

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 55, номер 2, 2021 г.

---

---

## ОБЗОР

- Фотохромные золь-гелевые системы  
*В. А. Барачевский* 103
- Модифицирование полиэтилентерефталата в низкотемпературной плазме для использования в медицине и биологии  
*А. Б. Гильман, М. С. Пискарев, А. А. Кузнецов* 117
- 

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- Кинетика поликонденсации. III. Изменяющиеся во времени спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  полиметилтриметоксисилана (поли-МТМОС)  
*И. П. Ким, А. В. Черняк, В. А. Бендерский* 128
- 

## ФОТОНИКА

- Плазмонные антенны на основе наностержней золота с оболочками диоксида кремния для фотодетекторов ближнего ИК-диапазона  
*С. Б. Бричкин, М. Г. Спиринов, А. В. Гадамская, А. А. Лизунова, В. Ф. Разумов* 139
- 

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Химические превращения водных растворов при дистанционном воздействии плазменного искрового разряда в воздухе, азоте и кислороде  
*И. М. Пискарев* 145
- Механические характеристики полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных каучуков, подвергнутых воздействию гамма-излучения  
*Э. М. Нуруллаев, В. Д. Онискив* 150
- Влияние имидазола и его производных на радиационно-индуцированное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата в деаэрированных водных растворах  
*С. Д. Бринкевич, А. Я. Малиборский, М. Э. Мельничук, Р. Л. Свердлов, Ю. В. Григорьев, О. И. Шадыро* 155
- 

## ПЛАЗМОХИМИЯ

- Влияние характера растекания тока по поверхности полимера на определение полной поверхностной энергии  
*Б. Б. Балданов, Ц. В. Ранжуров* 166
- 
-



УДК 544.164.032.6:544.77

## ФОТОХРОМНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

© 2021 г. В. А. Барачевский<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, ул. Новаторов, д. 7а, к. 1, Москва, 119421 Россия

<sup>b</sup>Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме РАН,  
Профсоюзная ул., д. 65, стр. 6, Москва, 117997 Россия

\*E-mail: barachevsky@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 26.10.2020 г.

На основе данных литературы проведен анализ результатов исследований в области разработки фотохромных материалов на основе золь-гелевых систем с использованием фотохромных веществ из классов спиропиранов, спирооксазинов, диарилэтанов и азосоединений. Выявлены зависимости фотохромных свойств фотохромных соединений от их структуры и состава золь-гелевых матриц. Показано, что фотохромные золь-гелевые покрытия обладают рядом преимуществ перед фотохромными полимерными слоями. Приведены примеры их применения.

**Ключевые слова:** фотохромизм, спиропираны, спирооксазины, диарилэтаны, азосоединения, золь-гелевые матрицы, фотохромные покрытия

DOI: 10.31857/S0023119321020030

### Содержание

1. Введение
2. Фотохромные золь-гелевые системы и их свойства
  - 2.1. Системы на основе спиропиранов
  - 2.2. Системы на основе спирооксазинов
  - 2.3. Системы на основе диарилэтанов
  - 2.4. Системы на основе азосоединений
3. Заключение

щие, которые не всегда удовлетворяют условиям их применения, в частности, по устойчивости к механическим повреждениям. Для получения практически привлекательных силикатных фотохромных стекол используются, в основном, системы на основе галогенидов серебра и высокотемпературная варка [2], которая не приемлема для органических фотохромных веществ. Кроме того, низкие коэффициенты молярной экстинкции галогенидов серебра не позволяют получать тонкослойные фотохромные силикатные покрытия.

### ВВЕДЕНИЕ

Фотохромные материалы в силу своих уникальных свойств, обусловленных обратимыми фотоиндуцированными превращениями между двумя изомерами, представляют большой практический интерес для создания новых инновационных многофункциональных устройств [1]. Для разработки фотохромных материалов в основном используются органические полимерные связую-

щие. В связи с изложенным выше, весьма перспективными представляются золь-гелевые системы, поскольку они позволяют изготавливать силикатные матрицы без использования высоких температур, применяемых при варке силикатных стекол [3, 4]. Это достигается низкотемпературной полимеризацией неорганических мономеров, в частности, в результате реакции гидролиза и конденсации тетраметилортосиликата (схема 1) [5].

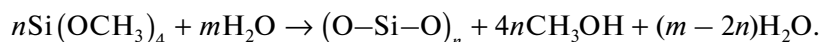


Схема 1

Схема получения фотохромных покрытий на основе процесса получения золь-гелевых систем представлена на рис. 1 [4].

Для получения покрытия в раствор добавлялась вода, обеспечивающая гидролиз алкоксидных прекурсоров. Реакция является каталитиче-

ской и осуществляется в течение 24 ч при 25°C при перемешивании. Раствор фотохромного соединения в тетрагидрофуране добавляли в раствор золя после завершения процесса гидролиза. Покрытие получалось методом спин-коутинга и последующей сушки слоя при температуре 100°C в течение 24 ч.

В настоящем обзоре представлен анализ результатов исследований в области разработки, исследования свойств и возможности применения

золь-гелевых фотохромных покрытий в соответствии со структурой фотохромных соединений.

## 2. ФОТОХРОМНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

### 2.1. Системы на основе спиросоединений

К числу фотохромных спиросоединений относят спиропираны и спирооксазины (схема 2) [1].

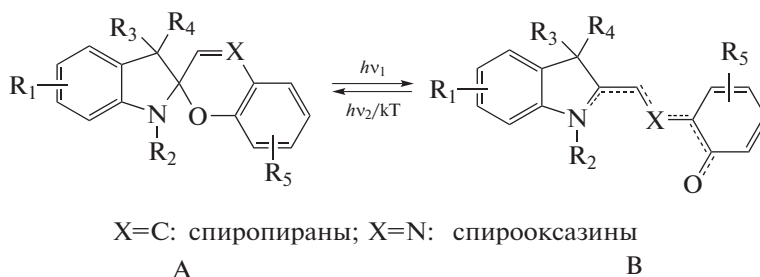


Схема 2

Спирооксазины и нитрозамещенные спиропираны в исходной бесцветной форме А под действием УФ-излучения испытывают обратимую фотодиссоциацию –С–О–связи и последующую темную *цис-транс* изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой или мерооксазиновой формы В (схема 2). Форма В после УФ-облучения спонтанно релаксирует в исходную циклическую форму А. Этот процесс ускоряется под действием видимого излучения и/или при повышении температуры.

**2.1.1. Спиропираны.** С использованием золь-гелевого процесса были получены фотохромные покрытия, содержащие ряд нитрозамещенных спиропиранов 1–5 (схема 3, табл. 1) [6]. Фото-

хромные свойства покрытий представлены в табл. 1.

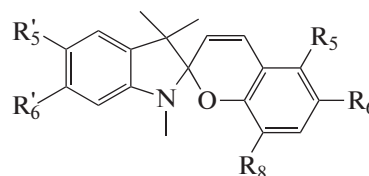
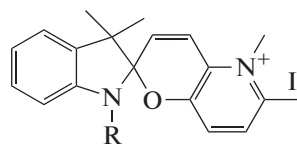


Схема 3

При этом эти покрытия в начале гелеобразования, подобно растворам проявляют положительный фотохромизм (рис. 2а, табл. 1), а твердые слои, возникающие в конце гелеобразования – отрицательный фотохромизм (рис. 2б, табл. 1). Положение максимумов полос поглощения в обоих случаях зависело от природы заместителей.

Эти фотохромные золь-гелевые системы могут применяться для получения фотохромных оптических волокон, предназначенных для использования в фотопереклюющих устройствах [7, 8].

Для получения золь-гелевых фотохромных покрытий на основе тетраметоксисилана, проявляющих положительный и отрицательный фотохромизм, использовались также катионные спиропираны 6–9 [9].

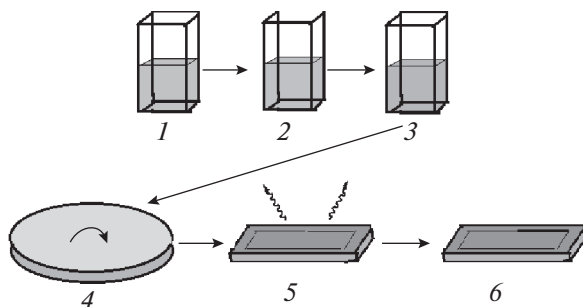


6: R = CH<sub>3</sub>

7: R = Ph

8: R = Hex

9: R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH



**Рис. 1.** Схема получения золь-гелевого фотохромного покрытия: приготовление смеси алкоколята кремния, воды, катализатора и растворителя 1, выбор фотохромного вещества 2, приготовление раствора для получения покрытия 3, нанесение фотохромного слоя методом центрифугирования 4, сушка нанесенного на подложку фотохромного покрытия 5 и получение образца фотохромного покрытия на подложке 6.

Фторированные мезопористые органо-силикатные пленки, полученные с использованием

**Таблица 1.** Спектрально-кинетические характеристики золь-гелевых покрытий спиропиранов

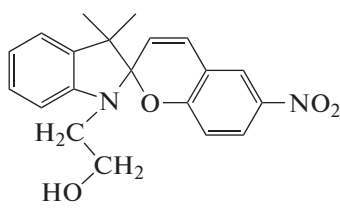
Спиропиран	R <sub>5</sub> '	R <sub>6</sub> '	R <sub>5</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub>	λ <sub>макс</sub> <sup>пф</sup> , нм	λ <sub>макс</sub> <sup>нф</sup> , нм	t <sup>нф</sup> , часы
1	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	528	395	150
2	H	H	Br	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	546	498	330
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	544	500	190
4	Cl	H	Br	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	554	502	480
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	525	411	20

*Примечание:* λ<sub>макс</sub><sup>пф</sup> и λ<sub>макс</sub><sup>нф</sup> — длины волн максимумов полос поглощения мероцианиновой формы В для положительного и отрицательного фотохромизма соответственно; t<sup>нф</sup> — время темнового окрашивания для отрицательного фотохромизма.

