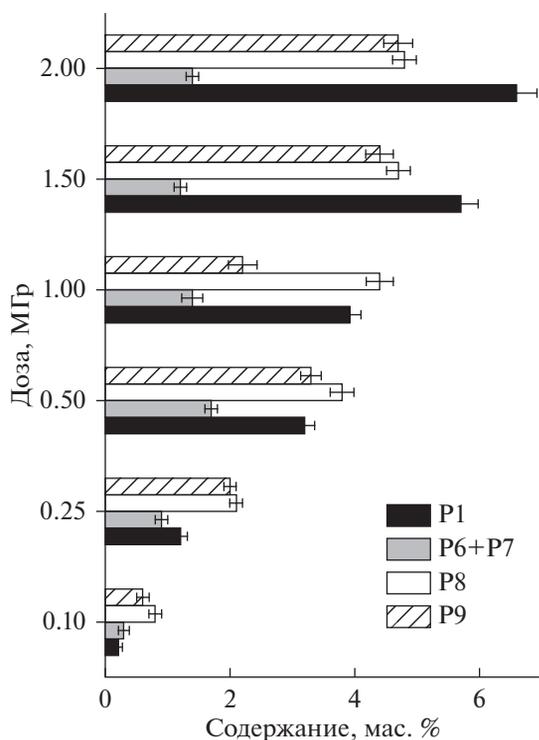


Рис. 4. Влияние поглощенной дозы на содержание фосфор-содержащих продуктов P1, P6–P9 в состарившихся образцах.

за, а ксилолы и этилбензол — вкладом термолитиза, в суммарное разложение исследованных растворов.

Наряду с радикалами $\cdot\text{H}$, в образовании алкильных радикалов могут участвовать другие легкие радикалы, в частности, $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{OH}$, а также алкокси радикалы. Образование $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{CH}_3$ неизбежно при радиолитизе алканов, входящих в состав Изопар-М [12]. В свою очередь, радикалы $\cdot\text{OH}$ могут возникать при прямом и косвенном действии излучения на растворенную воду или спирты. Н-отрыв возможен в различных положениях молекулы алкана или бутильной группы ТБФ [12, 13]. Например, при распаде возбужденных молекул ТБФ, отщепление вероятнее всего происходит в γ -положении относительно атома кислорода [14]. Разнообразие строения алкильных радикалов, соответственно, приводит к разнообразию продуктов их рекомбинации (табл. 1, рис. 5). Очевидно, радикальные продукты Н-отрыва от бутильных групп молекул дибутилфосфата, являющиеся предшественниками P3–P5, а радикал ($\cdot\text{TBP}$), сформированный Н-отрывом от ТБФ, — предшественником продуктов P6–P12. Выход радикалов $\cdot\text{NO}_2$ существенно выше, чем $\cdot\text{NO}_3$ и, поэтому, доля нитропроизводных выше, чем доля нитратов (рис. 2а). В свою очередь, из-за преобладания ТБФ над P1, доля P6 и P7 в продуктах нитрования от 4 до 7 раз выше, чем доля P3 и P4. Фракция продуктов P3–P5 в соста-

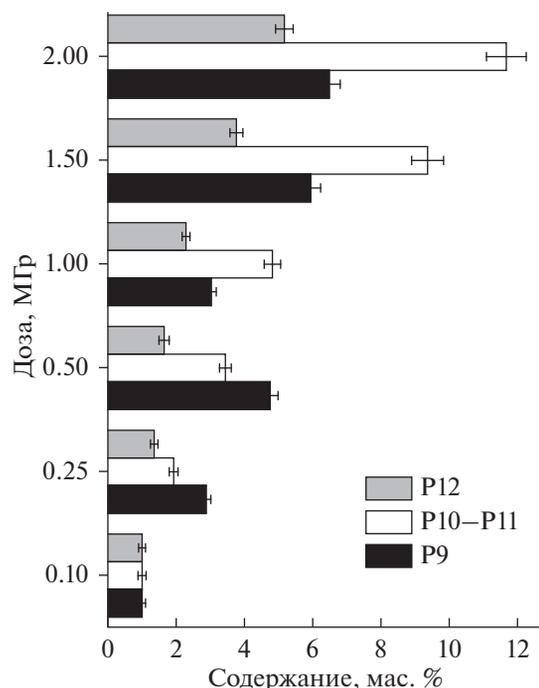
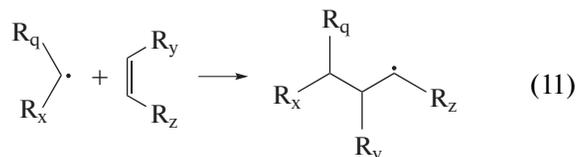


Рис. 5. Влияние дозы на содержание фосфорсодержащих продуктов P9–P12 в состарившихся образцах.

рившихся образцах относительно невелика — 0.2–0.4 масс. % для P3 + P4 и 0.2% для P5.

Продукт P9 (рис. 4 и 5), очевидно, образуется в результате димеризации $\cdot\text{TBP}$. Другие высокомолекулярные продукты формируются несколькими путями. В частности, радиолитиз Изопар-М служит источником непредельных углеводородов, которые участвуют в образовании P10–P12 (рис. 5). Присоединение короткого алкильного радикала к алкену дает более длинный алкильный радикал [8, 12], например



где длина радикалов (q, x, y и z) может быть различной, прежде всего, из-за разнообразия углеводородных компонентов в Изопар-М. Удлинение углеводородного скелета может также происходить в результате ион-молекулярного взаимодействия — присоединения первичного карбокатиона к молекуле алкена с последующей нейтрализацией удлиненного карбокатиона. Процесс образования P10–P12 может быть длительным из-за сравнительно низкой скорости укрупнения радикалов и затрудненной комбинации громоздких радикалов

друг с другом. Во фракции алкил-бутилфосфатов P10 и P11 (m/z 379–564) доминируют соединения, где добавленная алкильная группа содержит 14–15 атомов С. Среди димеров P12 (m/z 600–1000) преобладают соединения с молярной массой 740–780. Независимо от поглощенной дозы, общая доля тяжелых фосфорсодержащих продуктов P9–P12 в состаренных образцах составляет $31 \pm 4\%$ от суммы всех фосфорсодержащих продуктов.

Естественно, радиолитическая деградация азотной кислоты оказывает ключевое влияние на эффективность пост-радиационных гидролитических процессов. В частности, гидролиз вносит основной вклад в образование P5 и P8. При дозе 1 МГр и выше, когда рН раствора во много раз выше, чем в необлученном образце, гидролиз мало меняет соотношение между продуктами, достигнутое на стадии радиолитического. Однако при более низких дозах (рис. 1), а также при повышении температуры и добавлении кислоты на пост-радиационной стадии (табл. 2), гидролиз эффективен. Причем, высокотемпературный кислотный гидролиз при $>110^\circ\text{C}$ приводит к эффективному разложению радиолитических нитропроизводных и нитратов, в том числе, к частичной регенерации ТБФ. В облученных образцах без стадии последующего термолиза обнаруживается около 1–1.5 мас. % легколетучих продуктов, включая н-бутан, н-октан и н-бутанол. В свою очередь, при температурах выше 110°C , пост-радиационный термолиз приводит к росту выхода легколетучих продуктов – вплоть до 16–17 мас. % при 170°C . Важную роль в этом эффекте играют процессы деалкилирования компонентов облученного раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиолитическая деградация ТБФ в его подкисленных смесях с алканами складывается из множества процессов, в которых активное участие принимают все компоненты раствора. Определяющее значение играют реакции азотной кислоты первичными продуктами ионизации – электронами и катион-радикалами. Тем самым, снижается вероятность реакций этих первичных интермедиатов с ТБФ. Кроме того, радикалы $\cdot\text{NO}_2$ и $\cdot\text{O}-\text{NO}_2$ рекомбинируют с алкильными радикалами, образуемыми из Изопар-М, что также ослабляет воздействие на ТБФ. При этом реакции радикалов $\cdot\text{NO}_2$ и $\cdot\text{O}-\text{NO}_2$ с радикалами ТБФ приводят к образованию нестабильных нитро- и нитрокси- производных ТБФ, которые склонны к распаду при нагреве с частичной регенерацией ТБФ. В отсутствие кислоты, разбавитель более эффективно участвует в образовании продуктов радиолитической деградации ТБФ и, тем самым, не проявляет функций радиационной защиты. Однако совмест-

ное присутствие кислоты и разбавителя значительно уменьшает радиолитическую деградацию ТБФ, причем основной вклад в защитный эффект связан с присутствием кислоты.

Дебутилирование ТБФ с образованием кислых фосфатов P1 и P2 происходит как в результате радиолитического, так и в результате гидролитического. Причем по мере роста дозы, пост-радиационные гидролитические процессы приобретают малое значение по сравнению с радиолитическими процессами. Пост-радиационный нагрев образцов способствует гидролитическому образованию бутилфосфатов P1 и P2, в то время как образование N-содержащих продуктов и оксигенатов в основном определяется концентрацией кислоты. Более того, продукты радиолитической конверсии ТБФ более чувствительны к нагреву, чем исходный ТБФ. Образование дибутилового эфира, ксилолов и этилбензола может служить специфическим индикатором вклада термолиза в разложение раствора. Индикаторами относительного вклада радиолитического в подкисленных, так и в нейтральных растворах ТБФ, могут служить н-бутан, н-бутанол, н-октан и фосфорсодержащие продукты P9–P12.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру Коллективного Пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственной темы АААА-А18-118011190130-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pearson J., Nilsson M. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2014. Т. 32. С. 584. <https://doi.org/10.1080/07366299.2014.924305>
2. Aneheim E., Ekberg C., Fermvik A., Foreman M., Grüner B., Hájková Z., Kvičalová M. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2011. Т. 29. С. 157. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.539462>
3. Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A., Belova E. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2019. Т. 321. С. 439. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06593-8>
4. Peterman D., Mincher B., Riddle C., Tillotson R. // Office of Scientific and Technical Information (OSTI) (10.2172). 2010. <https://doi.org/10.2172/993164>
5. Belova E., Egorov G., Nazin E. // Radiochemistry. 2000. V. 42. P. 238.
6. Mincher B., Modolo G., Mezyk S. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2009. V. 27. P. 1. <https://doi.org/10.1080/07366290802544767>
7. Serenko Yu.V., Yudin N.V., Gritcenko R.T., Rodin A.V., Belova E.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem.

2021. V. 185. P. 109495.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109495>
8. Woods R., Pikaev A. // *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing*. Wiley, N.Y. 1994.
9. Ponomarev A.V., Bludenko A.V., Makarov I.E. // *Mendeleev Communications*. 2002. V. 12. P. 92.
<https://doi.org/10.1070/MC2002v012n03ABEH001583>
10. Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M. // *High Energy Chem*. 2019. V. 53. P. 314.
<https://doi.org/10.1134/S0018143919040106>
11. Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Chulkov V.N., Bludenko A.V. // *Radiat. Phys. Chem*. 2019. V. 165. P. 108405.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108405>
12. Metreveli A.K., Ponomarev A.V. // *High Energy Chem*. 2016. V. 50. P. 254.
<https://doi.org/10.1134/S0018143916040135>
13. Lesage D., Virelizier H., Jankowski C.K. // *Spectroscopy*. 1997. V. 13. P. 275.
<https://doi.org/10.1155/1997/565194>
14. Wang F., Horne G.P., Pernot P., Archirel P., Mostafavi M. // *J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 122. P. 7134.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03715>

УДК 537.525

КИНЕТИКА ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПЛАЗМЕ ТРИФТОРМЕТАНА© 2022 г. С. А. Пивоваренок^а, *, Д. Б. Мурин^а^аИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 07.09.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 02.11.2021 г.

Проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления кремния в ВЧ-плазме CHF_3 . Показано, что с увеличением как мощности, вкладываемой в разряд, так и мощности смещения на подложкодержателе, процесс травления протекает в кинетическом режиме. Сделано предположение, что источниками атомарного фтора являются радикалы CF_3 и фторуглеродная пленка, а доминирующим ионом является CF_3^+ .

Ключевые слова: плазма, травление, кремний, трифторметан

DOI: 10.31857/S0023119322020127

ВВЕДЕНИЕ

Процессы ионно-плазменной обработки в вакууме обеспечивают высокий уровень решения многих технологических задач в производстве изделий электронной техники (процессы травления и нанесения материалов, создания материалов с разнообразными электрофизическими характеристиками).

Для реализации процессов реактивного ионно-плазменного травления в технологии интегральной электроники используется большая номенклатура газов и газовых смесей. Первыми плазмообразующими средами для обработки неорганических материалов были фторсодержащие газы семейства фреонов $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$. Наиболее характерными представителями являются CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , которые обеспечивают приемлемые характеристики процессов травления кремния, диоксида кремния и нитрида кремния. Современная технология травления для оптимизации управления процессом и получения лучшей селективности для маскирования и защиты от травления слоев переходит на использование разрядов с более низким содержанием фтора.

В работах [1–3] было показано, что по селективности травления в системе SiO_2/Si трифторметан (CHF_3) существенно превосходит тетрафторметан (CF_4), что обуславливает высокий интерес к изучению физико-химических свойств плазменных систем на основе CHF_3 .

Также известно, что если основной плазмообразующий газ разбавлять вторым газом (инертным или химически активным), то это может поз-

волить получить дополнительные эффекты при травлении ряда материалов за счет изменения электрофизических параметров плазмы [4–6], т.е. приводить к увеличению или незначительному уменьшению скорости травления материала [7–9].

В данной работе для травления кремния в качестве плазмообразующего газа был использован трифторметан (фреон R-23, CHF_3). Фреон R-23 – бесцветный газ, без запаха, инертен в химическом отношении, поэтому не горит на воздухе, невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем, обладает нулевым потенциалом разрушения озонового слоя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ-разряда (13.56 МГц, 1.25 кВт) использовалась установка “Платран-100ХТ”. Она предназначена для плазмохимического травления полупроводниковых материалов, а также металлических пленок. Установка обеспечивает возможность обработки пластин диаметром до 100 мм, а также меньших размеров толщиной от 0.3 до 2 мм.

Откачка системы производилась механическим пластинчато-роторным (Leybold VCS, производительность 30 м³/ч) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/с) насосами. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся баратроном с верхним пределом измерения 0.1 Торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом

Таблица 1. Пороговые энергии диссоциации CHF_3 под действием электронного удара

№	Реакция	ϵ , эВ
1	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_3 + \text{H} + e$	4.5
2	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CHF}_2 + \text{F} + e$	6.9
3	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF} + \text{H} + 2\text{F} + e$	13.3
4	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF} + \text{F} + e$	4.8
5	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CF}_2 + \text{H} + e$	2.7
6	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{CF} + \text{H} + e$	3.3
7	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{C} + \text{H} + \text{F} + e$	8.9
8	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F} + e$	3.8
9	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF} + 2\text{F} + e$	9.2
10	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{CF} + \text{F} + e$	5.4
11	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{C} + 2\text{F} + e$	11
12	$\text{CF} + e \rightarrow \text{C} + \text{F} + e$	5.6
13	$\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$	5.9

200 $\text{см}^3/\text{мин}$. Фреон R-23 брали из баллона с маркой “чистый” (МРТУ 51–77–66), содержание основного газа не менее 99.985%.

В рамках данной работы варьирование внешних (задаваемых) параметров осуществлялось следующим образом: вкладываемая в разряд мощность (W_{RF}) изменялась в интервале от 550 до 950 Вт с шагом 100 Вт; давление газа (p) составляло 2.8 мТорр; расход плазмообразующего газа CHF_3 являлся величиной постоянной и составлял 40 $\text{см}^3/\text{мин}$. Время травления (τ) изменялось от 40 до 150 с. Величины мощностей смещения (W_{bias}) на подложкодержателе составляли 150 и 300 Вт.