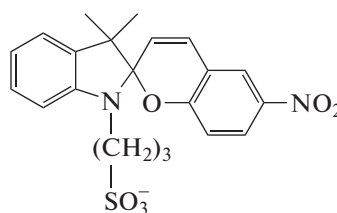
(гептадекафтородецил)триметилсилоксана, тетраметилортосиликата, цетилтриметиламмоний хлорида и гидроксил-содержащего нитрозамещенного спиропирана **10** проявляют положительный фотохромизм и характеризуются эффективными фотопревращениями, возрастающими с увеличением пор золь-гелевых матриц в ряду непористая < гексагональная-мезопористая < фторированная мезопористая [10]. Это связывается с гидрофобным окружением молекул спиропирана

в матрице благодаря перфторалкильным цепочкам, окружающим фотохромные молекулы. При этом пленки приобретают эластичность.

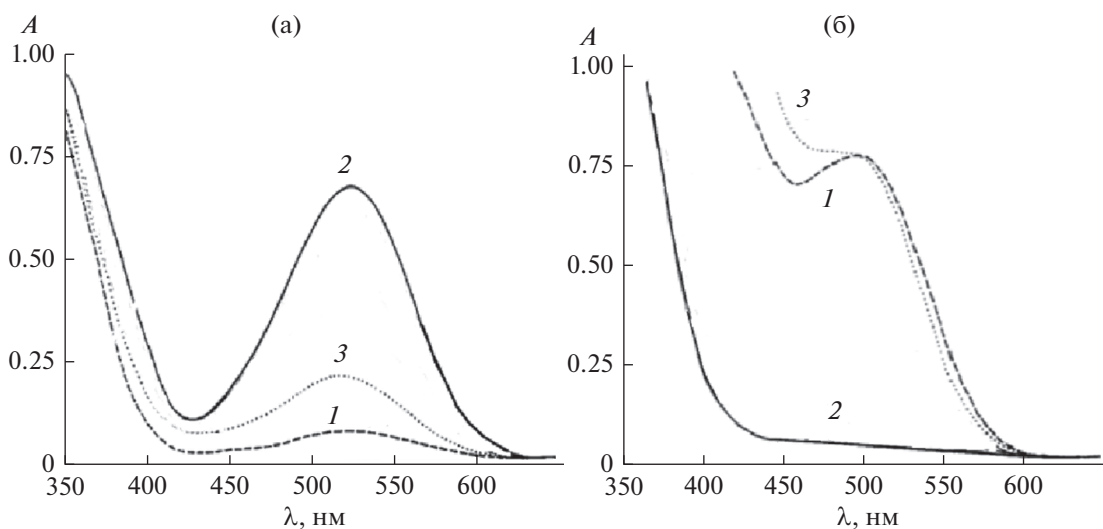
Положительный фотохромизм проявляет сульфонированный нитрозамещенный спиропиран **11** в золь-гелевых покрытиях на основе этилтриэтоксисилана, тетраэтоксисилана и бутилтриэтоксисилана в присутствии *p*-толуол-сульфоновой или додецилбензол-сульфоновой кислот [11].



**10**



**11**



**Рис. 2.** Спектры поглощения спиропирана **1** в золь-гелевой матрице в начале (а) и в конце (б) процесса гелеобразования до **1**, после УФ-облучения **2** и последующей спонтанной релаксации в темноте в течение нескольких часов **3**.

Обратимость фотохромных превращений этого соединения зависит от природы используемой сульфоновой кислоты. Цикличность фотопревращений была улучшена с помощью тушителей триплетного состояния (бензофенон, нафталин, антрацен) [12].

Рассмотренный выше положительный фотохромизм золь-гелевых покрытий обусловлен тем, что для их получения использовались этилтриэтоксисиланы, т.е. алкил-замещенные олигомеры ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ , где R = алкил), которые не приводят к образованию водородных связей поверхностных  $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  групп с молекулами мероцианиновой формы спиропиранов [13]. В случае применения тетраметоксисиланов, т.е. алкокси-замещенных олигомеров, в структуре золь-гелевых слоев присутствуют  $\text{Si}-\text{OH}$  группы, которые, взаимодействуя с молекулами мероцианиновой формы

спиропирана, образуют окрашенные комплексы до облучения, обесцвечивающиеся под действием видимого излучения [13]. Следовательно, меняя природу олигомеров, можно получать золь-гелевые фотохромные материалы как с положительным, так и с отрицательным фотохромизмом.

В золь-гелевых системах, полученных на основе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -сополимеров в кислых условиях, спиропираны в мероцианиновой форме образуют протонные желтые комплексы, проявляющие положительный фотохромизм, а в системах с использованием  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ -сополимеров наблюдается отрицательный фотохромизм, проявляющийся в фотопревращении первоначально окрашенной в красный цвет формой В в бесцветную форму А (схема 4) [14]. При этом под действием УФ-света бесцветная форма А может превратиться в желтую форму С.

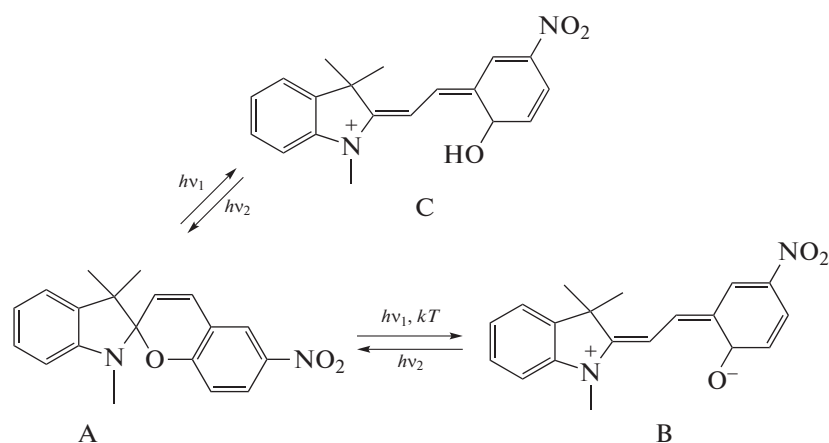
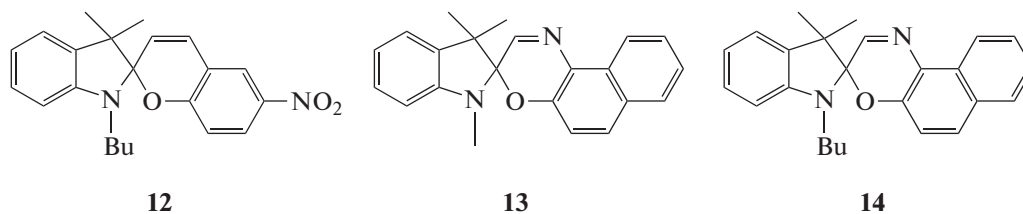


Схема 4

Исследование покрытий, полученных гидролизом и со-конденсацией диэтоксидиметилсилана и пропоксида циркония или метилдиэтоксисилана и триэтоксисилана в присутствии нитрозамещенного спиропирана **1**, показало, что природа и эффективность их фотохромизма зависит от гидрофобно/гидрофильного баланса компонентов [15]. Последний состав матрицы характеризуется высокой эффективностью положительных фотохромных превращений соединений вследствие их высокой гидрофобности. В случае первой матрицы проявляется отрицательный и положительный фотохромизм.

Эффективность первого возрастает с увеличением гидрофильных циркониевых оксополимеров.

Исследование фотохромизма спиропирана **12** в золь-гелевых матрицах показало, что скорость темного обесцвечивания фотоиндуцированной формы этих соединений выше в пленках, полученных из метилтриэтоксисилана, по сравнению с пленками на основе тетраэтоксисиланового или силанового олигомеров [16].



Это различие связывается с большим размером пор в матрице из метилтриэтоксисилана. Снижение скорости темнового обесцвечивания спиропирана является следствием агрегации молекул фотоиндуцированной мероцианиновой формы [16, 17].

С использованием наночастиц спиропирана **1** размером 3–8 нм были изготовлены золь-гелевые покрытия толщиной 500 нм с высоким содержанием фотохромных соединений (7–10 вес. %) [17].

**2.1.2. Spirooxazines.** Фотохромные свойства золь-гелевых покрытий с использованием спирооксазинов во многом напоминает фотохромизм покрытий этого типа со спиропиранами. Скорость темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мерооксазиновой формы спирооксазинов **13** и **14** также зависит от состава золь-гелевой матрицы [15, 16].

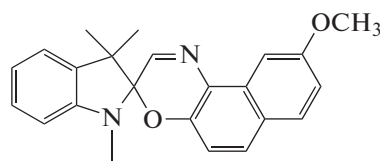
Зависимость природы фотохромизма от состава матрицы продемонстрирована в золь-гелевых системах на основе  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  прекурсоров с использованием незамещенного нафтоспирооксазина **13** [18]. При увеличении содержания последнего прекурсора более 66% золь-гелевые покрытия проявляют отрицательный фо-

тохромизм. Как и в случае спиропиранов, это явление обусловлено образованием окрашенных протонных комплексов.

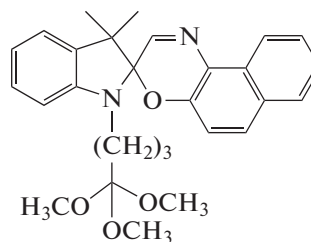
Скорость темнового обесцвечивания незамещенного нафтоспирооксазина **13** в золь-гелевых системах на основе метилтриметоксисилана и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана приближалась к скорости обесцвечивания в этаноле, а его фотостабильность повышалась [19].

Приемлемые фотохромные свойства проявляют золь-гелевые системы, приготовленные на основе этилтриэтоксисилана, метилтриметоксисилана и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана с использованием спирооксазина **13** [19].

Сравнительное исследование фотохромных превращений спирооксазинов **13**, **15** и **16** показало, что кинетика темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мерооксазиновой формы в золь-гелевой матрице подчиняется кинетике первого порядка и подобна той, которая наблюдается в растворах [20]. Для соединения **16** кинетика обесцвечивания замедляется и не подчиняется кинетике первого порядка вследствие специфического взаимодействия с матрицей.



15

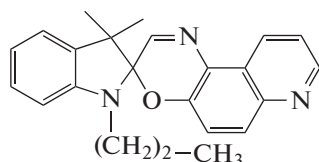


16

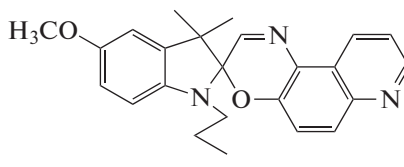
Введение в состав золь-гелевых систем полимерных добавок, в частности полидиметилсилоксана, позволило получить гибкие фотохромные пленки с высокими скоростями фотохромных превращений [13].

В результате исследования фотохромных свойств золь-гелевых систем на основе метил-

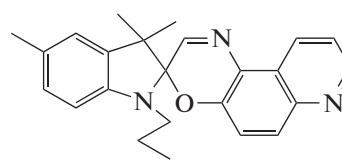
триметоксисилана и 3-глицидилоксипропилтриметилорксисилана и полимерных пленок на основе ПММА, содержащих спирооксазины **13**, **15**, **16** и **17** установлено, что первые из них превосходят вторые по скорости спонтанной темновой релаксации фотоиндуцированной мерооксазиновой формы [21, 22].



17



18



19

В результате исследований золь-гелевых систем с использованием указанных спирооксази-

нов показана возможность создания фотохромных слоев, превосходящих по фотохромным свойствам

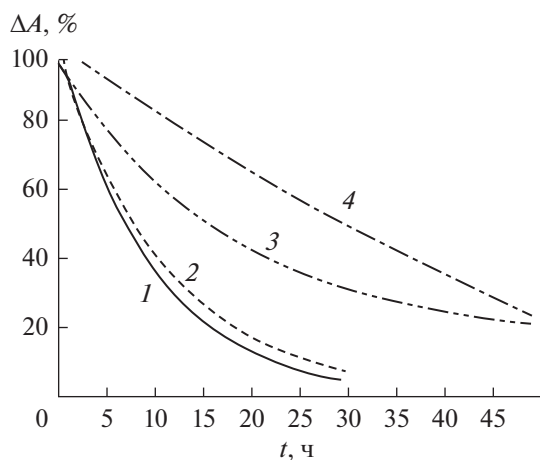


Рис. 3. Кинетика фотодеградации золь-гелевого покрытия с использованием спироексазина **13** в присутствии добавок NaF 1, NaAc 2, MI 3, MI + FAS 4.

и фотостойкости фотохромные полимерные ПММА пленки. При этом была улучшена термическая устойчивость этих слоев за счет выбора оптимальной структуры спироексазинов и оптимизации размера пор.

Свойства золь-гелевых покрытий, полученных путем полимеризации метилаэтоксисилана в присутствии спироексазина **18** зависят от степени сшивки гелевой матрицы. В случае высокого содержания силанольных групп термическое обесцвечивание фотоиндуцированной мерооксазиновой формы определяется водородной связью между молекулами этой формы и силанольной группами [23].

С использованием добавок, а именно, 1Н,1Н,2Н,2Н-перфторалкилтриметоксисилана (FAS) и 1-метилимидазола (MI) удалось существенно увеличить устойчивость к необратимым фотопревращениям золь-гелевых систем на основе метилтриметоксисилана и глицидилокси-

пропилтриметоксисилана с использованием спироексазина **13** (рис. 3) [24].

Исследование роли добавок, вводимых в золь-гелевую композицию на основе спироексазина **13** [25] показало, что использование бисфенола А повышает эффективность фотохромных превращений спироексазина. 1-Метилимидазол позволяет оптимизировать твердость матрицы и обеспечивает защиту фотохромного соединения в объеме материала. 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфторалкилтриметоксисилан модифицирует поверхность покрытий для предотвращения проникновения в них вредных веществ.

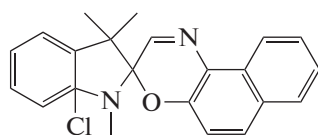
Покрытия, содержащие упомянутый спироексазин и полученные полимеризацией смеси 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана, бисфенол А, 1-метилимидазол и добавку FAS, после тепловой обработки при 110°C обладают наилучшими фотохромными свойствами, высокой фотостабильностью и механической прочностью [26].

Золь-гелевые покрытия, полученные на основе тетраэтоксисилана и фенил-триэтоксисилана с использованием спироексазина **19** после УФ окрашивания при температуре -27°C спонтанно не обесцвечиваются, а при температуре +70°C теряют фотохромные свойства [27].

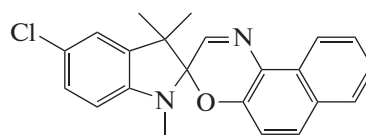
Использование в золь-гелевых слоях силилированного спироексазина **16** оказывает незначительное влияние на фотоокрашиваемость фотохромного соединения, но реакция темного обесцвечивания не подчиняется кинетике первого порядка и существенно замедляется [28].

Сравнительное исследование фотохромизма соединения **13** и **18**, введенных в золь-гелевую матрицу путем пропитки, показало, что первое из них характеризуется более быстрой темновой релаксацией фотоиндуцированного состояния в исходную форму [29].

Фотохромные золь-гелевые системы на основе спироексазинов **20** и **21** оказались весьма привлекательными для получения фотохромных волокон [30–34].



20



21

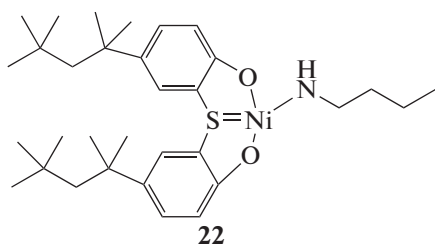
С использованием спироексазина **20** были приготовлены золь-гелевые системы на основе фенилтриэтоксисилана и октилтриэтоксисилана [30]. Оказалось, что шерстяное волокно с нанесенным фотохромным золь-гелевым покрытием обладало практически приемлемыми свойствами. При этом длинноцепочечные октил-заме-

щенные силаны обеспечивали более высокие эффективность фотоокрашивания и термического обесцвечивания, чем фенил-замещенные силаны [30]. Этот вывод был подтвержден результатами сравнительного исследования шерстяных волокон с использованием 5 прекурсоров золь-гелевых систем [31].



Для улучшения моющих и абразивных свойств без ухудшения фотохромных превращений предлагается использовать эпоксидные группы в золь-гелевых матрицах, получаемые в результате гидролиза и конденсации алкильных производных триалкоксилана и 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана [32].

Повышение устойчивости фотохромных спирооксазинов к необратимым фотопревращениям в состав золь-гелевых покрытий достигалось использованием УФ-стабилизаторов, гидрофобной обработкой пор и нанесением дополнительного золь-гелевого покрытия [33]. Наилучшие результаты были получены для УФ-стабилизатора 2,2'-тиобис(4-трет-октилфенолято) N-бутиламино никеля(II) **22**, перехватывающего радикалы.



Фотохромные золь-гелевые покрытия были успешно использованы для получения полиэтилентерефталатных волокон [34].

### 2.2. Системы на основе хроменов

Хромены испытывают фотохромные превращения, подобные спиропиранам и спирооксазинам (схема 5) [1].

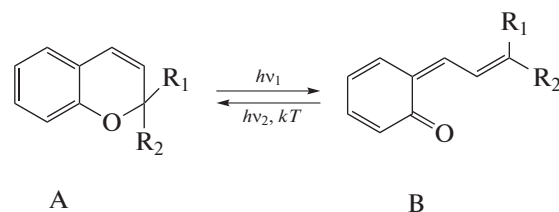
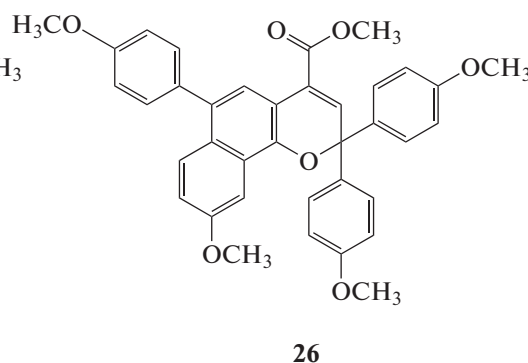
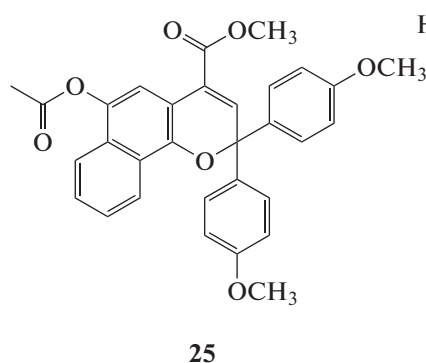
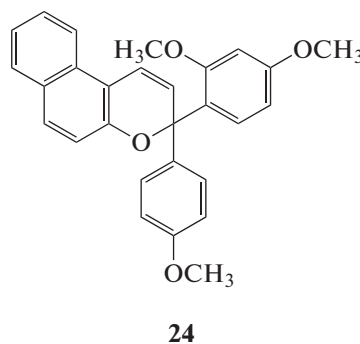
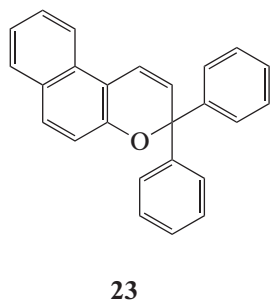


Схема 5

Фотохромные свойства обнаружены для золь-гелевых покрытий с использованием хроменов **23–26** [35].



Для изготовления золь-гелевых покрытий использовалась смесь тетраэтилсиликата и этилтриацетоксисилана (1 : 1). Спектрально-кине-

тические характеристики этих соединений в растворах и золь-гелевых слоях приведены в табл. 2.