Образцы кремния вырезались из кремниевой пластины марки КЭФ–4.5 (100), которые на выходе получались квадратной формы со стороной ~1 см (площадь образца ~1 см^2). До помещения в реактор поверхность образцов очищалась от масляных, пылевых и жировых загрязнений в толуоле и ацетоне.

Эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием плазмохимического реактора с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec–2048–2 и AvaSpec–3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. К торцевой части разрядника, содержащей кварцевое стекло, подводился световод. Он был закреплен на платформе, которая снабжена двумя микроинтентами, позволяющими осуществлять вертикальную и горизонтальную юстировку световода на область разряда. Регистрация излучения осуществлялась обратно освещенным детектором с

ССD матрицей (2048 элементов) с высокой чувствительностью в ультрафиолетовом (UV) диапазоне длин волн. Далее свет с детектора через оптоволоконный SMA коннектор поступал на спектрометр, а после на ЭВМ. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [10, 11].

Определение скоростей травления проводилось гравиметрическим методом: путем взвешивания образцов до и после обработки на аналитических весах WA-34 с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В технологии микро- и нанoeлектроники фреоны могут использоваться как среды для “сухого” плазмохимического травления ряда материалов, поскольку являются источниками химически активных частиц. Например, фреон R-23 при разложении образует химически активные радикалы (CF_3 , CF_2 , CF и т.д.) и свободные атомы (F, H) (табл. 1). Атомы фтора являются основными химически активными частицами, обеспечивающими взаимодействие плазмы фреона с обрабатываемой поверхностью.

Известно, что во фторуглеродной плазме возможен процесс полимеризации, в результате чего на поверхности обрабатываемого материала формируется полимерная пленка, которая способна остановить процесс травления материала. Параметр F/C характеризует отношение числа атомов фтора к числу атомов углерода в исходной молекуле, тем самым определяет соотношение концентраций F/ CF_x в газовой фазе и говорит о том, какой из процессов (травление или полимеризация) будет доминировать. Из табл. 1 видно, что соотношение F/ CF_x невелико, а также, учитывая, что в качестве основной частицы, которая будет образовывать полимерную структуру, следует рассматривать радикал CF_2 , можно ожидать высокую вероятность образования полимерной пленки на поверхности образца [12, 13].

На рис. 1 и 2 представлены кинетические зависимости скорости травления кремния и относительной интенсивности излучения SiF в плазме CHF_3 , характер изменения которых в пределах погрешности измерений является линейным (хотя на начальном этапе присутствовал небольшой индукционный период ~40 с), что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления. Данный факт может быть обусловлен следующим:

1) индукционный период, по нашему мнению, обусловлен деструкцией пассивирующей оксидной пленки с образованием летучих соединений вида SiF_4 за счет процессов химического взаимодействия пленки SiO_2 с радикалами CF_x (где $x = 1-3$) (табл. 1) и ионной бомбардировки поверхности образца (табл. 2):

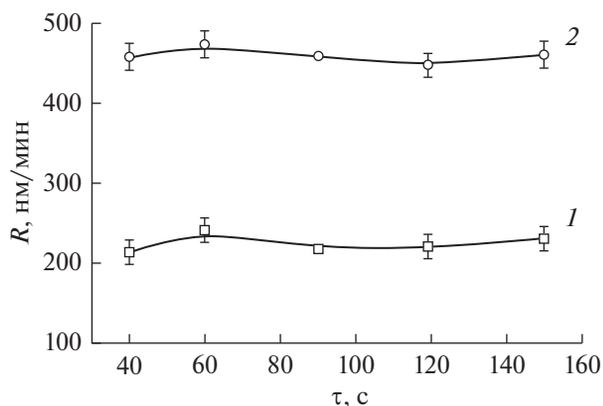


Рис. 1. Кинетические зависимости скорости травления кремния в ВЧ-плазме CHF_3 ($p = 2.8$ мТорр, $W_{\text{RF}} = 950$ Вт: 1 – $W_{\text{bias}} = 150$ Вт; 2 – $W_{\text{bias}} = 300$ Вт).

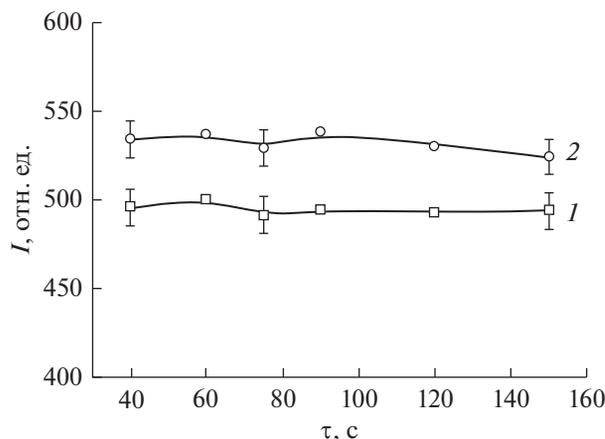
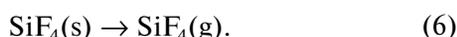
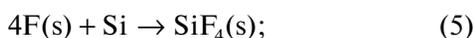
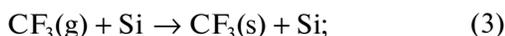
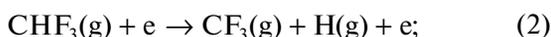


Рис. 2. Кинетические зависимости относительной интенсивности излучения SiF (336.3 нм) при травлении кремния в ВЧ-плазме CHF_3 ($p = 2.8$ мТорр, $W_{\text{RF}} = 950$ Вт: 1 – $W_{\text{bias}} = 150$ Вт; 2 – $W_{\text{bias}} = 300$ Вт).



2) после удаления оксидной пленки происходит химическое и физическое взаимодействие активных частиц плазмы с поверхностью кремния. Исходная молекула CHF_3 при диссоциации в плазме под действием электронного удара образует активные частицы, такие как CF_x (где $x = 1-3$) (табл. 1). Концентрация частиц CF_3 будет относительно высокой при различных мощностях источника плазмы, поскольку связь C–H слабее, чем связь C–F [12] (см. табл. 1 реакции (1) и (2)), поэтому атомы фтора на поверхность кремния будут поступать в виде фторуглеродных радикалов CF_3 (индекс g – газообразное состояние, s – адсорбированное состояние):



Параллельно с химическим взаимодействием будет происходить ионная бомбардировка поверхности образца. Согласно данным работы [12] и табл. 2 (реакции (1) и (11)) можно сделать предположение, что основными ионами в газовой фазе будут CF_3^+ . При мощностях смещения 150 и 300 Вт ионы приобретают достаточную энергию для удаления полимерной пленки/продуктов взаимодействия с поверхности, в результате чего процесс травления не прекращался, и убыль массы образца от времени обработки имела линейную зависимость. В работе [14] авторы делают вывод о том, что существует корреляция между скоростью травления подложки и толщиной фторуглерод-

ной пленки при изменении смещения на подложкодержателе. С увеличением смещения происходит рост как дефторирования пленки, так и скорости травления, что говорит о том, что фтор из фторуглеродной пленки используется для травления кремния.

На рис. 3 представлены зависимости скорости травления кремния от мощности, вкладываемой в разряд. Вид зависимостей носит линейный характер, так как скорость травления зависит как от мощности, вкладываемой в разряд (W_{RF}), так

Таблица 2. Пороговые энергии ионизации CHF_3 под действием электронного удара

№	Реакция	ε, эВ
1	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{H} + 2e$	13.8
2	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CHF}_2^+ + \text{F} + 2e$	16.8
3	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CHF}^+ + 2\text{F} + 2e$	19.8
4	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF}^+ + \text{H} + 2\text{F} + 2e$	21.4
5	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF}_2^+ + 2e$	3.8
6	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF}^+ + \text{F} + 2e$	14.3
7	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CF}^+ + \text{H} + \text{F} + 2e$	14.6
8	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{H} + 2e$	17.2
9	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{CHF}^+ + 2e$	9.6
10	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{CF}^+ + \text{H} + 2e$	10
11	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + 2e$	10
12	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F} + 2e$	17.1
13	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}^+ + 2\text{F} + 2e$	21.4

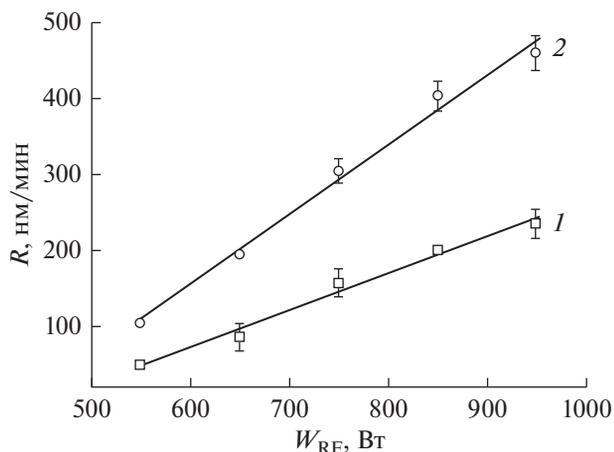


Рис. 3. Зависимости скорости травления кремния в плазме CHF_3 от мощности, вкладываемой в разряд ($p = 2.8$ мТорр, $\tau = 60$ с: 1 – $W_{\text{bias}} = 150$ Вт; 2 – $W_{\text{bias}} = 300$ Вт).

и от мощности смещения на подложкодержателе (W_{bias}). Первая определяет концентрацию активных частиц в плазме, а вторая генерирует кинетическую энергию активных частиц.

Концентрация активных частиц плазмы (CF_3 , F) увеличивается с увеличением мощности, вкладываемой в разряд, за счет диссоциации молекул плазмообразующего газа (например, процесс (2)), которые имеют малую вероятность адсорбции на поверхности материала, что приведет к увеличению скорости травления материала. Ионная бомбардировка частицами с большой кинетической энергией (CF_3^+) делает обрабатываемую поверхность более активной за счет разрыва связей поверхностных атомов (а также распыления фторуглеродной пленки) и, тем самым, увеличивает хемосорбцию активных частиц плазмы, ускоряя поверхностные реакции, участвующие в процессе травления, и, соответственно, увеличивает скорость травления (процессы (3)–(6)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование кинетики реактивно-ионного травления кремния в ВЧ-плазме CHF_3 . Сделано предположение, что основным источником атомарного фтора являются радикалы CF_3 и фторуглеродная пленка, а доминирующим ионом является CF_3^+ . В ходе экспериментального исследования было выявлено, что кинетические зависимости носят линейный характер, что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления кремния. На начальном этапе процесса травления наблюдался индукционный период, который связан, на

наш взгляд, с удалением естественного оксида на поверхности кремния посредством фторуглеродных радикалов и ионной бомбардировки. После удаления данного оксида при химическом и физическом взаимодействии активных частиц плазмы с кремнием на поверхности образовывались летучие соединения вида SiF_4 , что приводило к интенсивной газификации продуктов взаимодействия с обрабатываемой поверхностью.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeom G.Y., Kushner M.J. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 857.
2. Rosnagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D. (Eds.). Handbook of plasma processing technology. Noyes Publications, Park Ridge, 1990. 338 p.
3. Gaboriau F., Cartry G., Peignon M.-C., Cardinaud Ch. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20. P. 1514.
4. Pivovarenok S.A., Bakshina P.I. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 3. P. 233.
5. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренко С.А., Овцын А.А., Шабдаров С.С. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29.
6. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренко С.А., Годнев Е.М. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41.
7. Пивоваренко С.А., Королькова К.А. // Сборник тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции “Успехи химической физики”. М.: Издательство “Граница”, 2016. С. 124.
8. Пивоваренко С.А. // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231.
9. Пивоваренко С.А. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 279.
10. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. иностр. лит., 1949. 540 с.
11. Свентицкий А.Р., Стриганов Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 900 с.
12. Weichao Wang, Pil-Ryung Cha, Sang ho Lee, Gyoondong Kim, Moon J. Kim, Kyeongjae Cho // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 8767.
13. Anand J. Bariya, Hongqing Shan, Curtis W. Frank, Sidney A. Self and James P. McVittie // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. № 1. P. 1.
14. Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. № 1. P. 53.

УДК 537.528+544.653.1

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА СОВМЕЩЕНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

© 2022 г. С. В. Ким^{a, b, *}, М. И. Байкенов^a, А. А. Айнабаев^a, К. С. Ибишев^b,
М. Г. Мейрамов^c, В. П. Григорьева^d, Ф. Ма^e

^aКарагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, 100028 Республика Казахстан

^bХимико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, 100009 Республика Казахстан

^cИнститут органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, 100009 Республика Казахстан

^dАО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, 050010 Казахстан

^eСиньцзянский университет, Урумчи, 830000 СУАР, Китайская Народная Республика

*E-mail: vanquishV8@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Определены оптимальные условия получения ультрадисперсного порошка железа при совмещении процессов электролиза и высоковольтного разряда. Установлено, что максимальный выход по току $q = 97.88\%$ достигается при плотности тока $D = 10000 \text{ А/м}^2$; концентрации сульфата железа $C(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ г/л}$; продолжительности процесса $\tau = 60 \text{ мин}$; концентрации сульфата аммония $C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 40 \text{ г/л}$ и величины высоковольтного напряжения $U = 8000 \text{ В}$. Методами электронной микроскопии установлено, что полученный порошок железа содержит наноразмерные частицы, величина удельной поверхности которых, определенная с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, составила $31.5 \pm 0.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Анализ Мёссбауэровской спектроскопии показал наличие магнитоупорядоченных фаз: $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; фазы, близкой к гидроксиду $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетит) и возможное наличие смеси $\beta\text{-FeOOH}$ (акоганит) и $\gamma\text{-FeOOH}$ (лепидокрокит). Установлено, что конверсия фенантрена при гидрогенизации в течение 60 мин в присутствии полученного порошка железа выше, чем в присутствии промышленного железо-хромового катализатора СТК-1 и достигает 32.99%.

Ключевые слова: электролиз, высоковольтный разряд, ультрадисперсный порошок железа, гидрогенизация, фенантрен, конверсия

DOI: 10.31857/S0023119322030068

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический потенциал процесса протекания высоковольтного разряда в жидкости привлекает внимание исследователей уже много лет и перспективы его применения для получения наноразмерных материалов основаны на простоте, низких энергозатратах и возможности получения наноразмерных порошков не только индивидуальных веществ, но и различных соединений [1]. Возможность регулирования основных характеристик (размера и химического состава) получаемых продуктов достигается изменением параметров разряда (коронный, искровой, тлеющий и т.д.), полярности тока (прямой и обратной полярности), параметров тока (прямой и переменный), материалов электродов и состава электролита [1–3].

Обработка заготовок электрическими разрядами может вызвать протекание процессов закал-

ки и легирования в поверхностных слоях заготовки, что приводит к упрочнению поверхности и увеличение ее коррозионной стойкости [4]. Также воздействие электрического разряда на жидкость через воздушный слой может инициировать свободнорадикальные реакции с участием радикалов $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$, что может приводить к образованию перекиси водорода [5–7]. Накопление перекиси водорода в растворе может быть использовано для обеззараживания воды, при этом выход перекиси водорода зависит от материалов электродов и подаваемого на них напряжения, а также от проводимости воды и формы разряда [8].