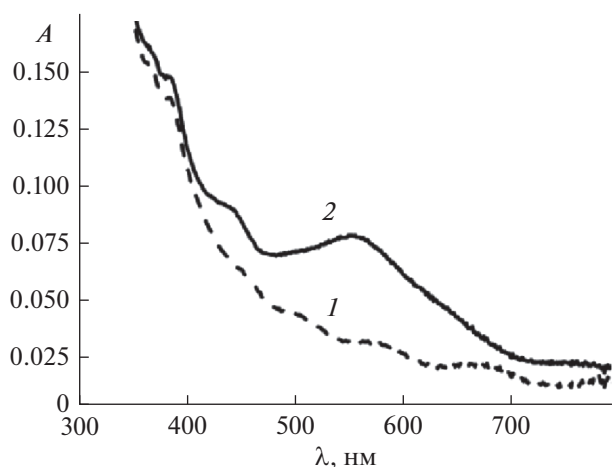
**Таблица 2.** Спектрально-кинетические характеристики хроменов в растворах и золь-гелевых слоях

Хромен	$\lambda_{\text{эт}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{тгф}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{соп}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{зг}}^{\text{макс}}$ , нм	$k \times 10^3$ , мин	$d$ , мкм
23	435	428	430	476	$k_1 = 93.8$ $k_2 = 7.90$	1.1
24	502	495	509	505	$k_1 = 30.2$ $k_2 = 0.17$	0.8
25	490	479	485	311	$k_1 = 93.8$ $k_2 = 7.9$	0.9
26	533 434	529 433	542 439	532 438	$k_1 = 93.8$ $k_2 = 7.9$	1.4

*Примечание:*  $\lambda^{\text{макс}}$  – длины волн максимумов полос поглощения фотоиндуцированной окрашенной формы в этаноле (эт), тетрагидрофуране (тгф), диэтилен гликоль бис(аллил карбонат) гомополимера (соп), золь-гелевом слое (зг);  $k$  – константа скорости темного обесцвечивания фотоиндуцированной окрашенной формы;  $d$  – толщина золь-гелевого слоя.

Полученные тонкие золь-гелевые слои проявляют интенсивное УФ-окрашивание в силу высокой концентрации хроменов в слое. Наибольшей скоростью термического обесцвечивания обладает незамещенный хромен **23**, но реакция обесцвечивания характеризуется двухэкспоненциальной кинетикой. Наиболее широкой полосой фотоиндуцированного поглощения характеризуется соединение **26** (рис. 4).

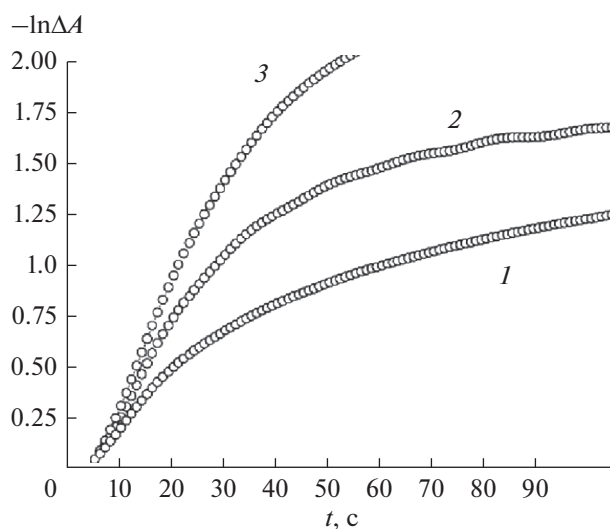
Спектрально-кинетические свойства фотохромных молекул нафтопиранов в золь-гелевых покрытиях существенно зависят от полярности пор, в которых находятся эти молекулы, от природы органических групп (метильные, фенильные и изобутильные) в ормосильной матрице [36]. Большие изобутильные группы приводят к существенному снижению полярности пор, что приводит к резкому ускорению процесса темного обесцвечивания (рис. 5).



**Рис. 4.** Спектры поглощения золь-гелевого слоя с использованием соединения **26** до 1 и после УФ-облучения 2.

С использованием нафтопирана **24** в золь-гелевой матрице, модифицированной фенильными группами, исследована зависимость фотохромных свойств пленок толщиной 0.8–1.2 мкм от их обработки, а именно времени и температуры гидролиза и конденсации золь, содержания фотохромного соединения и времени отверждения [37].

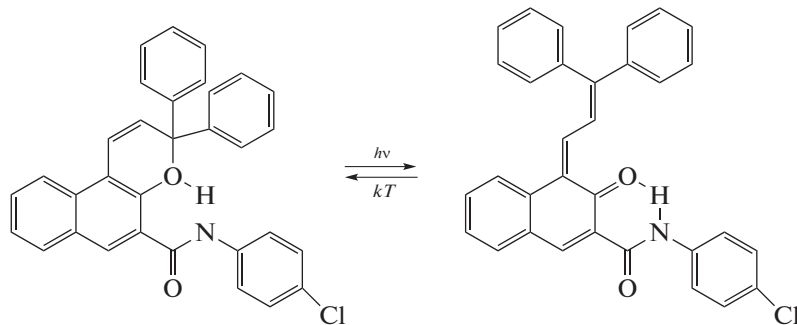
Функционализация поверхности золь-гелевых слоев позволяет управлять эффективностью фотохромных превращений хромена **24**, в частности эффективностью фотоокрашивания и скоростью термического обесцвечивания [38]. Слои ормосила, модифицированного пентафторфенильными группами, в отличие от золь с фенильными группами характеризуются более сильным взаимодействием фторированных групп с поверхностными гидроксильными группами, что приводит к умень-



**Рис. 5.** Кинетика темного обесцвечивания хромена **23** в золь-гелевых покрытиях, содержащих фенильные 1, метильные 2 и бутильные 3 группы в ормосильной матрице.

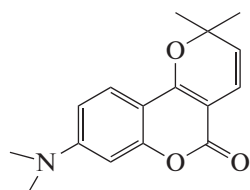
шению размера пор. В результате этого увеличиваются стерические затруднения образованию фотоиндуцированной формы хромена и ускорению процесса темнового обесцвечивания.

Впервые получены фотохромные золь-гелевые покрытия на основе смеси полиметилсилоксана и полидиметилсилоксана с новым фотохромным хроменом **27** [39].



**27**

Установлено, что эффективность фотохромных превращений хромена **28** в золь-гелевых покрытиях существенно повышается при введении в них наноразмерных стержней серебра за счет локального плазмонного резонанса (рис. 6) [40].



**28**

### 2.3. Системы на основе диарилэтенов

В отличие от спиросоединений и хроменов фотохромные превращения между бесцветной открытой формой А и окрашенной циклической формой В осуществляются только под действием активирующего излучения, поглощаемого этими формами (схема 6) [1]. Типичные фотоиндуцированные спектральные изменения диарилэтена **29** представлены на рис. 7, а цикличность фотохромных превращений – на рис. 8 [14].

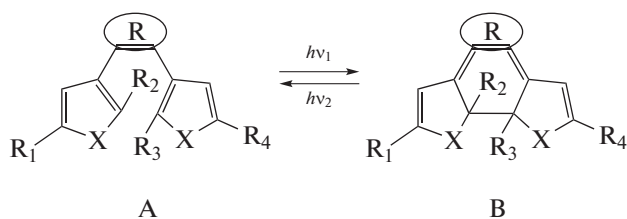
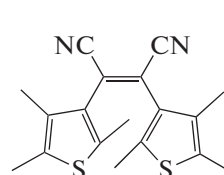
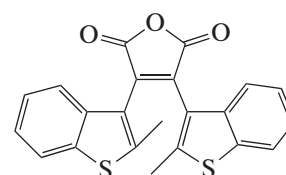


Схема 6



**29**



**30**

Флуоресцентное исследование фотохромных золь-гелевых слоев на основе полиэтиленгликолевого полисисилана и тетраэтоксисилана содержащих 5 вес. % фотохромного диарилэтена **30** из класса малеиновых ангидридов, показало, что наблюдаемый в этих слоях большой Стоксов сдвиг (0.81 эВ) обусловлен сильным полярным взаимодействием между фотохромными молекулами и структурными элементами полиэтиленгликоля ( $\mu_e - \mu_g = 8.4$  D) [41].

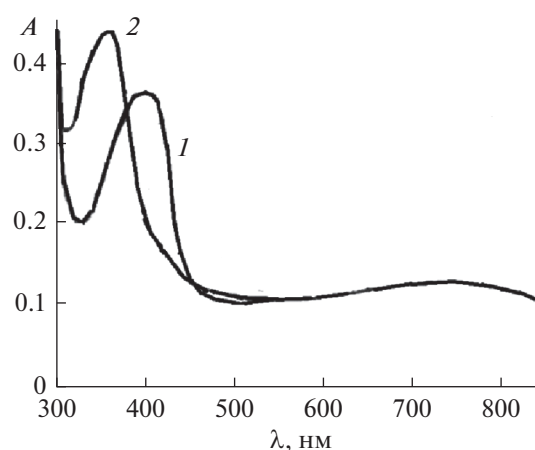
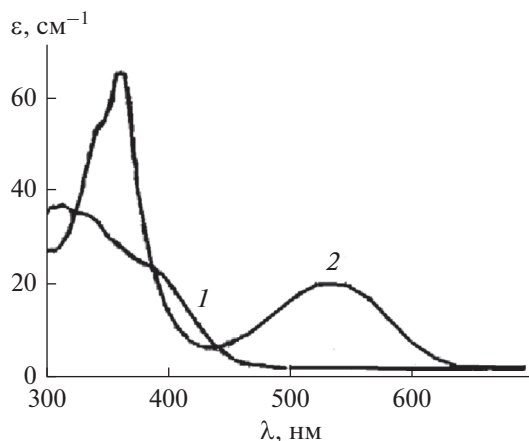
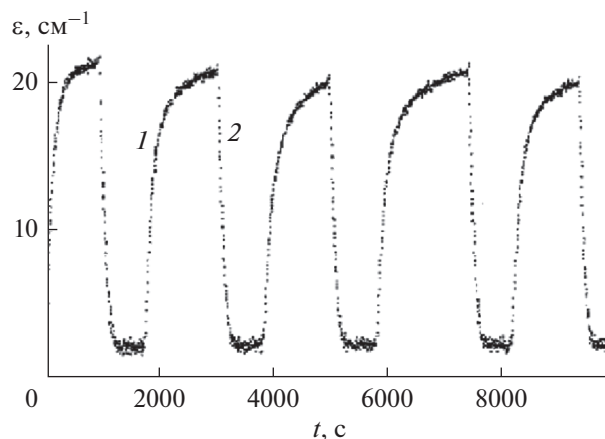


Рис. 6. Спектры поглощения золь-гелевого слоя, содержащего Ag стержень и хромен **28**, при комнатной температуре до 1 и после УФ-облучения 2.



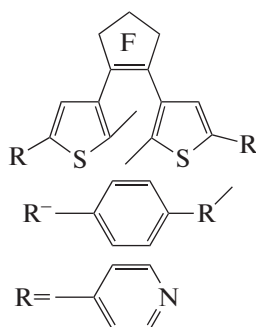
**Рис. 7.** Спектры поглощения золь-гелевого слоя на основе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с использованием диарилэтена **29** до **1** и после **2** облучения светом в области 400–440 нм.



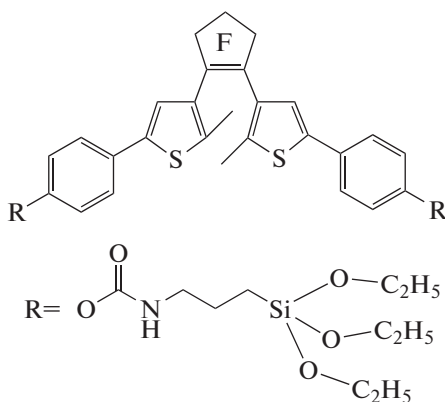
**Рис. 8.** Кинетика фотохромных превращений золь-гелевого слоя на основе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с использованием диарилэтена **29**, измеренная при 535 нм при попеременном облучении светом с  $\lambda = 436.5$  и 578 нм.

Фотохромные золь-гелевые твердотельные пленки обладают высоким оптическим качеством и приемлемыми физико-химическими свойствами,

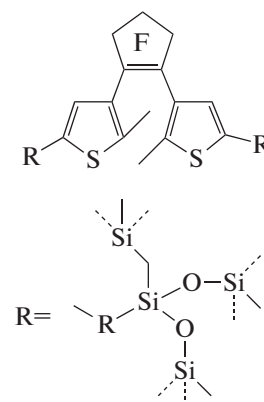
поэтому они являются привлекательными оптическими покрытиями для оптических устройств с обратимым фотоиндуцированным изменением показателя преломления [42–44].



**31, 32**



**33**



**34**

Для фотохромных золь-гелевых слоев с использованием диарилэтена **32** фотоиндуцированное изменение показателя преломления составляет  $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$  при 785 нм (табл. 3) [42]. Фотохромные золь-гелевые слои микронной толщины с диарилэтаном **33** проявляют более высокое фотоиндуцированное изменение показателя преломления, равное  $\Delta n = 4 \times 10^{-2}$  на длине волны 785 нм (табл. 3) [43].

Золь-гелевые слои с использованием диарилэтена **34** обеспечивают обратимое фотоиндуцированное изменение показателя преломления

**Таблица 3.** Спектральные и оптические свойства золь-гелевых слоев на основе диарилэтанов

Диарилэтан	$\lambda_{\text{A}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$ , нм	$n_{\text{A}}^{633}$	$n_{\text{B}}^{633}$	$n_{\text{A}}^{785}$	$n_{\text{B}}^{785}$
<b>31</b>	305	595	—	—	—	—
<b>32</b>	303	591	1.495	1.4330	1.4245	1.4275
<b>33</b>	290	587	—	—	1.5330	1.5730

$n = 0.015$  при  $\lambda = 1300$  нм, что позволяет использовать это соединение для разработки регистрирующих сред с неdestructивным считыванием информации для устройств оптической памяти [44].

2.4. Системы на основе азокрасителей

Фотохромные превращения производных азобензола представляют собой фотоиндуцированную обратимую терморелаксирующую *транс-цис* изомеризацию (схема 7) [1].

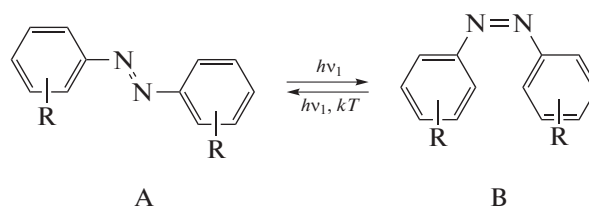
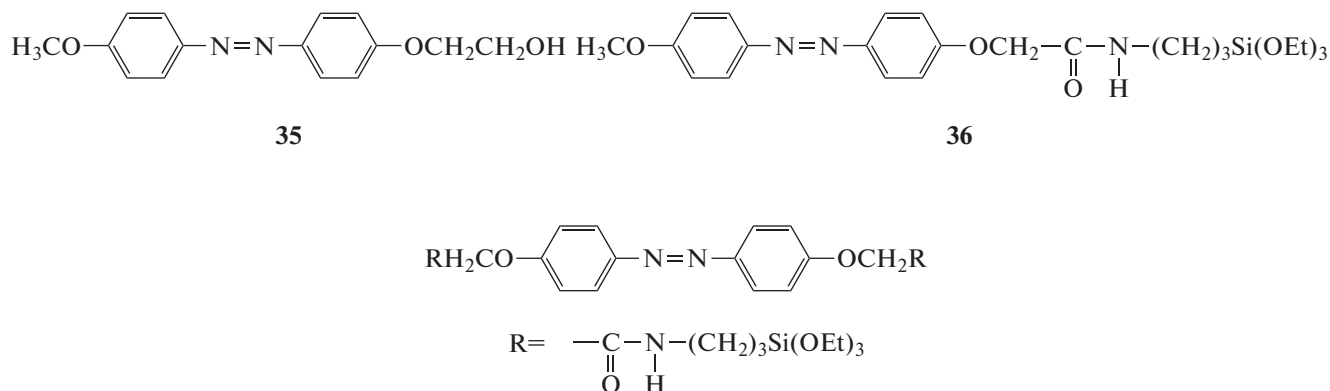


Схема 7

Фотохромные золь-гелевые слои были получены полимеризацией тетраэтилортосиликата с добавками производных азобензола **35–37** [45–47].



37

На рис. 9 приведены типичные фотоиндуцированные изменения спектров поглощения золь-гелевой пленки, содержащей азокраситель **35**.

По сравнению с фотохромными полимерными пленками эффективность процесса фотоиндуцированной *транс-цис* изомеризации снижается, что связывается с более высокой твердостью золь-гелевых пленок [45]. Твердость этих пленок зависит от концентрации воды, используемой при их изготовлении. В результате сравнительного исследования фотохромных свойств соединений **35–37** в растворах, пленках полиметилметакрилата (ПММА) и золь-гелевых слоях показано, что в случае растворов и пленок ПММА триэтоксисилильные заместители не влияют на эффективность фотохромных превращений (табл. 4). В то же время эффективность фотоизомеризации азокрасителей резко снижается в золь-гелевых твердых матрицах [46]. С увеличением количества триэтоксисилильных групп твердость матрицы возрастает вследствие химического взаимодействия этих групп с силикатной матрицей. Эффективность фотоизомеризации возрастает в объемных золь-гелевых слоях вследствие увеличения размера пор в таких слоях (табл. 4) [47].

Фотохромные золь-гелевые слои на основе полимерного азокрасителя **38** обеспечивают фотоиндуцированное изменение показателя прелом-

ления  $\Delta n = 6 \times 10^{-4}$  при облучении лазерным излучением с длиной волны  $\lambda = 532$  нм, мощностью 10 мВт [48]. При облучении 1 мм<sup>2</sup> этого материала время фотоотклика составляет 50 мс.

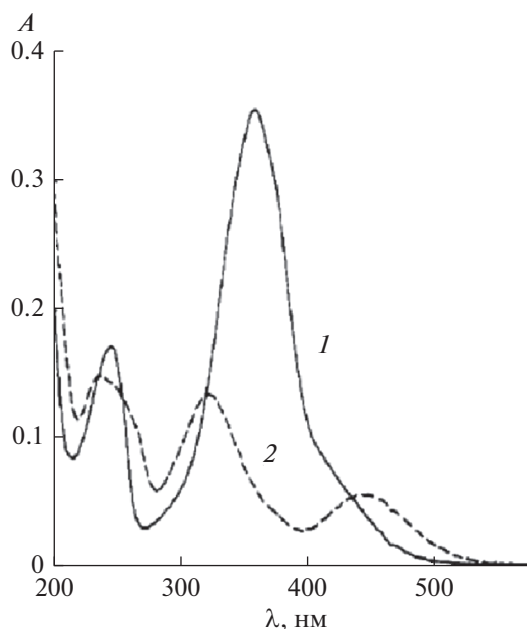
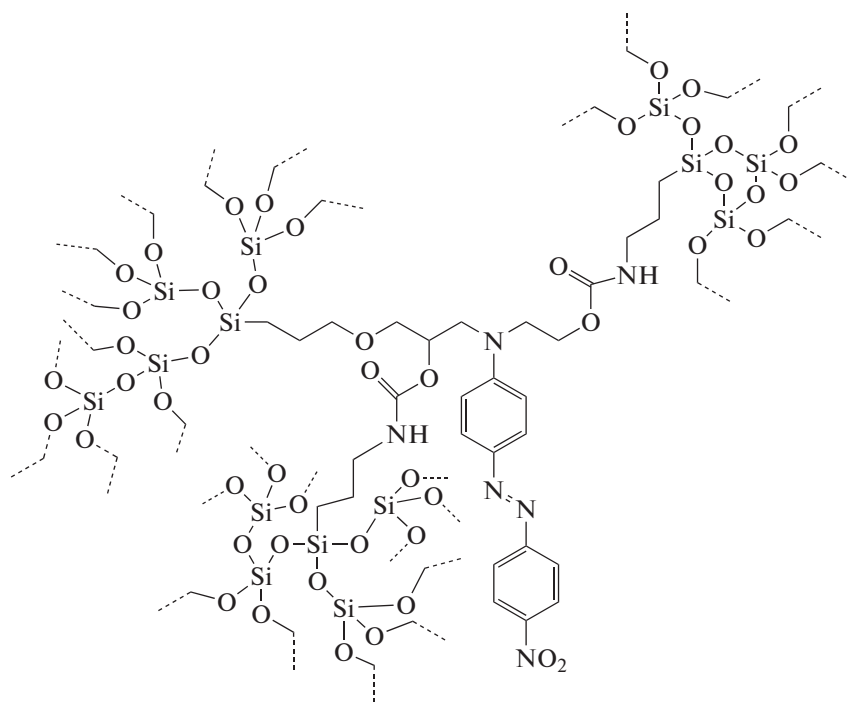


Рис. 9. Спектры поглощения золь-гелевой пленки, содержащей азокраситель **35**, до 1 и после УФ-облучения 2.