Совмещение гидравлического эффекта Юткина с процессом электролиза представляет научно-практический интерес, поскольку импульсный электрический разряд в жидкости сопровождается рядом явлений, таких как образование плазмы, ультразвук, ионизирующее и электромагнитное

Таблица 1. Факторы и их уровни

Факторы	Уровни факторов				
	5000	7500	10000	12500	15000
Плотность тока D_K , А/м ²	5000	7500	10000	12500	15000
Концентрация FeSO ₄ ·7H ₂ O, г/л	40	50	60	70	80
Продолжительность процесса τ , мин	20	30	40	50	60
Концентрация (NH ₄) ₂ SO ₄ , г/л	25	30	35	40	45
Величина высоковольтного напряжения, U, В	8000	10000	12000	14000	16000

излучения, ударно-волновое воздействие и т.д. [9, 10]. Комплексное воздействие импульсного электрического разряда в жидкости может способствовать интенсификации электрохимических процессов, поскольку возникающие ультразвуковые колебания, могут вызвать депассивацию анода [11].

В настоящей работе приводятся результаты исследований по изучению влияния высоковольтного разряда на процесс электрохимического получения ультрадисперсного порошка железа. Также установлены каталитические свойства полученного порошка железа при гидрогенизации фенантрена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электрохимического синтеза ультрадисперсного порошка железа использовали водный электролит, содержащий сульфат железа FeSO₄·7H₂O, сульфат аммония (NH₄)₂SO₄. В качестве катода был выбран титановый электрод, а в качестве растворимого анода было использовано железо марки АРМКО (содержание железа 99.8–99.9%).

Реактор для синтеза был сконструирован, таким образом, чтобы при электрохимическом растворении железного анода прикатодная область подвергалась электроимпульсному воздействию искрового разряда высокого напряжения. Для осуществления данной схемы, в верхней части реактора были установлены катод из титана для синтеза порошка железа и два вольфрамовых анода. Вольфрамовые аноды в виде острия были направлены перпендикулярно к плоскости катода по одному с каждой стороны и предназначены для высоковольтного воздействия электрического разряда. Зазор между катодом и вольфрамовыми анодами был выставлен на уровне 3 мм. Для обеспечения протекания электроискрового разряда во время процесса электролиза катод был подключен к обоим источникам: постоянного напряжения и высоковольтного напряжения. Ранее данным методом был получен наноразмерный порошок никеля, схема установки и результаты полученных исследований представлены в работе [12].

Поскольку в данной работе для синтеза ультрадисперсных порошков железа использовались многокомпонентные электролиты, а процесс электролиза проводился при различных плотностях тока и сопровождался импульсным воздействием разрядов высокого напряжения различной величины, то для установления зависимостей выхода по току от различных факторов был использован вероятностно-детерминированный метод [13]. Данный метод позволяет определять факторы, оказывающие на влияние различные физико-химические процессы, в его основе лежит уравнение М.М. Протодяконова для описания статистических многофакторных зависимостей:

$$Y = Y_{\text{ср}}^{1-n} \prod_{i=1}^n Y_i,$$

где y_i – частная функция, i – номер частной функции, n – количество частных функций.

В качестве факторов были взяты: плотность тока (D , А/м²); концентрация сульфата железа (C (FeSO₄·7H₂O), г/л); продолжительность процесса (τ , мин); концентрация сульфата аммония (C ((NH₄)₂SO₄), г/л) и величина высоковольтного напряжения (U , кВ).

Факторы и их уровни (диапазон изменения значений), представлены в табл. 1.

Диапазоны уровней каждого фактора были установлены экспериментально. Концентрацию сульфата железа варьировали в интервале от 40–80 г/л, что является достаточным для поддержания концентрации ионов железа в электролите. Время синтеза в интервале 20–60 мин достаточно для образования необходимого количества порошка железа, концентрация сульфата аммония в диапазоне 25–45 г/л обеспечивает стабильность значений рН электролита. Минимальное значение высоковольтного разряда 8 кВ обусловлено тем, что меньше этой величины не происходит импульсного электроискрового пробоя, поскольку электролит содержит повышающую электропроводность, добавку сульфата аммония. Максимальное значение высоковольтного разряда обусловлено физиче-

скими возможностями источника. Морфология поверхности полученного порошка железа установлена с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN.

Рентгенофазовый анализ проведен с помощью дифрактометра ДРОН 4–07 с применением рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.179085$ нм (CoK α -излучение), режим съемки: скорость развертки 4 град/мин, рабочие параметры трубки: 30 кВ, 20 мА.

Идентификация полученных веществ проведена с помощью рентгенометрической картотеки ASTM.

Мёссбауэровская спектроскопия проведена с применением источника возбужденных ядер ^{57}Co в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом наименьших квадратов. Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно α -Fe. Температура снятия спектров – 293 К. Режим съемки “на просвет”.

Величина удельной поверхности полученного порошка железа определена на установке Sorbi MS с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, изотермы адсорбции азота получены при 77 К.

Для оценки влияния каталитических свойств различных наноматериалов на механизм гидрогенизации тяжелого сырья в качестве модельных объектов широко применяют антрацен и фенантрен, которые входят в состав сырой нефти, креозота и каменноугольной смолы [14].

Для установления каталитической активности синтезированный ультрадисперсный порошок железа использован в качестве катализатора при гидрогенизации фенантрена в автоклаве при давлении 5 МПа, температуре 400°C и времени проведения процесса 60 мин.

Химический состав исходного фенантрена, а также продуктов гидрогенизации, установлен с помощью газового хроматографа Agilent 7890 А с масс-селективным детектором Agilent 5975 С. Анализ проводили при следующих условиях: тип колонки – Rxi-5ms; длина колонки – 30 м; диаметр колонки – 0.25 мм; толщина адсорбента колонки – 0.25 $\mu\text{м}$; температура испарителя – 250°C; температура колонки – 60–300°C; скорость нагрева колонки – 8°C/мин; температура источника ионов – 230°C; температура квадрупольного конденсатора – 150°C; газ-носитель – гелий; давление газа в колонке – 2 psi; объем пробы – 0.2 мкл; режим ввода – с разделением потока (split); режим регистрации масс-спектров – сканирование (scan); библиотека – NIST 08; метод расчета состава фракций – относительно площади пиков (полуколичественный метод). Обработка результатов производилась автоматически при помощи программы GS-MSD Data Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения выходов по току (q_3 , %) порошка железа, полученные при различных значениях плотности тока (D , А/м 2); концентрации сульфата железа (C ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л); продолжительности процесса (τ , мин); концентрации сульфата аммония (C ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), г/л) и величины высоковольтного напряжения (U , кВ) приведены в табл. 2.

После группировки опытных данных по уровням факторов, получим частные зависимости выхода по току от каждого фактора:

$$\ln q_1 = 3.12 + 0.128 \ln D,$$

$$\ln q_2 = 5.214 - 0.2267 \ln C_{(\text{FeSO}_4)},$$

$$\ln q_3 = 4.109 + 0.0046\tau,$$

$$\ln q_4 = 3.726 + 0.0162C_{((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)},$$

$$\ln q_5 = 6.9025 - 0.2788 \ln U.$$

Обобщенное уравнение, согласно выбранной методике [13], будет иметь следующий вид:

$$\ln q = 5.9 + 0.12 \ln D - 0.227 \ln C_{(\text{FeSO}_4)} + 0.0046\tau + 0.016C_{((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} - 0.279 \ln U.$$

Существенный функциональный характер полученной математической модели подтверждается значением коэффициента корреляции $R = 0.8$.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что наибольший выход по току $q = 97.88\%$ достигается при плотности тока $D = 10000$ А/м 2 ; концентрации сульфата железа C ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) = 50 г/л; продолжительности процесса $\tau = 60$ мин; концентрации сульфата аммония C ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) = 40 г/л величины высоковольтного напряжения $U = 8000$ В.

На снимке сканирующей электронной микроскопии, представленном на рис. 1, видно, что полученный порошок железа представляет собой агрегаты, состоящие из частиц нанометрового уровня.

Из дифрактограммы на рис. 2 видно, что полученный порошок железа представляет смесь α -Fe (рефлексы: 2.02; 1.43; 1.17 Å) и FeO(OH) (4.98; 4.19; 3.40; 2.69; 2.58; 2.45; 2.26; 2.18; 1.92; 1.80; 1.72; 1.60; 1.56; 1.51; 1.47; 1.45; 1.36; 1.31 Å).

По результатам Мёссбауэровской спектроскопии, представленной на рис. 3, было установлено, что в полученном порошке железа содержатся магнитоупорядоченные фазы: α -Fe; γ -Fe $_2$ O $_3$; фаза, близкая к гидроксиду α -FeOOH (гетит), возможно, замещенный.

Парамагнитные фазы: возможно, смесь гидроксидов железа β -FeOOH (акоганит) и γ -FeOOH (лепидокрокит) и (или) мелкодисперсных (менее 8 нм) частиц вышеперечисленных магнитоупорядоченных фаз, которые при таком размере частиц

Таблица 2. Значения выходов по току (q_3 , %) порошка железа, полученные при различных значениях выбранных факторов

№ опыта	D , А/м ²	C (FeSO ₄), г/л	τ , мин	$C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, г/л	U , кВ	q_3 , %
1	5000	40	20	25	8000	66.72
2	5000	60	40	35	12000	57.88
3	5000	50	30	30	10000	71.01
4	5000	80	60	45	16000	81.01
5	5000	70	50	40	14000	66.11
6	10000	40	40	30	16000	79.48
7	10000	60	30	45	14000	78.85
8	10000	50	60	40	8000	97.88
9	10000	80	50	25	12000	75.33
10	10000	70	20	35	10000	66.18
11	7500	40	30	40	12000	73.84
12	7500	60	60	25	10000	76.07
13	7500	50	50	35	16000	67.51
14	7500	80	20	30	14000	43.78
15	7500	70	40	45	8000	91.98
16	15000	40	60	35	14000	97.72
17	15000	60	50	30	8000	77.43
18	15000	50	20	45	12000	92.31
19	15000	80	40	40	10000	85.7
20	15000	70	30	25	16000	54.68
21	12500	40	50	45	10000	93.38
22	12500	60	20	40	16000	75.84
23	12500	50	40	25	14000	52.01
24	12500	80	30	35	8000	78.78
25	12500	70	60	30	12000	61.65

не показывают зеемановского сверхтонкого расщепления.

Удельная поверхность полученного порошка железа, определенная с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, составила 31.5 ± 0.3 м²/г.

Анализ, проведенный с помощью газового хроматографа, показал, что в составе исходного фенантрена содержались: флуорен – 3.67% и дибензотиофен – 2.08%.

Состав продуктов, полученных в результате каталитической гидрогенизации фенантрена в присутствии полученного порошка железа при давлении 5 МПа, температуре 400°C и времени проведения процесса 60 мин приведены в табл. 3, хроматограмма представлена на рис. 4.

На рис. 4 нумерация пиков приведена в соответствии с порядковым номером соединения в Табл. 3.

Для сравнения каталитической активности полученного ультрадисперсного порошка железа с известным промышленным катализатором была проведена гидрогенизация фенантрена в присутствии промышленного железно-хромового катализатора СТК-1 (Fe₂O₃ – 83.0%, Cr₂O₃ – 7.5%, CuO – 2.0%) при тех же условиях.

Состав продуктов, полученных в результате гидрогенизации фенантрена в присутствии промышленного железно-хромового катализатора СТК-1 представлен в табл. 3, хроматограмма приведена на рис. 5. На рис. 5 нумерация пиков приведена в соответствии с порядковым номером соединения в табл. 3.

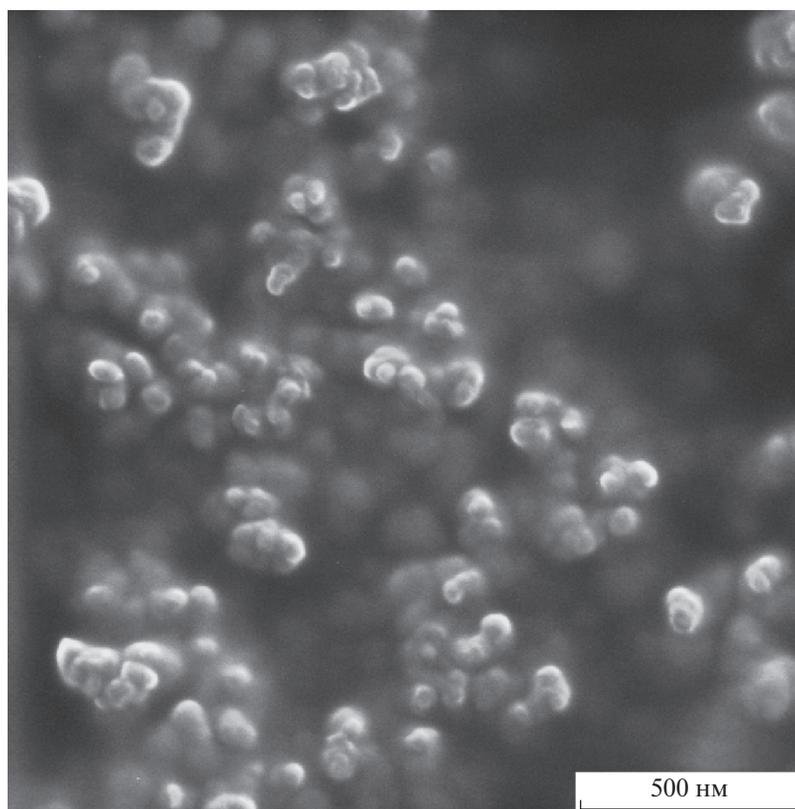


Рис. 1. Снимок сканирующей электронной микроскопии полученного порошка железа.

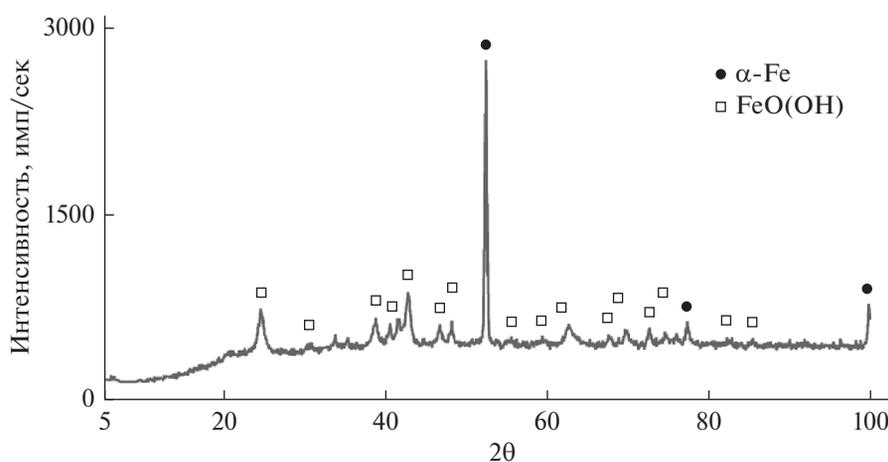


Рис. 2. Дифрактограмма порошка железа.