**Таблица 4.** Эффективность фотоконверсии (в %) азокрасителей из *транс*- в *цис*-изомер

Соединение	Этанол	ПММА пленка	Золь-гелевая пленка	Золь-гелевый толстый слой
35	93	93	60	91
36	94	94	60	86
37	95	91	42	66



38

Это открывает перспективы создания оптических фотоуправляемых золь-гелевых пленок с использованием азокрасителей толщиной 2 мкм для регистрации голограмм с высокой дифракционной эффективностью (до 25%) [44].

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования золь-гелевых систем, содержащих фотохромные соединения из классов терморелаксирующих спиросоединений,

хромонов и азокрасителей, а также термически необратимых диарилэтенон, показывает, что на их основе могут быть созданы фотохромные тонкослойные покрытия, испытывающие эффективные фотохромные превращения. В отличие от полимерных фотохромных пленок они характеризуются высокой механической прочностью и термостойкостью. По сравнению с фотохромными силикатными стеклами на основе галогенидов серебра они позволяют получать при низких температурах покрытия микронной толщины с селективным по-

глошением, обусловленным применением органических фотохромных соединений.

В зависимости от компонентного состава и структуры пор золь-гелевых матриц на основе фотохромных систем, содержащих спиросоединения (нитрозамещенные спиропираны и спирооксазины), могут быть созданы фотохромные покрытия с положительным или отрицательным фотохромизмом. Последний тип фотохромизма обусловлен образованием протонированных комплексов мероцианиновой или мерооксазиновой форм спиросоединений.

Благодаря своим свойствам фотохромные золь-гелевые покрытия могут использоваться при разработке фотоуправляемых светомодулирующих устройств и оптических элементов для средств фотоники, светочувствительных регистрирующих сред для оптической памяти и тканевых материалов с фотоиндуцированным динамическим изменением окраски.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части анализа результатов разработки фотохромных золь-гелевых покрытий и РФФИ (проект № 18-03-00650) в части анализа фотохромных свойств золь-гелевых систем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Eds. Tian H. and Zhang J. Germany, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016.
2. Dotsenko A.V., Glebov L.V., Tsekhomsky V.A. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. Boca Raton – N.Y.: CRC Press, 1998.
3. Brinker C.J., Sherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990.
4. Pardo R., Zayat M., Levy D. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 672.
5. Iler R. K. The Chemistry of Silica. N.Y.: Wiley, 1979.
6. Levy D., Avnir D. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 4734.
7. Levy D., Del Monte F., Otón J.M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol., 1991. V. 8. № 1, 2, 3. P. 931.
8. Levy D. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 297(1). P. 31.
9. Leautic A., Dupont A., Yu P. et al. // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 1297.
10. Bae J.Y., Jung J.-I., Bae B.-S. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 8. P. 2503.
11. Hori T., Tagaya H., Nagaoka T. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 121–122. P. 530.
12. Tagaya H., Nagaoka T., Kuwahara T. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 1998. V. 21. P. 395.
13. Levy D., Einhorn S., Avnir D. // J. Non-Crystal. Solids. 1989. V. 113. № 2–3. P. 137.
14. Nogami M., Abe Y. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 22. P. 5789.
15. Schaudel B., Guermeur C., Sanchez C. et al. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 1. P. 61.
16. Nakazumi H., Nagashiro R., Matsumoto S. et al. // Proc. SPIE. 1994. V. 2288. P. 402.
17. Nakazumi H., Makita K., Nagashiro R. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. № 1, 2, 3. P. 901.
18. Biteau J., Chaput F., Boilot J.-P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 21. P. 9024.
19. Hou L., Hoffmann B., Mennig M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 635.
20. Hou L., Schmidt H. // J. Mater. Sci. 1996. V. 3. № 13. P. 3427.
21. Hou L., Mennig M., Schmidt H.K. // Proc. SPIE. 1994. V. 2255. P. 26.
22. Hou L.H., Hoffmann B., Mennig M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 635.
23. Biteau G.M., Tsivgoulis F., Chaput J.P. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 297. P. 49.
24. Hou L., Mennig M., Schmidt H.K. // Proc. SPIE. 1994. V. 2288. P. 328.
25. Hou L., Schmidt H., Hoffmann B. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. № 1, 2, 3. P. 927.
26. Hou L., Hoffmann B., Schmidt H. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997. V. 8. № 1, 2, 3. P. 923.
27. Alvarez-Herrero A., Garranzo D., Pardo et al. // Phys. Stat. Sol. (c) 2008. V. 5. № 5. P. 1160.
28. Hou L., Schmidt H. // Mater. Lett. 1996. V. 27. P. 215.
29. Raboin L., Matheron M., Biteau J. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. № 27. P. 3242.
30. Cheng T., Lin T., Brady R. et al. // Fibers and Polymers. 2008. V. 9. № 5. P. 521.
31. Cheng T., Lin T., Brady R. et al. // Fibers and Polymers. 2008. V. 9. № 3. P. 301.
32. Lin T., Cheng T., Brady R. et al. // Adv. Sci. Technol. 2008. V. 60. P. 21.
33. Parhizkar M., Zhao Y., Wang X. et al. // J. Eng. Fibers and Fabrics. 2014. V. 9. № 3. P. 65.
34. Periyasamy A. P., Vikova M., Vik M. // J. Text. Inst. 2020. V. 111. № 6. P. 808.
35. Zayat M., Levy D. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 727.
36. Zayat M., Pardo R., Levy D. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2899.
37. Pardo R., Zayat M., Levy D. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 703.
38. Pardo R., Zayat M., Levy D. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 1734.
39. Fang Y., Meng Q., Wang Z. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015. V. 73. P. 293.
40. Ho M.-L., Chi B.-J., Hung T.-Y. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2013. V. 15. P. 5969.

41. *Kim E., Choi K.H., Rhee S.B.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5726.
42. *Biteau J., Tsivgoulis G. M., Chaput F. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997. V. 297. № 1. P. 65.
43. *Biteau J., Chaput F., Lahlil K. et al.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 7. P. 1945.
44. *Chaput F., Biteau J., Lahlil K. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 344. P. 77.
45. *Ueda M., Kim H. B., Ikeda T. et al.* // *Chem. Mater.* 1992. V. 4. № 6. P. 1229.
46. *Ueda M., Kim H.-B., Ikeda T. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. V. 163. № 2. P. 125.
47. *Ueda M., Kim H.-B., Ichimura K.* // *Chem. Mater.* 1994. V. 6. № 10. P. 1771.
48. *Ke X., Yan X., Song S. et al.* // *Opt. Mater.* 2007. V. 29. P. 1375.



УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

© 2021 г. А. Б. Гильман<sup>а</sup>, \*, \*\*, М. С. Пискарев<sup>а</sup>, А. А. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70,  
Москва, 117393 Россия

\*E-mail: plasma@ispm.ru

\*\*E-mail: gilmanab@gmail.com

Поступила в редакцию 08.10.2020 г.

После доработки 22.10.2020 г.

Принята к публикации 26.10.2020 г.

Представлен анализ литературных данных по модифицированию полиэтилентерефталата под воздействием низкотемпературной плазмы. Рассмотрено использование современных инструментальных методов для изучения свойств обработанных образцов полимера (измерение контактных углов смачивания и расчеты поверхностной энергии и ее компонентов, рентгенофотоэлектронная спектроскопия и Фурье-ИК-спектроскопия, атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия). Показано изменение контактных свойств, химической структуры и морфологии модифицированной поверхности полиэтилентерефталата. Приведены данные изучения гемосовместимости, антибактериальной устойчивости, адгезии и пролиферации клеток после воздействия плазмы на полиэтилентерефталат.

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, модифицирование поверхности, низкотемпературная плазма, гидрофильность, химическая структура, морфология поверхности пленок, гемосовместимость, антибактериальная устойчивость, адсорбция и пролиферация клеток

DOI: 10.31857/S0023119321020066

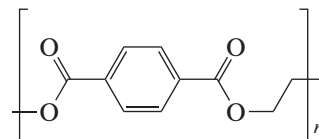
### ВВЕДЕНИЕ

Для использования в медицине и биологии полимерные материалы должны быть биосовместимыми, т.е. не вызывать побочных клинических проявлений и индуцировать клеточный или тканевый ответ, необходимый для достижения терапевтического эффекта [1–9].

В настоящее время полимеры, пригодные для использования в медицине и биологии, могут быть получены как путем синтеза новых материалов, так и путем модифицирования уже существующих с использованием различных химических и физических методов. Одним из наиболее эффективных и технологичных методов модифицирования является воздействие низкотемпературной плазмы [1, 10–13]. Преимущество данного подхода состоит в его эффективности и экологичности, он позволяет исключить жидкостные методы обработки, связанные с использованием химических реагентов. Толщина модифицированного слоя при этом составляет, как правило, до нескольких десятков нанометров [14]. Установки для модифицирования полимерных пленок, ткани, волокон и порошков в плазме находят широкое применение

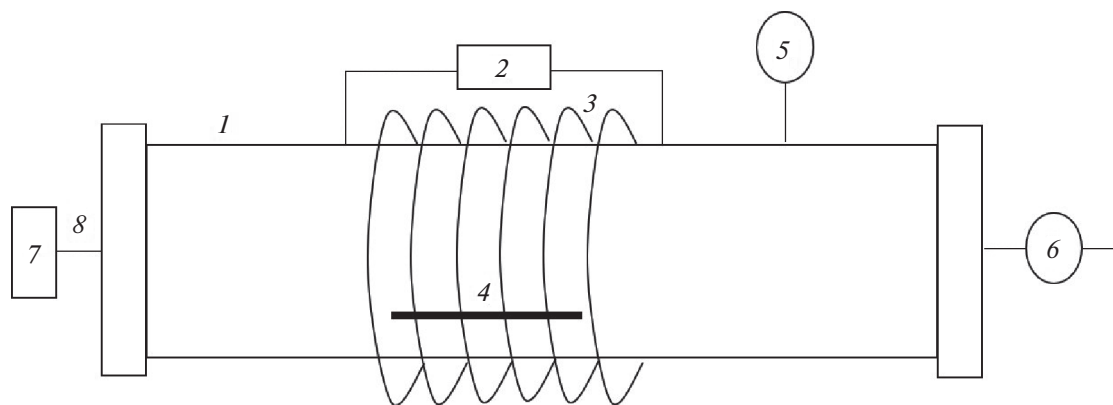
в мировой практике для обработки образцов больших размеров [1, 15–17].

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) — полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля, структурная формула которого приведена ниже.



Полимер характеризуется химической и гидролитической стойкостью к воздействию водяного пара, пластичностью, обладает высокой механической прочностью, стоек к истиранию, термодеструкция ПЭТФ происходит в температурном диапазоне 290–310°C. Нами было показано, что воздействие разряда постоянного тока приводит к существенной гидрофилизации поверхности полимера, а толщина модифицированного слоя составляет ≤20 нм [18].

В России ПЭТФ используют, в основном, для изготовления емкостей различного вида и назначения (в первую очередь, пластиковых бутылок) и в меньшей степени для переработки в волокна,



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки для модифицирования в ВЧ-плазме пониженного давления индукционного разряда: 1 – реакционная камера, 2 – ВЧ-источник питания, 3 – индукционная ВЧ-катушка, 4 – образец, 5 – вакуумметр, 6 – система вакуумирования, 7 – емкость с рабочим газом, 8 – подача рабочего газа.

пленки и другие изделия. В мировой практике большая часть ПЭТФ идет на производство нитей, волокон и пленок, в последнее время полимер все чаще используется в медицине и биологии. В этой связи поверхность ПЭТФ для ряда медицинских применений необходимо модифицировать таким образом, чтобы обеспечить адгезию клеток, отсутствие неблагоприятных реакций и адсорбции белков крови. Кроме того, в зависимости от назначения имплантата желательны такие характеристики как устойчивость к окислению, прочность и гибкость.

#### МЕТОДИКИ И УСТАНОВКИ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЭТФ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Для модифицирования поверхности ПЭТФ в низкотемпературной плазме применяют различные типы газовых разрядов: разряды пониженного давления – высокочастотный (ВЧ) разряд, микроволновый (СВЧ) разряд, разряд постоянного тока (ПТР) и диэлектрический барьерный разряд (БР), последний, в основном, при атмосферном давлении.

При проведении экспериментов используют лабораторные и промышленные установки ВЧ-разряда с частотой 13.56 и 27.12 МГц [19–48]. На рис. 1 приведена принципиальная схема установки для модифицирования в ВЧ-плазме пониженного давления индукционного разряда. В реакционной камере 1 с помощью ВЧ-источника питания 2 и индукционной катушки 3 создается ВЧ-разряд, в зону горения плазмы помещают модифицируемый образец 4. Вакуумирование установок обеспечивается с помощью системы вакуумирования 6, контроль давления в рабочей камере осуществляется вакуумметром 5. Подачу рабочего газа проводят через систему напуска 8 из емкости 7.

Использование обработки в плазме пониженного давления с индукционным ВЧ-разрядом (27.12 МГц, мощность 150 Вт) для модифицирования пленки ПЭТФ толщиной 125 мкм в атмосфере рабочих газов  $O_2$  и  $N_2$  привело к образованию на поверхности новых кислород- и азотсодержащих групп и изменению ее морфологии, что обеспечило существенное увеличение гидрофильности, необходимое для успешного прикрепления и роста эндотелиальных клеток пупочной вены человека [20].

С помощью лабораторной установки, включающей обработку поверхности ПЭТФ в ВЧ-разряде в атмосфере  $O_2$  (13.56 МГц, 50 Вт, 1.33 Па, 1–5 мин) и последующее нанесение серебра методом магнетронного распыления мишени с использованием переменного или постоянного тока, была показана возможность получения антибактериальных покрытий [35].

Среди промышленных установок ВЧ-разряда для модифицирования поверхности ПЭТФ используют Edwards E306A (Великобритания) [40], HD-1 (Китай) [43], Technics 800-11 (США) [44], Anatech SP 100 (США) [45], Denton DV-502 A (Швейцария) [46], SurFx AtomfloTM 400L [47] и Atomflo 350 L [48] (США).

Для исследований применяют лабораторные [49, 50] и промышленные установки с разрядом постоянного тока – Balzers SCD 050 и BAL-TEC SCD 050 (Германия) [51–53], а также лабораторные [54] и промышленные установки с микроволновым (СВЧ) разрядом (2.45 ГГц) Plaslan 500 (Германия) [55], ASTEX (Великобритания) [56] и Europlasma NV [57]. В [56] в вакуумную камеру было введено устройство для магнетронного катодного распыления серебра (Angstrom Sciences, США), а модифицированный образец с помощью механического манипулятора перемещали непосредственно в рабочую камеру рентгенофотоэлек-

тронного спектрометра Kratos Axis 165 без вынесения на воздух. Это дало возможность наиболее точного определения вида и числа новых функциональных групп, образующихся на поверхности полимера и приводящих к его гидрофилизации.

Для модифицирования ПЭТФ используют лабораторные [58–65] и промышленные [66–71] установки диэлектрического барьерного разряда (БР), функционирующие при атмосферном или достаточно высоком давлении рабочего газа. На рис. 2 представлена принципиальная схема установки БР для модифицирования образцов полимера. Питание разряда осуществляется от источника напряжения  $I$ , зона плазмы  $6$  возникает между верхним  $2$  и нижним заземленным  $4$  электродом  $5$ , на котором помещают обрабатываемый образец  $3$ . В качестве газовой фазы часто используют атмосферный воздух, как правило, помещение в этом случае должно быть высокого класса чистоты, так как промышленные установки не всегда имеют реакционной камеры. Такое устройство характерно для установок, позволяющих обрабатывать рулонные материалы большого размера (пленки, ткани, волокна). Модифицирование пленки ПЭТФ толщиной 50 мкм с использованием лабораторной установки БР (верхний электрод подключен к источнику переменного тока частотой 10 кГц, нижний электрод заземлен через сопротивление 100 Ом), рабочий газ –  $O_2$  (подается в рабочую камеру) приводило к существенной гидрофилизации поверхности – величина краевого угла смачивания по воде ( $\theta_v$ ) уменьшалась от 75 до  $\sim 30^\circ$ , в течение длительного времени нахождения на воздухе при комнатных условиях (2000 ч) поверхность оставалась гидрофильной [63]. Воздействие БР приводило к образованию новых кислородсодержащих групп, что способствовало улучшению контактных свойств полимера.

Для исследований используют также промышленные установки БР APJet Inc. (США) [66], Coating Star (Германия) [67], APPJ Plasmatreated (Германия) [68–70], а при модифицировании размерных образцов волокон и ткани (рулонных материалов) из ПЭТФ в [71] была с успехом применена промышленная установка БР Coating System (Германия) с рабочей частотой 26 кГц. Было показано, что величина  $\theta_v$  уменьшалась от  $80^\circ$  до  $42^\circ$ , что приводило к улучшению антибактериальной активности поверхности обработанной ткани из ПЭТФ.

Известны исследования поверхности ПЭТФ, модифицированной с помощью облучения лазером или вакуумным УФ-излучением [72–75]. Результаты сравнительного исследования воздействия на поверхность пленки ПЭТФ толщиной 50 мкм (Goodfellow, Великобритания) облучения в атмосфере воздуха с помощью ArF-эксимерно-

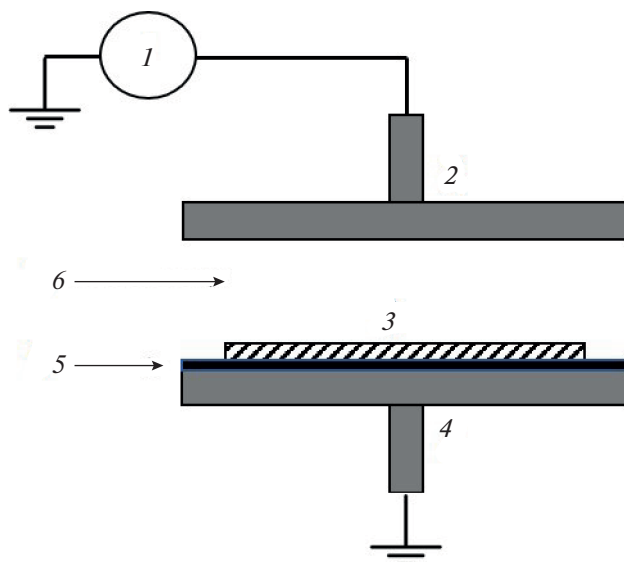


Рис. 2. Схема установки для модифицирования в плазме БР: 1 – источник питания, 2 – верхний электрод, 3 – модифицируемый образец, 4 – заземление нижнего электрода, 5 – нижний электрод, 6 – зона плазмы.

го лазера ( $\lambda = 193$  нм, Lambda Physik Complex, Германия) и в высоком вакууме с помощью Nd : YAG лазера (облучение пульсирующим вакуумным ультрафиолетовым излучением), показали, что изменения морфологии поверхности, возникающие в результате воздействия ВУФ-излучения, приводили к существенному улучшению адгезии и пролиферации эмбриональных клеток китайского хомячка, тогда как воздействие эксимерного лазера вызывало заметно меньшие изменения морфологии и давало меньший биологический эффект [72, 73]. Использование  $CO_2$ -импульсного лазера ( $\lambda = 9.25$  мкм, Lumonics 103-2, Германия) и эксимерного лазера KrF ( $\lambda = 248$  нм, Model 1812, Physics Instrumentation Center-RAS, Россия) для модифицирования пленки ПЭТФ толщиной 70 мкм (Dupont) [74] вызывало гидрофилизацию поверхности и изменение ее морфологии, обеспечивающие значительное увеличение адсорбции и роста клеток фибробластов мыши L929.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЭТФ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ В ПЛАЗМЕ И ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследования модифицированной поверхности ПЭТФ проводят с помощью ряда современных физико-химических методов. Это изучение гидрофильности или гидрофобности поверхности (смачиваемости) путем измерения краевых углов смачивания по полярной и неполярной

**Таблица 1.** Изменение краевого угла смачивания по воде ( $\theta_b$ ), полной поверхностной энергии ( $\gamma$ ), ее полярного ( $\gamma^p$ ) и дисперсионного ( $\gamma^d$ ) компонентов пленок ПЭТФ в результате воздействия разрядов различных типов

Обработка		$\theta_b$ , град	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>			Литература
			$\gamma$	$\gamma^p$	$\gamma^d$	
ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 100 мкм, 30 В, He, 100 Па, 40 с.	Исходный	72.4	48.4	7.0	41.4	[29]
	Обработанный	32.3	72.6	32.0	40.6	
ПТР, 40 мкм, 50 МА, воздух, 20 Па, 50 с	Исходный	80	26.5	12.4	14.1	[49]
	Обработанный на аноде	12	71.6	55.0	16.6	
	Обработанный на катоде	10	72.2	55.8	16.4	
БР, 150 мкм, He, атмосферное давление, 5 кГц, 40 Вт, 10 с	Исходный	76	43.27	3.91	39.36	[65]
	Обработанный	34	60.46	35.14	25.32	

жидкостям с расчетом полной поверхностной энергии, ее полярного и дисперсионного компонентов; исследование изменения химического состава и химической структуры методами рентгенофотоэлектронной и Фурье-ИК-спектроскопии; изучение изменения морфологии поверхности методами атомно-силовой микроскопии, профилометрии и сканирующей электронной микроскопии. Изучают также изменение адгезионных свойств и влагопоглощения модифицированного полимера.