Из результатов, представленных в табл. 3 видно, что каталитические свойства полученного ультрадисперсного порошка железа выше промышленного железо-хромового катализатора. Конверсия фенантрена при каталитической гидрогенизации в течение 60 мин в присутствии полученного порошка железа составила 32.99%, при этом на долю гидропроизводных приходится 30.46%. Для промышленного железо-хромового катализатора

СТК-1 конверсия фенантрена при тех же условиях составила 22.39%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что совмещение высоковольтного разряда и электролиза на постоянном токе является эффективным методом получения ультрадисперсных

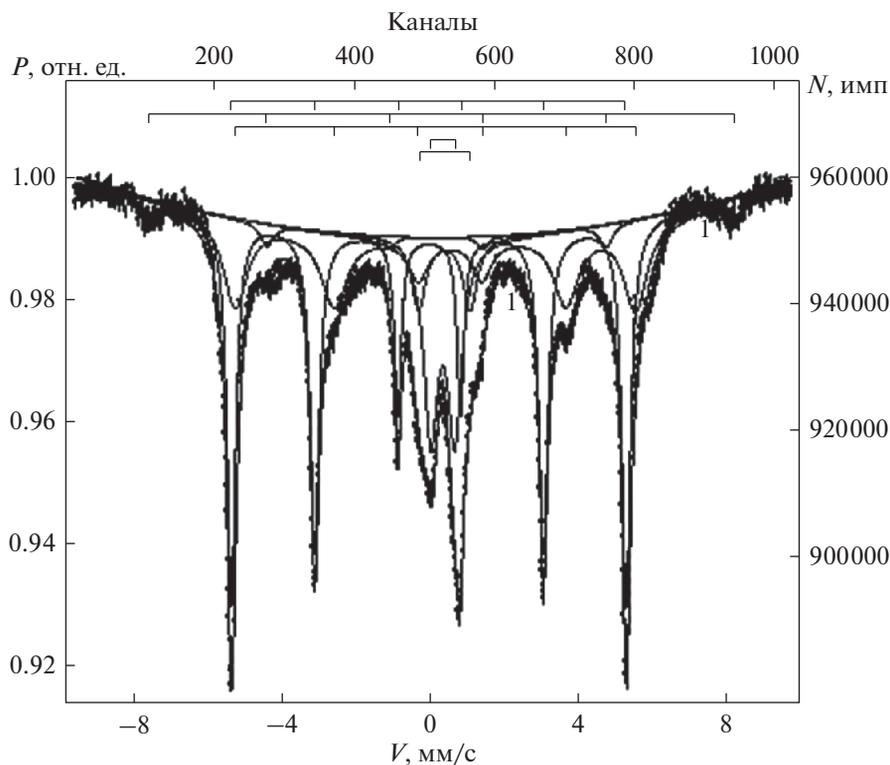


Рис. 3. Мёсбауэровский спектр порошка железа.

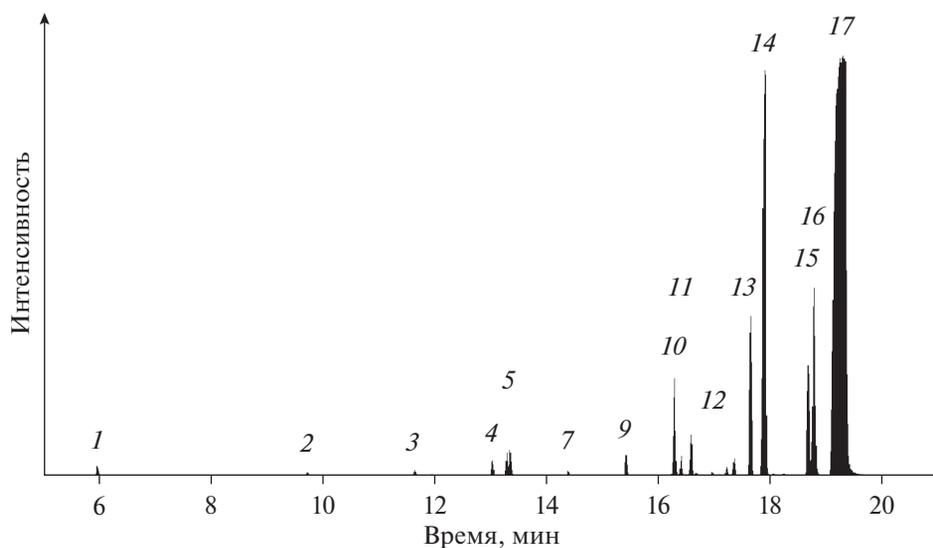


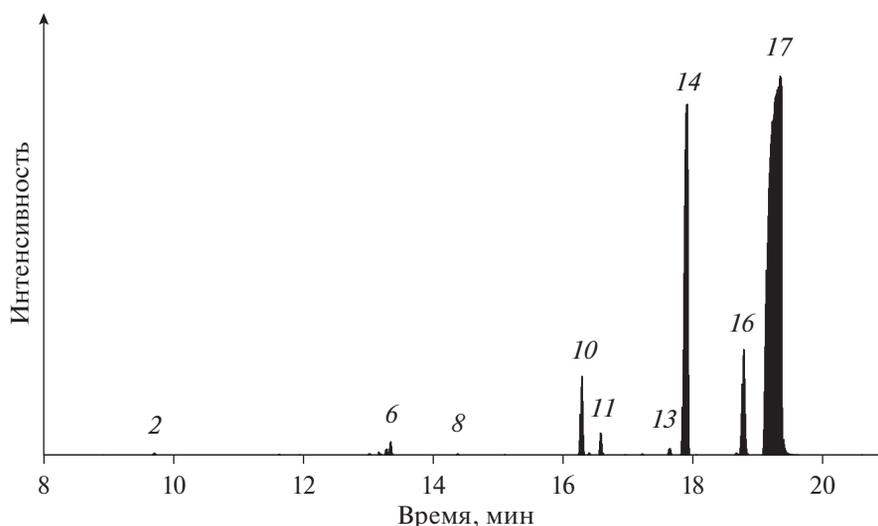
Рис. 4. Хроматограмма продуктов гидрогенизации фенантрена в присутствии полученного порошка железа.

порошков железа, обладающих высокой каталитической активностью. Эффективность метода подтверждается не только высокими значениями выходов по току, но и относительной простотой конструкции установки, позволяющей во время электрохимического восстановления порошка же-

леза воздействовать на катод импульсными электрическими разрядами высокого напряжения. При этом данный процесс проводится при обычных условиях и для образования ультрадисперсного порошка железа достаточно напряжения импульсных электрических разрядов в 8 кВ. Высокая каталити-

Таблица 3. Состав продуктов гидрогенизации фенантрена в присутствии полученного порошка железа и промышленного железо-хромового катализатора СТК-1

Порядковый номер	Соединение	Порошок Fe	СТК-1
		Выход, %	
1	Фенол	0.36	–
2	Нафталин	0.13	0.09
3	1-метилнафталин	0.18	–
4	2-этилнафталин	0.45	–
5	1-этилнафталин	1.38	–
6	2-этилнафталин	–	0.69
7	2-этилдифенил	0.16	–
8	4-этилдифенил	–	0.07
9	2-метилдифенилметан	0.56	–
10	Флуорен	3.2	2.84
11	9-метилфлуорен	1.02	0.78
12	Бензол, 1,1'-этилиденбис	0.84	–
13	9,10-дигидроантрацен	4.39	0.25
14	9,10-дигидрофенантрен	16.83	18.61
15	1,2,3,4-тетрагидроантрацен	3.27	–
16	1,2,3,4-тетрагидрофенантрен	5.97	4.81
17	Фенантрен	61.26	71.86

**Рис. 5.** Хроматограмма продуктов гидрогенизации фенантрена в присутствии промышленного железо-хромового катализатора СТК-1.

ческая активность полученного порошка железа характеризуется тем, что в составе продуктов гидрогенизации фенантрена при использовании синтезированного порошка железа в качестве катализатора содержание гидропроизводных выше примерно на 10%, чем при использовании промышленного железо-хромового катализатора СТК-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. // Журн. прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75. № 1. С. 111.
2. Saito G., Akiyama T. // J. Nanomaterials. 2015. V. 2015. Article ID 123696.
3. Horikoshi S., Serpone N. // RSC Advances. 2017. Iss. 75. P. 47196.

4. *Krastev D., Yordanov B.* // Micro and Nanosystems. 2014. V. 6. Iss. 1. P. 21.
5. *Аристова Н.А., Пискарев И.М., Ивановский А.В., Селемир В.Д., Спиоров Г.М., Шлепкин С.И.* // Журн. физической химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1326.
6. *Шутов Д.А., Батова Н.А., Рыбкин В.В.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 68.
7. *Пискарев И.М.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 223.
8. *Сон Э.Е., Суворов И.Ф., Какуров С.В., Гайсин Ал.Ф., Самитова Г.Т., Соловьева Т.Л., Юдин А.С., Рахлецова Т.В.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 4. С. 512.
9. *Юткин Л.А.* Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.
10. Пробой жидкостей при импульсном напряжении / Под ред. проф., д. т. н. В.Я. Ушакова. Томск: НТЛ, 2005. 488 с.
11. *Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д.* Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с.
12. *Ибишев К.С., Малышев В.П., Ким С.В., Сарсембаев Б.Ш., Егоров Н.Б.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 234.
13. *Малышев В.П.* Вероятностно-детерминированное отображение. Караганда: Гылым, 1994. 376 с.
14. *Wang K., Guan J., He D., Zhang Q.* // Advanced Materials Research 2012. V. 512–515. P. 2200.L

УДК 621.382+537.525

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ НАФТАЛИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

© 2022 г. А. А. Гушин^а, *, В. И. Гриневиц^а, Т. В. Извекова^а, Е. Ю. Квиткова^а,
О. Ю. Сулаева^а, Е. М. Бабурина^а, В. В. Рыбкин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: guschin79@gmail.com

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 29.10.2021 г.

Принята к публикации 02.11.2021 г.

Исследован процесс разложения одного из полициклических ароматических углеводородов (нафталина, НАФ) в его водном растворе под действием диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в кислороде. Диапазон концентраций НАФ составлял 3.4–192.5 мкмоль/л, среднеквадратичных значений напряжений и токов (6–13) кВ и (0.1–0.8) мА. Расход кислорода составлял 3 см³/с. Объемный расход раствора варьировался в пределах 0.15–0.5 мл/с. Показано, что кинетика разложения формально подчинялась 1-му кинетическому порядку с константой скорости (2–3) с⁻¹ при энергетической эффективности 0.005–0.15 разложившихся молекул на 100 эВ вложенной энергии. Достигнутая степень разложения составляла 99%. Установлено, что основными продуктами разложения являются молекулы диоксида углерода (85% от общего содержания углерода) и альдегиды.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряда, деструкция нафталина, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119322020048

Одними из приоритетных загрязнителей окружающей среды являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1, 2]. Каналом попадания ПАУ в объекты окружающей среды могут быть как естественные, так и антропогенные источники [1, 3, 4]. Нафталин, как и другие ПАУ, содержится в воде в относительно небольших количествах, и традиционные методы очистки воды (адсорбция, флотация, коагуляция) практически неэффективны в отношении этой группы загрязняющих веществ, что приводит к их накоплению в различных компонентах окружающей среды, включая водные экосистемы. ПАУ очень опасны из-за их высокой токсичности для организмов всех уровней организации, и их способности накапливаться в водных организмах и передаваться по трофическим цепям. Поэтому актуальной задачей является поиск эффективного метода очистки воды от таких органических соединений.

Одним из перспективных деструктивных методов является метод, основанный на воздействии газовых разрядов на водные растворы. Исследования возможностей этого метода опубликованы во множестве работ, включая обзорные [5–10].

Однако публикаций, связанных с изучением процессов деструкции ПАУ, даже таких простых, как нафталин, практически нет. Например, в работе [11] изучалось разложение нафталина под действием ДБР на воздухе, а также в сухом и увлажненном азоте. Было обнаружено, что эффективность разложения нафталина в сухом азоте выше, чем в увлажненном. В работе [8] представлены результаты сравнения нескольких методов (фотокатализ, озонирование совместно с реактивом Фентона) для очистки воды, содержащей примеси толуола, ксилола, нафталина, фенола, уксусной и малоновой кислот, а также морскую воду. Однако в этих работах отсутствуют оценки кинетических параметров процессов, энергозатрат и полноты процессов деструкции. Поэтому целью данной работы было изучение кинетики разложения нафталина и кинетики образования основных продуктов разложения под действием ДБР в кислороде при различных параметрах разряда и начальных концентрациях. Эти данные позволили получить эффективные константы скорости и определить энергетические параметры процесса разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Объектом исследования служили водные растворы НАФ чистотой 99.0% с концентрацией от 3.4 до 192.5 мкмоль/л. Обработку водных растворов НАФ проводили на установке ДБР с реактором коаксиального типа, схема которого приведена в [9]. Цилиндрический реактор из пирексового стекла имел внутренний диаметр 22 мм. Стенка реактора служила диэлектрическим барьером разряда. Внешний электрод длиной 12 см помещался на поверхность реактора. Внутренний электрод из алюминиевого сплава диаметром 8 мм был покрыт тканью из гидрофильного стекловолокна толщиной около 1 мм. Раствор НАФ протекал через ткань в пленочном режиме. Объемный расход раствора варьировался в пределах 0.15–0.5 мл/с. Навстречу потоку раствора подавали поток кислорода (чистота 99.8%) с объемным расходом 3 см³/с. Расход раствора регулировали перистальтическим насосом и определяли время пребывания раствора (τ_R), которое рассчитывалось как

$$\tau_R = \frac{\pi D h L}{Q}, \quad (1)$$

где D – диаметр стекловолоконного покрытия, см; h – толщина пленки раствора, см; L – длина зоны разряда, см; Q – объемный расход раствора, мл/с.

Толщина пленки жидкости рассчитывалась по уравнению для гладкого ламинарного течения из соотношения [12]:

$$h = \left(\frac{3\nu Q}{g\pi D} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где ν – кинематическая вязкость, м²/с; g – ускорение свободного падения, м/с².

Разряд зажигался от источника питания с частотой 50 Гц. Осциллограммы тока и напряжения измерялись цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Тайвань). Диапазон среднеквадратичных напряжений составлял от 6 до 13 кВ. При этих напряжениях среднеквадратичный ток разряда изменялся от 0.1 до 0.8 мА. Вводимая в разряд мощность рассчитывалась путем интегрирования произведения волновых форм тока и напряжения за период.

Содержание НАФ измеряли на газовом хроматографе Хроматек-5000 (Хроматек, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. НАФ также анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном анализаторе Флуорат-02 М (Россия) в качестве флуориметрического детектора с колонкой “Supelcosil® LC PAH” с обращенно-фазовым сорбентом “Khromasil C18”.

Общую концентрацию карбоновых кислот определяли абсорбционным методом. Для этого к

обработанному раствору добавляли метаванадат аммония и измеряли поглощение полученного соединения при длине волны 400 нм [13]. Для измерений использовался спектрофотометр Hitachi U-2001.

Суммарную концентрацию альдегидов определяли флуоресцентным методом (спектрофлуориметр Флуорат-02, Россия). Для получения флуоресцентного вещества использовали реакцию альдегидов с 1,3-циклогексадионом в присутствии ионов аммония [14]. При анализе длина волны возбуждающего света составляла 395 нм, а длина волны для регистрации составляла 465 нм. Максимальная погрешность определения кислот составляла ~10%, альдегидов ~20%.

Концентрацию озона измеряли по поглощению на длине волны 253.7 нм на выходе из реактора, где находилась кварцевая ячейка. Использовали монохроматор AvaSpec-2048FT-2 (Avantes BV, Netherlands). Источником излучения служила ртутная лампа низкого давления. Концентрация рассчитывалась с использованием сечения фотопоглощения, равного 1.418×10^{-18} см² [15].

Содержание CO₂ в газовой фазе на выходе из реактора измеряли методом газовой хроматографии (хроматограф Хроматек-5000, Хроматек, Россия) с метанатором и пламенно-ионизационным детектором. Калибровку хроматографической системы проводили с использованием CO₂ хроматографической чистоты.

Эффективность разложения НАФ (α) и селективность по CO₂ (η) определялись как

$$\alpha(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\eta_{CO_2}(\%) = \frac{C_{CO_2}}{10(C_{in} - C_{out})} \times 100\%, \quad (4)$$

где C_{in} и C_{out} – концентрации НАФ на входе и выходе из реактора соответственно, а C_{CO_2} – концентрация диоксида углерода на выходе из реактора.

Индекс химического потребления кислорода (ХПК) определяли фотометрическим методом, основанным на обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при температуре 150°C в присутствии катализатора окисления – сульфата серебра и добавлении сульфата ртути (II). Погрешность метода составляет $\pm 15\%$.

Энергоэффективность разложения (количество разложившихся молекул на 100 эВ затраченной энергии) оценивалась как

$$\theta = \frac{Q C_{in} \times 0.63 N_{Av} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 100}{P}, \quad (5)$$

где Q – расход раствора (л/с), необходимый для требуемой степени удаления загрязняющих ве-

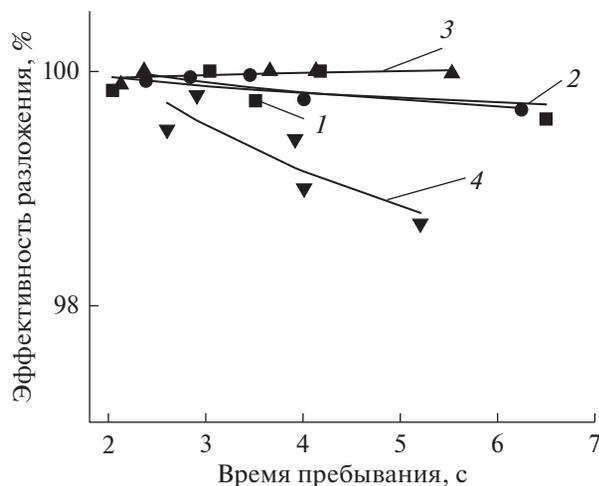


Рис. 1. Эффективность разложения как функция времени пребывания раствора в реакторе. 1–4 – исходные концентрации 3, 4, 9.2, 14.2, 192.5 мкмоль/л соответственно. Вложенная мощность $W = 0.4$ Вт/см³, расход кислорода 3 см³/с.

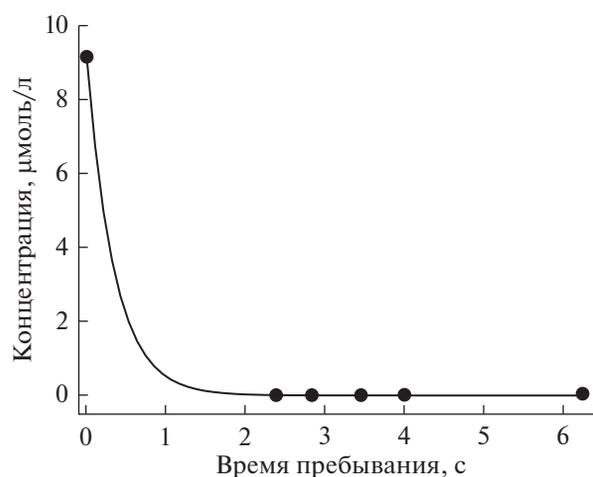


Рис. 2. Зависимость концентрации от времени пребывания раствора в реакторе. Вложенная мощность $W = 0.4$ Вт/см³, расход кислорода 3 см³/с. Линия – расчет по уравнению (6) ($R^2 > 0.99$).

шесть, N_{Av} – число Авогадро, 1.6×10^{-19} – заряд электрона (Кл), P – мощность, подводимая к разряду, (Вт), C_{in} – концентрация вещества на входе в реактор (моль/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во всем рассмотренном диапазоне начальных концентраций НАФ в воде степень его разложения в ДБР была высокой (до 99.99%). Степень разложения слабо зависела от исходной концентрации загрязняющего вещества (рис. 1). В связи с тем, что НАФ летуч, были проведены эксперименты по определению его выхода в газовую фазу. Оказалось, что выход НАФ составлял не более 1% от его исходного содержания в растворе.

Кинетика разложения НАФ хорошо описывалась уравнением 1-го кинетического порядка по концентрации НАФ (коэффициент детерминации больше 0.99, рис. 2):

$$C_{out} = C_{in} \exp(-K_{eff} \tau_R), \quad (6)$$

где K_{eff} – эффективная константа скорости разложения.

Экспериментально найденные величины K_{eff} , скорости разложения и энергоэффективность приведены в табл. 1. Скорость разложения W_d рассчитывалась при времени пребывания $\tau_R \rightarrow 0$, т.е.

$$W_d = K_{eff} C_{in}. \quad (7)$$

Представляет интерес сравнить результаты, полученные для НАФ, с данными для других органических соединений (загрязнителей). Но при сравнении возникают следующие проблемы. Для разрядов низкого давления разработана теория поддубия, определяющая параметры разряда, фиксация которых обеспечивает одинаковость свойств разряда [16]. Для разрядов атмосферного давления такой теории не существует. Наиболее распространены энергетические параметры. Так, в [17] для сравнения предлагается использовать параметр $G_{50} = m_{50}/(Pt)$, P – мощность, подводимая к разряду, t – длительность разряда, в течение которой масса исходного вещества уменьшается на 50% (m_{50}). Но этот параметр не слишком адекватен по следующим причинам, которые известны

Таблица 1. Скорости, эффективные константы скорости и энергоэффективность процесса разложения нафталина. Условия такие же, как на рис. 1

Начальная концентрация, мкмоль/л	Эффективная константа скорости, с ⁻¹	Скорость разложения, мкмоль × л ⁻¹ × с ⁻¹	Энергоэффективность, молекул/100 эВ
3.4	3.12 ± 0.60	0.21	0.0053
9.2	2.89 ± 0.81	0.45	0.014
14.2	3.28 ± 0.11	0.56	0.025
192.5	1.94 ± 0.44	15.48	0.15

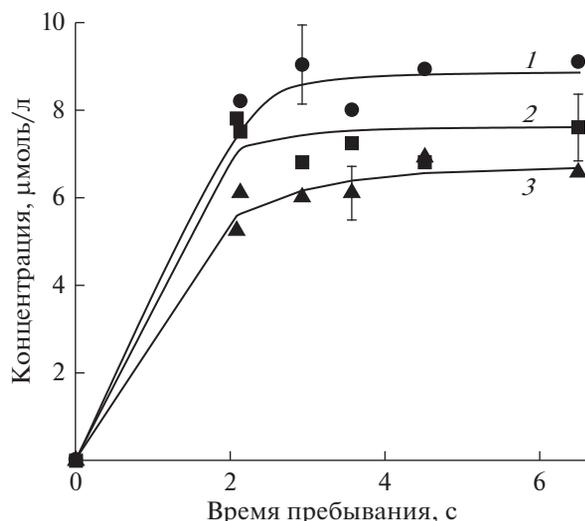


Рис. 3. Общая концентрация альдегидов как функция времени пребывания. 1, 2, 3 — начальная концентрация НАФ составляет 9.2, 29.9, 42.6 мкмоль/л соответственно. Подводимая мощность $W = 0.4$ Вт/см³, расход кислорода 3 см³/с.

из эксперимента. При одной и той же концентрации скорости разложения нелинейно зависят от мощности. При той же мощности скорости разложения нелинейно возрастают с увеличением концентрации. При фиксированной начальной концентрации и мощности скорости зависят от объема обрабатываемого раствора. Уменьшение объема приводит к увеличению скорости [18]. По этой причине значения G_{50} , приведенные в [17], даже для одного вещества и одного типа разряда различаются на порядки. Следовательно, по энергетическим критериям можно сравнивать стойкость различных веществ к действию разряда, если соответствующие результаты были получены в одном и том же реакторе при одинаковой начальной концентрации и мощности разряда. Вышеперечисленные обстоятельства привели к выбору работ, результаты которых были использованы для сравнения. Так, константы скорости разложения водных растворов 2,4-дихлорфенола, измеренные в кислородном ДБР, составили около 2.0 с⁻¹ [19]. Константы скорости разложения четыреххлористого углерода в водных растворах такого разряда были порядка 4 с⁻¹ [20]. В то же время константы скорости разложения фенола в водных растворах намного ниже и лежат в пределах 10^{-2} – 10^{-3} с⁻¹ для разных типов разряда, включая ДБР [18]. Таким образом, НАФ по стойкости к действию разряда близок к стойкости хлорпроизводных фенола, четыреххлористого углерода и гораздо менее устойчив, чем фенол. Из-за близости констант скорости процесса разложения энергетическая эффективность также близка, за исключением фенола. Так, для 2,4-

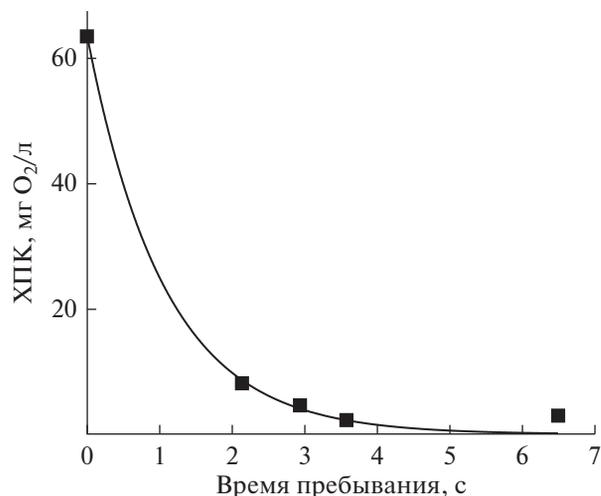


Рис. 4. ХПК как функция времени пребывания. Начальная концентрация 26 мкмоль/л. Подводимая мощность 0.4 Вт/см³, расход кислорода 3 см³/с.

дихлорфенола энергоэффективность составляет 0.05–0.17 молекул/100 эВ, а для четыреххлористого углерода 0.14–1.34 молекулы/100 эВ в ДБР в рассматриваемом диапазоне концентраций [19, 20].

Слабая зависимость констант скорости разложения от начальной концентрации и практически линейное увеличение скорости разложения с увеличением концентрации нафталина свидетельствует о том, что НАФ не влияет на концентрацию активных частиц в растворе и свойства разряда. То есть реакции активных частиц с НАФ не являются лимитирующей стадией для образования активных частиц. По этой причине энергоэффективность увеличивается с увеличением концентрации.

В результате воздействия разряда на его выходе регистрировались альдегиды в жидкой фазе (рис. 3), а также СО₂ в газовой фазе. Карбоновые кислоты в обработанных растворах не обнаруживались. Основная часть углерода (около 85%), присутствующего в системе, представлена молекулами СО₂. Доля углерода в жидкой фазе составляет всего ~1.0% от исходного содержания углерода в системе. Степень минерализации НАФ в растворе составляет не менее 60%, в зависимости от условий опыта.

Уровень общего содержания органических соединений до и после обработки оценивался значением показателя “химическое потребление кислорода” (ХПК), который выражается в количестве кислорода, необходимом для окислительных процессов органических веществ, присутствующих в воде. Этот показатель характеризует полноту минерализации органических соединений. На рис. 4 показана зависимость ХПК от времени пребывания. Увеличение времени пребывания раствора

приводит к резкому снижению содержания органических соединений в растворе, что согласуется с высоким содержанием молекул CO_2 в газовой фазе. При максимальных изученных временах контакта значение ХПК в образцах обработанного раствора снижается в 27 раз, а значение минерализации составляет максимум 96%, что свидетельствует о полноте разложения растворенного НАФ.

К настоящему времени существует общее мнение (см., например, обзоры [10, 21]), что основными активными частицами, приводящими к окислительной деструкции органических соединений, являются радикалы ОН, атомы кислорода и, в меньшей степени, озон.

Эксперименты показали, при всех концентрациях НАФ и расходах раствора концентрация озона в пределах погрешности эксперимента не меняется и составляет $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Константа скорости взаимодействия озона с нафталином составляет $3 \times 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$ [22], а константы скорости взаимодействия атомов О и радикалов ОН с нафталином сравнимы и равны соответственно $2.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ и $2.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [23]. Концентрации радикалов ОН и атомов кислорода для условий нашего разряда составляют $\sim(0.1-1) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\sim(0.1-1) \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ соответственно [24, 25]. Поэтому можно ожидать, что инициирование разложения НАФ происходит с участием, в основном, радикалов ОН. Судя по экспериментальным константам скоростей, реакция должна быть диффузионно-лимитированной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование ДБР атмосферного давления в кислороде является эффективным средством разрушения полициклических ароматических углеводородов (нафталина) в их водных растворах. Действие разряда позволяет достичь степени разложения 0.99 и выше. Процесс разложения протекает с высокой скоростью и характеризуется характерными временами порядка 0.3–0.5 с и умеренными энергозатратами. Важным преимуществом исследуемого метода является то, что примерно 85% углерода, содержащегося в нафталине, превращается в диоксид углерода.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа частично поддержана Министерством образования и науки РФ (программы FZZW-2020-0009 и FZZW-2020-0010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ravindr K., Sokhi R., Van Grieken R. // Atmos. Environ. 2008. V. 42. № 13. P. 2895.

2. Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C. // Environ. Int. 2013. V. 60. P. 71.

3. Izvekova T.V., Kobeleva N.A., Gushchin A.A., Gerasimova M.S., Grinevich V.I. // CheChemTech. 2018. V. 61. № 12. P. 144.

4. Izvekova T.V., Kobeleva N.A., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Rybkin V.V. // Chemosphere. 2020. V. 242. P. 125150.

5. Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S. // Appl. Catal. B: Environ. 2004. V. 47. № 4. P. 219.

6. Wang J.L., Xu J.L. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2012. V. 42. № 3. P. 251.

7. Oturan M.A., Aaron J.J. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2014. V. 44. № 23. P. 2577.

8. Jiménez S., Andreozzi M., Micó M.M., Álvarez M.G., Contreras S. // Sci. Total Environ. 2019. V. 666. P. 12.

9. Grinevich V.I., Kvirkova E.Y., Plastinina N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. № 4. P. 573.

10. Rybkin V.V., Shutov D.A. // Plasma Phys. Rep. 2017. V. 43. № 11. P. 1089.

11. Abdelaziz A.A., Seto T., Abdel-Salam M., Otani Y. // J. Hazard. Mater. 2013. V. 246–247. P. 26.

12. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport phenomena. Second edition. Wiley. 2006.

13. Lur'e Y.Y. Analytical chemistry of industrial wastewater. Chemistry, Moscow, 1984.

14. www.lumex.ru/metodics/11AR01.05.05-1.pdf

15. Parkinson W.H., Yoshino K., Freeman D.E. Smithsonian Institution Astrophysical Observatory. MA 02138. 1988.

16. Pfau S., Rutscher A., Wojaczek K. // Beitr. Plasmaphys. 1969. V. 9. № 4. P. 333.

17. Malik M.A. // Plasma Chem. Plasma Process. 2010. V. 30. № 1. P. 21.

18. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 133.

19. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y., Kvirkova E.Y., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. № 1. P. 123.

20. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvirkova E.Y., Tyukanova K.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2019. V. 39. № 2. P. 461.

21. Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A.A. // J. Water Process Eng. 2020. V. 38. P. 101664.

22. Atkinson R., Aschmann S.M. // Int. J. Chem. Kinet. 1986. V. 18. № 5. P. 569.

23. Shaw J.T., Lidster R.T., Cryer D.R., Ramirez N., Whiting F.C., Boustead G.A., Whalley L.K., Ingham T., Rickard A.R., Dunmore R.E., Heard D.E., Lewis A.C., Carpenter L.J., Hamilton J.F., Dillon T.J. // Atmos. Chem. Phys. 2018. V. 18. № 6. P. 4039.

24. Bobkova E.S., Khodor Y.V., Kornilova O.N., Rybkin V.V. // High Temp. 2014. V. 52. № 4. P. 511.

25. Kovačević V.V., Dojčinović B.P., Jović M., Roglić G.M., Obradović B.M., M.M. Kuraica M.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 15. P. 155205.

УДК 533.924:544.72

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2022 г. Б. Б. Балданов*

Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670031 Россия

*E-mail: baibat@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Показано изменение поверхностных свойств пленок политетрафторэтилена под воздействием нетермической неравновесной плазмы генерируемой плазменными струями атмосферного давления. Интенсивное и однородное улучшение смачиваемости поверхности полимера наблюдается на достаточно обширной области подвергнутой плазменной обработке в течение первых секунд воздействию плазменной струи. В области воздействия плазменных струй, в отличие от исходной поверхности, имеются выраженные неоднородные поверхностные микроструктуры, на границе раздела наблюдается резкое изменение смачиваемости поверхности.

Ключевые слова: плазменная струя, политетрафторэтилен, смачиваемость, контактный угол, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S0023119322030032

ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) благодаря своим уникальным характеристикам и химической устойчивости является одним из наиболее востребованных полимеров и находит широкое применение в химической, электротехнической, медицинской и пищевой промышленности. В последнее время наблюдается активное применение тонких пленок политетрафторэтилена в таких отраслях, как нанофотоника и нанооптоэлектроника, электроника на гибких подложках для создания органических светоизлучающих диодов и органических полевых транзисторов [1, 2]. С другой стороны, поверхность ПТФЭ характеризуется низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачивается растворителями, имеет низкую адгезию к напыленным слоям металлов, обладают химически инертными и непористыми поверхностями с низким поверхностным натяжением.

Для повышения поверхностной энергии ПТФЭ применяются различные методы модификации поверхности, такие как химическое травление, УФ-лазеры, облучение электронными и ионными пучками и плазменная модификация [3–6]. При этом важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, является то, что изменениям подвергается только поверхность полимера и тонкий поверх-

ностный слой толщиной $\sim 10\text{--}1000$ нм [7–9]. Структурно-химические превращения в поверхностном слое, вызванные воздействием плазмы, ведут к изменениям электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств поверхности полимера [10–12].

В последние годы интенсивно развиваются исследования, направленные на развитие физических принципов создания и путей технической реализации принципиально новых типов источников нетермической плазмы на основе плазменных струй атмосферного давления (в англ. “atmosphere pressure plasma jets (APPJ)”) [13], и их использованию для обработки поверхности полимеров [14–17]. Плазменные струи атмосферного давления позволяют эффективно обрабатывать трехмерные структуры, модифицировать локальные области поверхности, в связи с чем открываются новые перспективные направления в биомедицинских исследованиях [18–21].

Особый интерес представляют источники плазменных струй атмосферного давления, где в роли рабочего газа выступают гелий, аргон и/или их смеси с кислородом или азотом. В работах [22, 23] обнаружено образование кольцевых зон на поверхности различных полимеров после воздействия плазменных струй на основе инертных газов, диаметр которых увеличивался с увеличением времени обработки. В [24, 25] показано увеличение

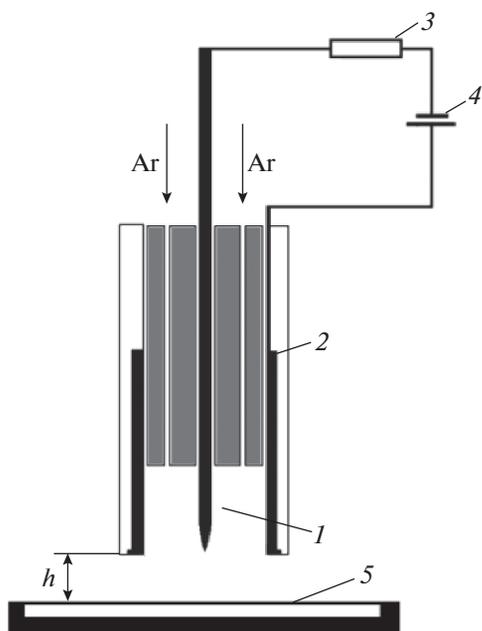


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – острый катод; 2 – цилиндрический анод; 3 – балластное сопротивление; 4 – источник питания; 5 – полимерная пленка ПТФЭ.

смачиваемости поверхности (70%) на расстояниях (≤ 15 см) между соплом источника и поверхностью полимера.

Значительно труднее сформировать плазменные струи атмосферного давления в азоте и воздухе. В этом случае образуется больше химически активных частиц, но плазменный поток становится чувствительным к скорости прокачки газа и возрастает его температура. Соответственно, источник плазмы уже нельзя назвать низкотемпературным. Важно и то, что сформировать протяженную плазменную струю не удастся [26]. Свечение формируется лишь в приэлектродной зоне и быстро затухает в свободном пространстве вне ее.

Целью данной работы является экспериментальное исследование воздействия нетермической плазменной струи атмосферного давления на смачиваемость пленок политетрафторэтилена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для генерации низкотемпературной неравновесной плазмы разработан источник нетермической аргоновой плазмы на основе плазменных струй атмосферного давления [27].

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Разрядная камера содержит острый катод 1 с радиусом закруления острия 30 мкм. Катод установлен на оси изолятора в диэлектрическом корпусе, имеющем форму цилиндра диаметром 2 см. Анод 2 представляет собой металлический

цилиндр длиной 1.5 см и внутренним диаметром 2.5 см, коаксиально охватывающий острый катод. Для стабилизации разряда острый катод нагружался регулируемым балластным сопротивлением 3. Изолятор снабжен продольными проходными отверстиями для подачи аргона. От регулируемого высоковольтного источника 4 подается постоянное напряжение до 10 кВ. Величина балластного сопротивления 3 во внешней цепи варьировалась от 10 до 63 МОм. Расход аргона G измеряется с помощью ротаметров до 28×10^{-3} кг/с.

В работе использовалась немодифицированная неориентированная пленка ПТФЭ (ГОСТ 24222-80) толщиной 60 ± 3 мкм. Расстояние h от генератора плазмы до диэлектрической пленки составляло 5–10 мм.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания θ , которые определяли по методу лежащей капли с помощью микроскопа по воде (бидистилляту). Величины углов смачивания определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA. Топография поверхности полимерных пленок исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM1000. Состав исходных и модифицированных пленок ПТФЭ получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 350, Oxford Instruments.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При достижении критического напряжения U , подаваемого на острый катод через балластное сопротивление большой величины (> 1 МОм), возбуждается комбинированный тип разряда – тлеющий разряд на который накладываются слаботочные стримерные разряды (рис. 2) [27].

Пространственная структура разряда представляет собой слабосветящуюся область диффузного тлеющего разряда с микроразрядами, направленными от центрального высоковольтного электрода к периферийному кольцевому электроду, равномерно распределенных по всей площади сопла источника (рис. 2б). При увеличении напряжения U на разрядном промежутке наблюдается более плотное заполнение разрядного промежутка микроразрядами. Сформированная таким образом нетермическая неравновесная плазма потоком аргона в виде плазменной струи (диаметр сформированной плазменной струи составляет 2.5 см, длина струи 1–2 см, при небольших расходах газа ($G < 15 \times 10^{-3}$ кг/с)) выносится из разрядного промежутка на поверхность пленки ПТФЭ. Температура аргонового факела на рассто-

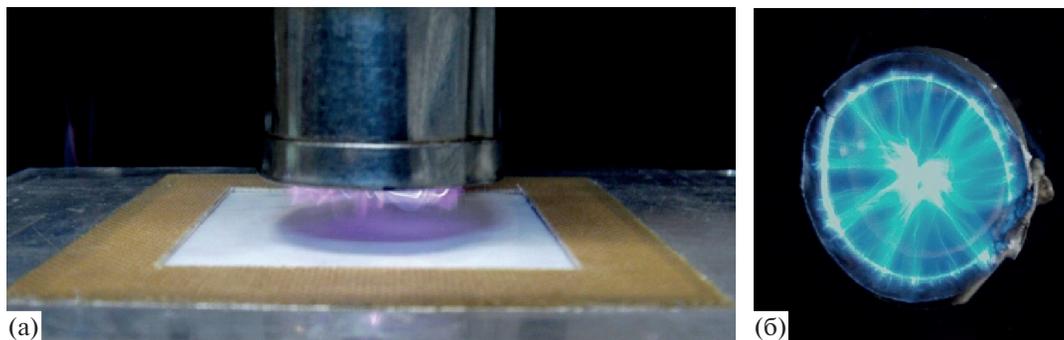


Рис. 2. Источник низкотемпературной неравновесной аргонной плазмы на основе плазменных струй. а – обработка пленки ПТФЭ, б – вид разряда с торца.

янии 0.5 см от сопла генератора равна комнатной температуре (18–20°C).

При воздействии плазменной струи на поверхность пленок ПТФЭ, расположенных на расстоянии 0.5 см от сопла генератора, наблюдается значительное (>45%) снижение краевого угла смачивания. Зависимость краевого угла смачивания θ пленки ПТФЭ от времени обработки представлена на рис. 3.

С увеличением времени воздействия контактный угол θ снижается в течение первых секунд, при дальнейшем увеличении времени обработки угол смачивания изменяется незначительно и достигает минимального значения $\theta = 63^\circ$ при $t = 60$ с.

При стационарном расположении плазменной струи относительно поверхности ПТФЭ обработанная поверхность представляет собой окружность, расположенную под соплом генератора (рис. 2). Для оценки размеров модифицированной поверхности проведено радиальное сканирование обработанных образцов (рис. 4).

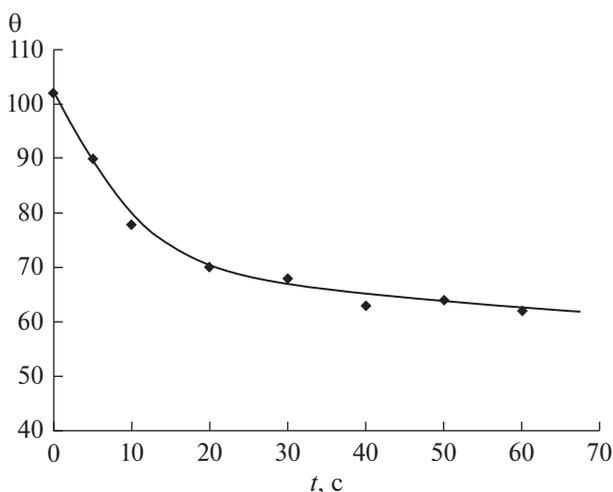


Рис. 3. Зависимость величины θ пленки ПТФЭ от времени обработки.

Как видно из рис. 4, наиболее интенсивное и однородное улучшение смачиваемости поверхности полимера наблюдается в достаточно обширной области подвергнутой воздействию плазменной струи. Величина контактного угла исходного ПТФЭ составляет $\theta = 102^\circ$ при воздействии плазменных струй контактный угол θ снижается до 65° в области воздействия. Площадь модифицированной поверхности незначительно расширяется с увеличением времени обработки. Насыщается центральная область образца диаметром порядка 3 см, на границе раздела наблюдается резкое изменение смачиваемости поверхности, где контактный угол увеличивается с 65° до 100° на радиальном расстоянии 0.5 см.

На рис. 5 представлены изображения поверхности исходного (рис. 5а) и модифицированного (рис. 5б) образцов ПТФЭ. В области воздействия плазменных струй атмосферного давления, в отличие от исходной поверхности, имеются выраженные неоднородные поверхностные микрострукту-

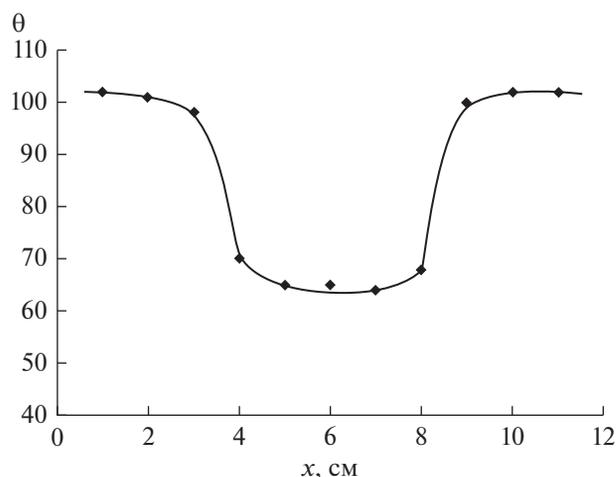


Рис. 4. Радиальное распределение контактного угла θ по поверхности ПТФЭ. Расстояние $h = 0.5$ см, время экспозиции $t = 40$ с.

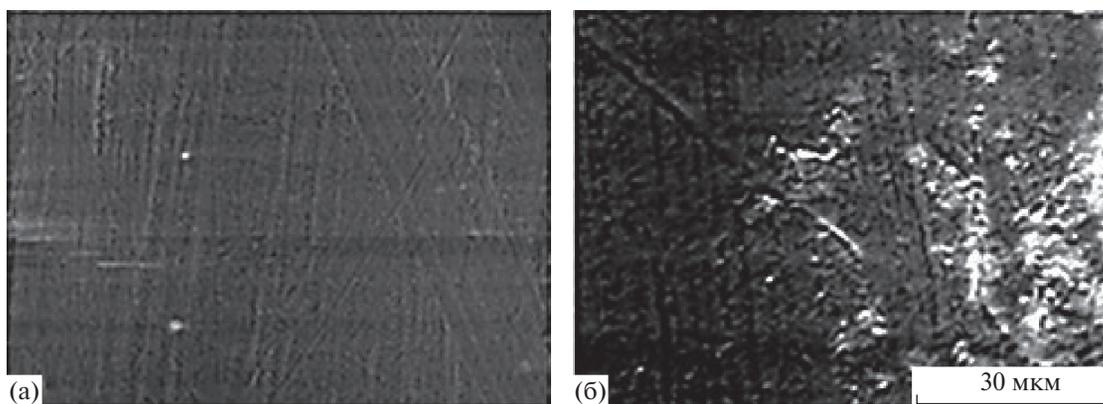


Рис. 5. Микрофотография поверхности ПТФЭ: а – исходная; б – после плазменной обработки (2000×). Время обработки $t = 30$ с.

ры, которые свидетельствуют о росте шероховатости поверхности, что согласуется с результатами в [28, 29]. Увеличение времени воздействия приводит к нарастанию плотности и размеров неоднородных поверхностных микроструктур, а также к дискретности областей, в которых формируются микроструктуры. Структурные изменения поверхности пленки ПТФЭ сопровождаются изменением химического строения поверхности. В исходных образцах ПТФЭ отношение $F/C \approx 1.95$, после плазменной обработки величина F/C снижается до 1.59. Согласно модели Венцеля [30], смачиваемость гидрофильной поверхности улучшается, если поверхность становится более шероховатой.

Улучшение поверхностных свойств пленки ПТФЭ сопровождается изменением химического строения поверхности. В исходных образцах ПТФЭ отношение $F/C \approx 1.95$, после плазменной обработки величина F/C снижается до 1.59.

ВЫВОДЫ

Изучено изменение поверхностных свойств пленок политетрафторэтилена при воздействии нетермической неравновесной плазмы, генерируемой плазменными струями атмосферного давления. Интенсивное и однородное улучшение смачиваемости поверхности полимера наблюдается в достаточно обширной области, подвергнутой воздействию плазменной струи. Контактный угол θ снижается с увеличением времени обработки в течение первых секунд при дальнейшем увеличении времени обработки угол смачивания изменяется незначительно. В области воздействия плазменных струй атмосферного давления, в отличие от исходной поверхности, имеются выраженные неоднородные поверхностные микроструктуры, на границе раздела наблюдается резкое изменение смачиваемости поверхности. На обширной поверхности ПТФЭ в области воздействия плаз-

менных струй отмечается увеличение процентного содержания углерода и уменьшение процентного содержания фтора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panemann C., Diekmann T., Hilleringmann U. et al. // In: Proc. IEEE "Polytronic", 2005. P. 63.
2. Gao Y., Wang L., Zhang D. et al. // Appl. Phys. Lett., 2003. V. 82. P. 155.
3. Kim S.R. // J. Appl. Polym. Sci., 2000. V. 77. P. 1913.
4. Zou X.P., Kang E.T., Neoh K.G. // Surf. Coatings Technol. 2002. V. 149. P. 119.
5. Pappas D.D., Bujanda A.A., Orlicki J.A. et al. // Surf. Coatings Technol. 2008. V. 203. № 5–7. P. 830.
6. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под. Ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000.
7. Zhang H.J., Zhang Z.Z., Guo F. // J. Appl. Polym. Sci., 2009. V. 114. P. 3980.
8. Huang C.Y., Lu W.L., Feng Y.C. // Surf. Coatings Technol. 2003. P. 167.
9. Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 22.
10. Pelagade S.M., Singh N. L., Rane R. S. et al. // J. Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2012. № 2. P. 132.
11. Kim S.R. // J. Applied Polymer Science. 2000. V. 77. № 9. P. 1913.
12. Njatawidjaja E., Kodama M., Matsuzaki K. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. № 3–4. P. 699.
13. Korolev Yu.D. // Russian J. General Chemistry. 2015. V. 85. P. 1311.
14. Boselli M., Chiavari C., Colombo V. et al. // Plasma Process. Polym. 2017. V. 14. P. 1600027.
15. Schäfer J., Fricke K., Mika F., et al. // Thin Solid Films. 2017. V. 630. P. 71.
16. Reuter S., von Woedtke T., Weltmann K.-D. // J. Phys. D Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 233001.
17. Kredl J., Kolb J.F., Schnabel U. et al. // Materials. 2016. V. 9. P. 274.

18. Ulrich C., Kluschke F., Patzelt A. et al. // J. Wound Care. 2015. V. 24. P. 196.
19. Daeschlein G., von Woedtke T., Kindel E. et al. // Plasma Process. Polym. 2010. V. 7. P. 224.
20. Daeschlein G., Scholz S., Arnold A. et al. // Plasma Process. Polym. 2012. V. 9. P. 380.
21. Privat-Maldonado A., O'Connell D., Welch E. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 35646.
22. Birer Ö. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 354. P. 420.
23. Kostov K.G., Nishime T.M.C., Castro A.H.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 367.
24. Jofre-Reche J.A., Pulpytel J., Fakhouri H. et al. // Plasma Process. Polym. 2016. V. 13. P. 459.
25. Van Deynse A., Cools P., Leys C. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 276. P. 384.
26. Lacoste D.A., Bourdon A., Kuribara K. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2014. V. 23. № 6. P. 062006.
27. Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В. // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 3. С. 130.
28. Sarani A., De Geyter N., Nikiforov A.Yu. et al. // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. № 8/9. P. 2226.
29. Gotoh K., Kobayashi Y., Yasukawa A. et al. // Colloid Polym. Sci. 2012. V. 290. № 11. P. 1005.
30. Marmur A. // Langmuir. 2003. V. 19. № 20. P. 8343.

УДК 544.556.1

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2022 г. А. Ю. Рябов^а, *, С. В. Кудряшов^а, А. Н. Очердько^а^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, просп. Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

*E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 09.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Исследование продолжает цикл работ по окислению пропилена в плазме барьерного разряда до окиси пропилена и соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений. Сравнение экспериментальных данных по превращению пропилена в воздухе и углекислом газе позволило выявить особенности протекания процесса.

Ключевые слова: пропилен, барьерный разряд, окислительная конверсия, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0023119322030093

ВВЕДЕНИЕ

Ранее показано, что окисление пропилена кислородом или воздухом в плазме барьерного разряда (БР) в присутствии воды, приводит к образованию окиси пропилена, гидроксильных и карбонильных соединений [1]. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов установлено, что наличие молекул азота в исходной смеси не оказывает заметное влияние на состав и механизм образования продуктов реакции. Основной вклад в образование окиси пропилена вносят процессы с участием атомарного кислорода. Молекулы кислорода так же принимают участие в окислении пропилена, приводя к образованию гидроксильных и карбонильных соединений.

Известно, что диссоциация молекул кислорода [2] и углекислого газа [3] в БР приводит к образованию атомов кислорода, но в случае с углекислым газом в реакционной смеси отсутствует молекулярный кислород. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по окислению пропилена в воздухе и углекислом газе позволит уточнить возможный механизм образования кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO : окись пропилена, пропаналь, ацетон, аллиловый спирт, акролеин, изопропанол, пропанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Исследование проведено на экспериментальной установке, представленной ранее в работе [4]. Поток пропилена и воздуха или углекислого газа при комнатной температуре смешивается с во-

дой, далее газожидкостная смесь направляется в реактор, где подвергается воздействию БР.

Плазмохимический реактор выполнен из дюралюминия и представляет собой планарную конструкцию с одним диэлектрическим барьером (стеклотекстолит, толщиной 1 мм). Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см². Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 9 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц. Активная мощность разряда составляла 1.9 и 2.5 Вт, соответственно для смесей пропилена с воздухом и углекислым газом. Объемный расход газовой смеси составлял 60 см³/мин, воды – 0.3 см³/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа, оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Расчет содержания основных химически-активных частиц в реакционной смеси, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции выполнен с применением программного пакета Kintecus [5], согласно представленной ранее методике [4]. Необходимые для этого данные о потерях энергии электронов БР в смесях пропилен–воздух и пропилен–кислород, а также значения констант скорости электронно-молекулярных реакций и дрейфовой скорости электронов получены с использованием программного пакета Bolsig+ [6], сечения рассеяния электронов молекулами взяты из базы данных [7]. Расчет значе-

Таблица 1. Состав продуктов окисления пропилена в БР различными газами. Состав реакционной смеси: $[C_3H_6] = 9\%$, $[H_2O] = 2\%$, $[Воздух/CO_2] = 89\%$

Соединение	Содержание, мас. %	
	C_3H_6 -воздух [1]	C_3H_6 - CO_2
Газообразные углеводороды	11.9	5.1
Метанол	2.7	—
Ацетальдегид	8.7	13.5
Окись пропилена	15.6	16.9
Акролеин	11.9	—
Пропаналь	11.1	18.7
Ацетон	10.7	6.8
Изопропанол	4.8	4.7
Аллиловый спирт	5.8	3.2
Пропанол	0.8	2.9
Уксусная кислота	0.8	—
Пропионовая кислота	0.4	—
Другие	14.7	27.9
Конверсия, %	16.9	23.6
Энергозатраты, эВ · молекула ⁻¹	24.9	21.4

“—” продукты с содержанием в смеси менее 0.001%.

ний констант скорости электронно-молекулярных реакций выполнен с учетом данных [3, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены продукты превращения пропилена в среде углекислого газа в сравнении с воздухом [1]. Видно, что состав и содержание продуктов заметно отличаются. Не образуются метанол, акролеин, уксусная и пропионовая кислоты. Доля газообразных углеводородов (метан, этан, этилен, ацетилен) уменьшилась ~ в 2 раза, а содержание продуктов, представленных в основном непредельными углеводородами C_4 – C_6 (строка “другие”, табл. 1), увеличилось ~ в 2 раза.

Энергозатраты на превращение пропилена в обоих случаях сравнимы, но конверсия с CO_2 выше за счет большей активной мощности разряда. На рис. 1 представлена вольт-кулоновская характеристика (ВКХ) разряда для смесей пропилена с воздухом и CO_2 . Расчет электрических характеристик БР по ВКХ осуществляли графическим способом [4]. Напряжение горения разряда (U_{dis}) определяли по выражению:

$$U_i = C_b \times U_{min} \div C_b + (C_b \times C_g \div (C_b - C_g)), \quad (1)$$

где C_b и C_g — емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка соответственно.

Полученные значения U_{dis} равны ~3300 и 2500 В, соответственно для экспериментов с воздухом и

CO_2 . Видно, что в случае с CO_2 появление микро-разрядов в реакторе происходит при меньшем внешнем напряжении, а переносимый в импульсе заряд больше, и соответствует значениям 1.8 и 2.4×10^{-6} Кл (рис. 1).

На рис. 2 приведено содержание кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO в зависимости от начальной концентрации воздуха или CO_2 в исходной смеси. Видно, что для обеих смесей наблюдается общий тренд в образовании продуктов реакции с уменьшением концентрации пропилена в исходной смеси — увеличивается содержание окиси пропилена и пропаналя, снижается количество — ацетона и изопропанола. Общие закономерности свидетельствует о схожем механизме образования веществ при разном составе исходной смеси.

На рис. 3 представлен расчетный состав основных химически-активных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции для смесей, пропилен-воздух-вода и пропилен- CO_2 -вода в БР за один высоковольтный импульс напряжения.

Оценка верхних границ выхода атомов и радикалов в результате электронно-возбужденной диссоциации молекул определялась на основании пороговых энергий диссоциации, имеющие значения для пропилена ~3.6 эВ, CO_2 ~ 7.0 эВ, O_2 ~ 4.5 эВ, N_2 ~ 8.9 эВ, H_2O ~ 7.0 эВ.

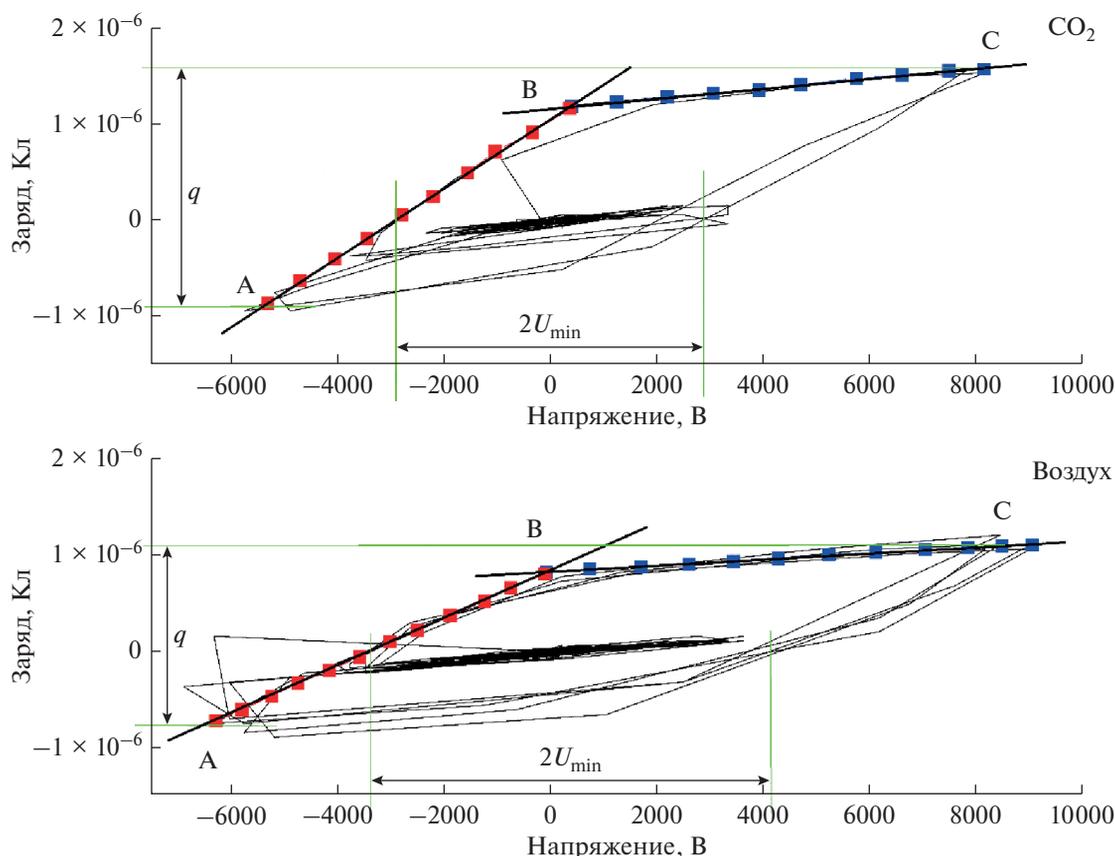
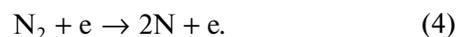
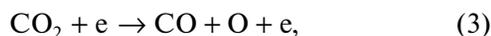
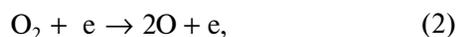


Рис. 1. Вольт-кулоновская характеристика БР в смеси пропилен углекислый газ и воздух в присутствии воды. U_{\min} – минимальное внешнее напряжение, при котором наблюдаются микрозаряды в разрядном промежутке, линии АВ и ВС – соответствуют емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка, q – величина переносимого заряда за один импульс.

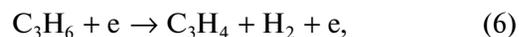
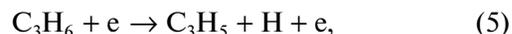
Под действием БР на исходную смесь образуются преимущественно атомы кислорода и углеводородные радикалы – продукты распада пропилена. Видно, что в следствии более низкой энергии диссоциации молекулярного кислорода атомов кислорода в смеси пропилен–воздух образуется больше, чем при использовании CO_2 . В случае воздействия на смесь пропилен–воздух появляется атомарный азот.

Образование атомов кислорода и азота происходит по реакциям [2, 3, 10, 11]:



Как показано ранее [1], наличие молекул азота в исходной смеси не оказывает заметного влияния на образование кислородсодержащих продуктов при окислении пропилена. Наиболее вероятно атомы азота взаимодействуют с молекулярным кислородом и в дальнейшем это приводит к образованию различных оксидов азота [2, 12].

Согласно данным [8, 9], электронно-возбужденные молекулы пропилена диссоциируют с образованием газообразных углеводородов и различных радикалов по реакциям:



Необходимо отметить, что содержание углеводородных радикалов и водорода для обеих смесей составляет сравнимое количество (рис. 3). Таким образом можно предположить, что механизм окисления пропилена воздухом или CO_2 включает в себя два канала появления основных радикалов – образование атомарного кислорода и деструкция олефина. Существенным отличием является участие молекулярного кислорода в образовании продуктов реакции при окислении пропилена воздухом.

Известно, что атомы кислорода взаимодействуют с двойной связью олефина образуя аддукт, который перегруппировывается в конечные продукты

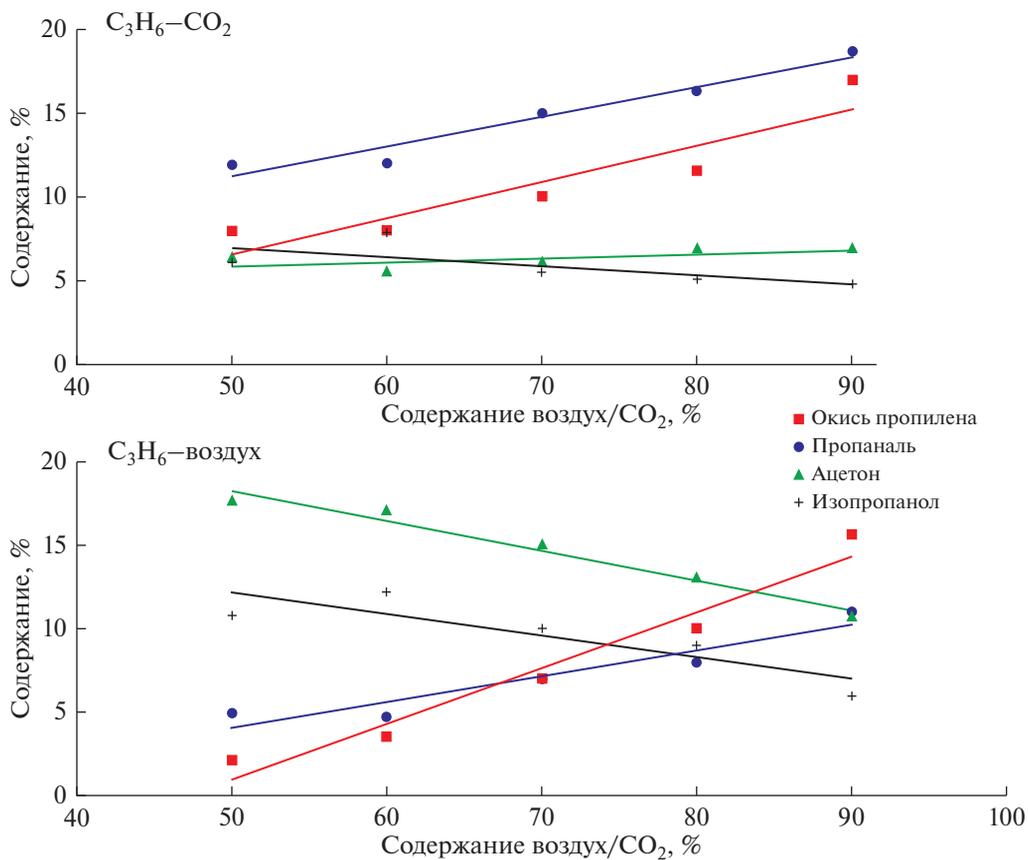


Рис. 2. Содержание кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO в зависимости от содержания воздуха/ CO_2 в исходной смеси.

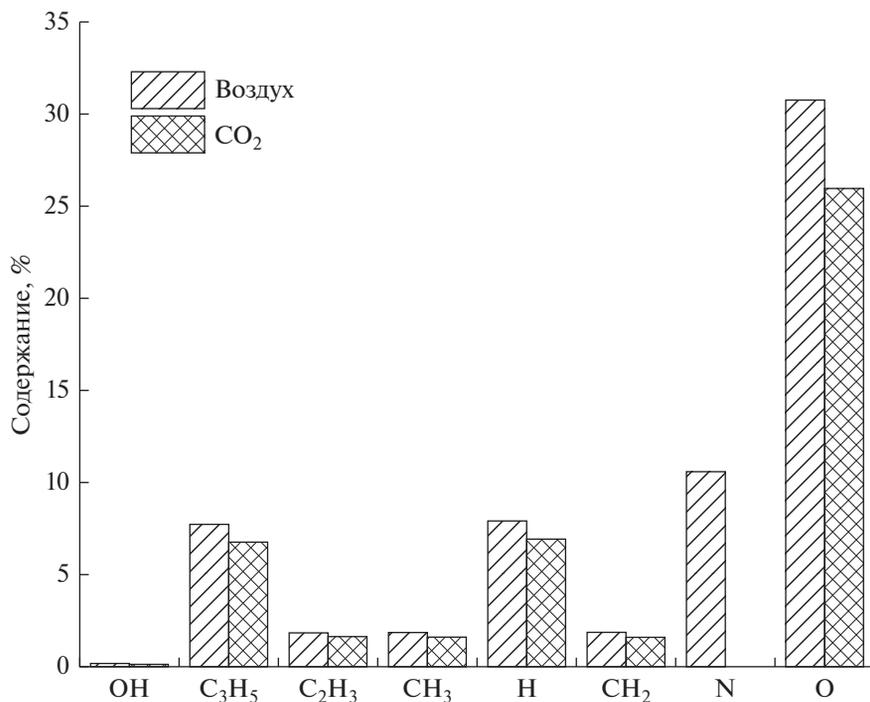


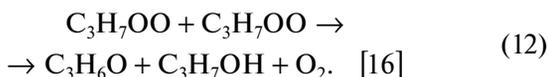
Рис. 3. Расчетный состав химически-активных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции для смесей, пропилен-воздух-вода и пропилен- CO_2 -вода в БР за один высоковольтный импульс напряжения.

путем замыкания кольца (образуется окись) или миграцией атома водорода или алкильной группы от атома углерода, при котором находится атом кислорода, к другому атому углерода исходной двойной связи (образуются карбонильные соединения). Основными продуктами реакции пропиленала с атомом О являются окись пропиленала, пропаналь и ацетон, с общей формулой C_3H_6O :

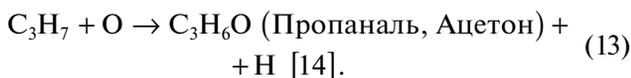


Из табл. 1 видно, что содержание в продуктах реакции окиси пропиленала в обоих случаях имеет близкие значения, соответственно 15.6 и 16.9% для экспериментов с воздухом и CO_2 . Для пропанала и ацетона значения различаются и могут объясняться дополнительными реакциями их образования в механизме окисления пропиленала.

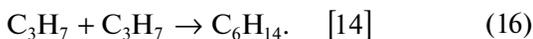
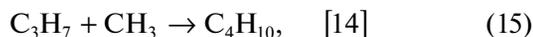
При окислении пропиленала воздухом, взаимодействие пропиленального радикала с молекулой кислорода приводит к появлению ацетона и спирта (изопропанола или пропанола) в составе продуктов реакции. А образование пропиленального радикала возможно в результате гидрирования молекул пропиленала атомами водорода:



В случае превращения пропиленала в атмосфере CO_2 образование ацетона или пропанала возможно в результате взаимодействия атома кислорода с пропиленальным радикалом:



Следовательно, в экспериментах с воздухом пропиленальные радикалы преимущественно взаимодействуют с молекулами кислорода по реакциям (11) и (12), увеличивая содержание ацетона в продуктах реакции. В углекислой среде пропиленальные радикалы могут взаимодействовать с атомами кислорода по реакции (13), увеличивая содержание пропанала в смеси, либо взаимодействуя с другими углеводородными радикалами и повышая содержание непредельных углеводородов C_4-C_6 в продуктах реакции (строка "Другие", табл. 1):



Данные табл. 1 показывают, что образование акролеина, уксусной и пропионовой кислот происходит только при наличии молекулярного кислорода в исходной смеси.

Из данных расчета состава химически-активных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции (рис. 2) следует, что содержание пропиленальных радикалов в экспериментах с воздухом и углекислым газом сравнимо, следовательно их взаимодействие с молекулярным кислородом, образует соответствующие перекисные радикалы, аналогично реакциям (11) и (12), дальнейшее превращение которых приводит к появлению непредельных спирта и альдегида (аллилового спирта и акролеина):



Подробное исследование механизма образования продуктов окисления пропиленала возможно при изучении кинетической модели окисления пропиленала, что является отдельной и трудоемкой задачей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение экспериментальных данных по превращению пропиленала в углекислом газе и воздухе [1] позволило выявить особенности протекания процесса:

1. появление разряда в экспериментах с участием CO_2 происходит при меньшем внешнем напряжении, а переносимый в импульсе заряд имеет большее значение в сравнении с теми же параметрами с воздухом;
2. энергозатраты на превращение пропиленала близкие, но выше конверсия за проход;
3. общая селективность процесса в CO_2 выше — образуется меньше продуктов реакции;
4. наблюдаются общие тренды в образовании кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO . Выход окиси пропиленала и пропанала зависит от количества атомов кислорода в реакционной смеси, а образование углеводородов C_2-C_6 , ацетона, спиртов связано с активацией молекулы пропиленала в БР;
5. для образования метанола, акролеина, уксусной и пропионовой кислот необходимо наличие молекулярного кислорода в исходной смеси.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередыко А.Н. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 22. № 3. С. 237.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.

3. *Itikawa Y.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 3. P. 749.
4. *Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
5. *Ianni J.C.* Kintecus V5.5. 2015. <http://www.kintecus.com>
6. *Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
7. Viehland database. <http://www.lxcat.net>
8. *Janev R.K., Reiter D.* // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
9. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 221.
10. *Ponduri S., Becker M.M., Welzel S. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. 093301.
11. *Cosby P.C.* // J. Chern. Phys. 1993. V. 98. P. 9544.
12. *Herron J.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1453.
13. *Kurylo M.J.* // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 14.
14. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1.
15. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 521.
16. *Wallington T.J., Dagaut P., Kurylo M.J.* // Chem. Ref. 1998. V. 92. P. 667.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОХИМИЯ

УДК 546.719:661.225.1:544.526.1

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ

© 2022 г. Н. Б. Егоров^а, *, Е. А. Исаева^а^аТомский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: egorov@tpu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322030044

Синтез гептасульфида рения (Re_2S_7) представляет интерес из-за его применения в промышленности в качестве катализатора [1] и в медицине в качестве реагента для лимфосцинтиграфии [2]. Для получения Re_2S_7 используют взаимодействие водных растворов перренатов щелочных металлов и аммония с сероводородом или тиосульфатом натрия в солянокислой среде [3, 4].

Ранее нами показана возможность синтеза тиоперренатов при УФ-облучении смеси водных растворов, содержащих перренат натрия (NaReO_4) и тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [5]. Фотолиз данной смеси более 8 ч приводит к образованию в ней черно-коричневого осадка. Настоящая работа посвящена идентификации образующегося при фотолизе твердофазного соединения.

Для УФ-облучения раствора, содержащего 2.4×10^{-1} моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 6.0×10^{-3} моль/л NaReO_4 , использовали эксимерную лампу KrCl ($\lambda_{\text{max}} = 222$ нм). Растворы облучали при комнатной температуре в течение 10 ч. Образующийся осадок выделяли из раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой, затем 5 моль/л соляной кислотой и далее дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Процедуру получения осадка повторяли до накопления количества, достаточного для проведения анализов.

В работе [5] показано, что параллельно с образованием тиоперренатов в растворе происходит накопление элементной серы. Поэтому после получения из осадка экстрагировали элементную серу (S), пятикратно обрабатывая его по 10 мл толуола, при комнатной температуре. После экстракции толуол из образца удаляли в вакууме.

В системе рений–сульфид известно два устойчивых сульфида рения – ReS_2 и Re_2S_7 [4]. Соединения, содержащие ионы рения с нечетной степенью окисления (Re^{3+} , Re^{5+} , Re^{7+}), не дают сигнала ЭПР, в отличие от соединений с ионами рения,

имеющими четную степень окисления (Re^{2+} , Re^{4+} , Re^{6+}) [6].

Наши результаты показали, что в осадке, полученном при УФ-облучении смеси водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 отсутствует сигнал ЭПР. Это свидетельствует, что рений, входящий в состав осадка, имеет нечетную степень окисления. Кроме этого, отсутствие сигнала ЭПР указывает на то, что при фотолизе водной смеси, содержащей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , не образуются, такие, например, устойчивые парамагнитные частицы, как ион-радикалы SO_2^+ или SO_3^+ , которые могут быть адсорбированы поверхностью образующегося осадка. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ($\nu \sim 9.4$ ГГц) Spinscan X (ADANI) в интервале магнитных полей от 50 до 550 мТ при амплитуде модуляции 0.3 мТ и мощностью 0.3 мВт.

Определение содержания рения и серы в полученном осадке проводили с использованием атомно-эмиссионного анализа. Пробу растворяли в аммиачном растворе пероксида водорода, удаляли избыток последнего при нагревании и анализировали содержание рения и серы на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300. Результаты количественного анализа показывают, что стехиометрическое соотношение между рением и серой в полученном осадке составляет 1 : 3.69 ($\text{Re}_2\text{S}_{7.38}$). Содержание небольшого избытка серы по сравнению со стехиометрическим составом характерно для Re_2S_7 , полученного различными химическими способами, что отмечается в работах [7–9].

Для анализа состава осадка, полученного при фотолизе водной смеси, содержащей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , использовали рентгенофотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Спектры РФЭС получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом $\text{AlK}\alpha$

Таблица 1. Результаты РФЭС образцов Re_2S_7

Способ получения Re_2S_7	Рентгеноэлектронные данные, эВ			
	$\text{Re}4f_{7/2}$	$\text{S}2p_{3/2}$		
		S^{2-}	S_2^{2-}	SO_4^{2-}
Фотохимический	42.79	162.62	163.60	168.82
Сульфидный	42.62	162.49	163.50	168.75
Тиоацетамидный	42.83	162.50	163.50	169.09

(1486.74 эВ). Спектры РФЭС осадка, полученного фотохимическим способом, сравнивали со спектрами Re_2S_7 , синтезированного по сульфидному и тиоацетамидному способам [4].

Спектры РФЭС исследованных образцов одинаковы по своей структуре и близки по энергетическим параметрам. В табл. 1 представлены значения максимумов $\text{Re}4f_{7/2}$ и $\text{S}2p_{3/2}$ осадка, полученного фотохимическим способом, и образцов Re_2S_7 , полученных по известным методикам.

Деконволюция спектров $\text{S}2p$ -уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов. Данные полосы были отнесены к сульфид-ионам (S^{2-}), дисульфид-ионам (S_2^{2-}) и сульфат-ионам (SO_4^{2-}).

Обнаружение SO_4^{2-} на поверхности образцов Re_2S_7 согласуется с данными работ [8, 9].

Таким образом, полученные результаты с учетом известных данных позволяют утверждать, что при УФ-облучении смеси водных растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , образуется Re_2S_7 .

В работе [5] показано, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , и происходит последовательное замещение атомов кислорода в ионах ReO_4^- на атомы серы с образованием тиоперенатов ReO_3S^- , ReO_2S_2^- , ReOS_3^- и ReS_4^- .

Изучение сульфидных соединений рения ReS_4 и Re_2S_7 методами EXAFS и XANES показало, что они структурно очень похожи и предложено их рассматривать членами континуума структур $\text{Re}^{\text{V}}(\text{S})_{1.5-1}(\text{S}_2)_{1-1.5}$ [10].

В связи с этим, наиболее вероятно, что образование Re_2S_7 в фотолите происходит по схеме:



ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ряшенцева М.А.* // Успехи химии. 1998. V. 67. № 2. С. 175.
2. *Manuilov B.M., Ermakov A.V.* // Applied Biochemistry and Microbiology. 2017. V. 53. № 8. P. 823.
3. *Venkatesan P.P., Shortkroff S., Zalutsky M.R., Sledge C.B.* // International J. Nuclear Medicine and Biology. 1990. V. 17. P. 357.
4. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974.
5. *Егоров Н.Б., Гусева Д.В., Исаева Е.А., Толкачев О.С.* Фотохимический синтез тиоперенатов // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 78.
6. *Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Кокшаров Ю.А., Бузник В.М.* // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 24.
7. *Роде Е.Я., Лебедев Б.А.* // Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6. № 5. С. 1198.
8. *Нефедов В.И., Сергушин Н.П., Ряшенцева М.А.* // Доклады академии наук СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 600.
9. *Ряшенцева М.А., Нефедов В.И.* // Известия АН СССР. Серия химическая. 1973. № 7. С. 1642.
10. *Schwarz D., Frenkel A., Nuzzo R., Rauchfuss T., Vairavamurthy A.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 1. P. 151.