Одним из наиболее важных результатов процесса модифицирования поверхности ПЭТФ является существенное увеличение гидрофильности, обеспечивающее рост адгезии и пролиферации клеток на поверхности полимера. Величина краевого угла смачивания по воде ( $\theta_b$ ) для исходного полимера в зависимости от метода получения изучаемых образцов (пленок, волокон, ткани и т.п.) составляет 72°–87°, а воздействие ВЧ и СВЧ-разрядов, а также ПТР, БР и лазерного излучения приводит к ее существенному уменьшению [19–25, 27–33, 36–42, 44, 47–52, 55, 58–61, 63, 65–67, 70, 71, 74]. В качестве примера в табл. 1 приведены данные по изменению  $\theta_b$ , полной поверхностной энергии ( $\gamma$ ), ее полярного ( $\gamma^p$ ) и дисперсионного ( $\gamma^d$ ) компонентов для пленок ПЭТФ, модифицированных в ВЧ-разряде [29], ПТР [49] и БР [65]. Видно, что для модифицированных пленок во всех случаях наблюдается существенное уменьшение  $\theta_b$ , значительное увеличение  $\gamma$  и многократный рост  $\gamma^p$ . Проведенные исследования показали, что увеличение гидрофильности поверхности сохраняется в течение длительного времени. Так для пленок ПЭТФ, модифицированных в ВЧ-

разряде (27.12 МГц, 200 Вт, 75 Па, исходное  $\theta_b = 72^\circ$ ) в атмосфере рабочих газов  $O_2$  и  $N_2$  в течение 3 с, полученные непосредственно после обработки значения  $\theta_b = 8^\circ$  (атмосфера  $O_2$ ) и  $\theta_b = 16^\circ$  (атмосфера  $N_2$ ) возрастали при хранении в течение 14 сут до 20° и ~50° соответственно [24]. В случае воздействия на пленки ПЭТФ ( $\theta_b = 74.8^\circ$ ) БР при атмосферном давлении воздуха полученная величина  $\theta_b = 33.4^\circ$  возрастала через 200 ч хранения до 58°, а наблюдаемое увеличение в значительной степени зависело от условий хранения – влажности и температуры [63]. В обоих указанных выше случаях поверхность оставалась гидрофильной ( $\theta_b < 60^\circ$ ).

Действие лазерного излучения, например,  $CO_2$  пульсирующего лазера с длиной волны 9.25 мкм на пленки ПЭТФ ( $\theta_b = 70.6^\circ \pm 0.6^\circ$ ) приводило к менее выраженной гидрофилизации поверхности (максимум до  $\theta_b = 62.7^\circ \pm 1.9^\circ$ ), наличие которой, с одновременным изменением морфологии, вызывало улучшение адсорбции и роста клеток фибробластов мыши L929 [74].

Следует отметить, что, например, проблема тромбоза при использовании полимерных трансплантатов может быть решена как за счет увеличения гидрофильности, так и за счет увеличения гидрофобности поверхности. Например, в работе [22] поверхность ПЭТФ модифицировали в ВЧ-разряде в атмосфере  $CF_4$ , а в [30] – в атмосфере  $C_2F_4$ . В результате величина  $\theta_b$  в первом случае увеличивалась от 75° до 110°, а во втором случае получали супергидрофобную поверхность – величина  $\theta_b$  возрастала от 78° до 130°–160°. Эксперименты с коронарными эндотелиальными клет-

**Таблица 2.** Изменение химической структуры ПЭТФ по данным РФЭС в результате воздействия ВЧ-разряда пониженного давления и БР при атмосферном давлении

Обработка		C–C 284.8 эВ	C–O C–N 286.4 эВ	O=C–O 288.8 эВ	O=C–NH <sub>2</sub> C=O 287.4 эВ	Литература
ВЧ-разряд, 27.12 МГц, пленка 125 мкм, N <sub>2</sub> , 200 Вт, 75 Па, 3 с	Исходный	67.7	17.9	13.3	–	[26]
	Обработанный в плазме	48.5	23.1	23.2	5.2	
	Обработанный в зоне послесвечения	62.5	18.3	14.9	4.2	
БР, ткань, толщина 0.56мм, пористость 63.5%, 1 кВ, 26 кГц, воздух при атмосферном давлении, “Coating Star”	Исходный	73.5 (285.6 эВ)	15.7	10.8 (289.2 эВ)	–	[71]
	Обработанный	59	20.7	18.8	1.5	

ками в стенках (покрытие каркаса стента клетками, выстилающими внутренний просвет сосуда) показали перспективность использования таких материалов в сосудистых трансплантатах.

С помощью метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучают изменения химического состава и структуры поверхности ПЭТФ, модифицированной в низкотемпературной плазме и под воздействием лазерного излучения [19–27, 29–31, 33, 34, 39, 40, 42–45, 47–51, 53, 55, 56, 58–64, 66, 68, 69, 71–73, 75, 77].

Воздействие плазмы неполимеризующихся газов (воздух, He, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и т.п.) приводит к увеличению на поверхности полимера количества кислород- и азотсодержащих групп. В качестве примера в табл. 2 приведены результаты, полученные при изучении процесса модифицирования образцов пленки ПЭТФ в ВЧ-разряде [26] и БР (ткань) [71]. Видно, что после обработки на поверхности уменьшается количество связей C–C и возрастает количество групп C–O и O=C–O, а также появляются группы C–N и O=C–NH<sub>2</sub>. С образованием этих групп и ростом их количества связано увеличение гидрофильности поверхности ПЭТФ, приводящее к лучшей адсорбции активных веществ, например, низина, и возрастанию активности в борьбе с патогенными организмами, например, *S. aureus* ATCC 6538 и его метициллин-устойчивыми штаммами [71].

Воздействие лазерного излучения приводит к уменьшению атомного содержания кислорода на поверхности ПЭТФ и значительным морфологическим изменениям на микро- и наноуровне [72–74]. В работе [73] было показано, что после облучения источником вакуумного ультрафиолетового излучения в атмосфере Kr с длиной волны 9–70 нм

количество кислорода уменьшалось с 27.94% до 19.77%, по-видимому, за счет уменьшения количества функциональных O–C=O групп. Однако при этом наблюдалось значительное увеличение шероховатости поверхности, которое обеспечивало адсорбцию и рост клеток яичников китайского хомячка, высеянных на поверхность ПЭТФ, полученную после облучения УФ-лазером.

При изучении изменений химического состава модифицированной в плазме поверхности ПЭТФ используют также методы ИК-спектроскопии, в том числе многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) – для определения количества кислородсодержащих групп [37, 38, 40, 46, 62, 47, 65, 75] и установления осаждения полимерной пленки иной химической природы с помощью полимеризации прекурсоров в плазме [39, 41, 46, 55, 56]. В работах [37, 38] трековые мембраны из ПЭТФ модифицировали в ВЧ-разряде в среде неполимеризующихся газов (13.56 МГц, рабочие газы воздух, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и смеси N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, 70 Вт, 10 мин). Методом ИК-спектроскопии МНПВО было показано, что на поверхности существенно возрастало количество карбоксильных групп – увеличивалась интенсивность полосы поглощения при 1720 см<sup>-1</sup>, а величина эффекта зависела от давления в газовой фазе. Например, при давлении воздуха в разряде 4 Па количество кислорода возрастало на 19%, а при 10.5 Па – на 28%. С помощью ИК-спектроскопии фиксировали осаждение на поверхности ПЭТФ путем полимеризации в плазме тонких пленок на основе пиррола [39], полиэтиленгликоля [41], аллиламимина [55], акриловой кислоты [56], а также иммобилизацию фибриногена [46].

**Таблица 3.** Данные АСМ по изменению средней ( $R_a$ ) и среднеквадратичной ( $R_{ms}$ ) шероховатости для пленок ПЭТФ, модифицированных в ВЧ-разряде, ПТР и БР

Процесс		Время обработки, с	Шероховатость, нм		Литература
			$R_a$	$R_{ms}$	
ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 150 Вт, SO <sub>2</sub> , 30 Па		–	1.2	2.3	[19]
		10	15.2	24.5	
		80	17.6	28.0	
ПТР, 50 мА, воздух, 10 Па	исходный	–	0.51	0.89	[49]
	катод	50	1.21	1.72	
	анод	50	0.89	1.25	
БР, APP Plasmamatreat 19 кГц, 250 В, 5 А, 0.3 МПа, воз- дух, Ar, N <sub>2</sub>	исходный	–	0.58	0.73	[69]
	воздух	0.25	1.23	1.53	
	Ar		1.19	1.57	
	N <sub>2</sub>		2.48	3.15	

Воздействие плазмы вызывает значительные изменения морфологии поверхности ПЭТФ, для изучения которых используют методы атомно-силовой (АСМ) [19, 20, 22–24, 27, 28, 30, 42, 45, 49–53, 59–61, 66, 68–71] и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [20–22, 25, 28, 30–41, 43–46, 49–52, 55, 57–59, 62, 64, 65, 68, 69, 72–74].

В табл. 3 приведены примеры изменения морфологии поверхности пленок ПЭТФ по данным АСМ для модифицирования полимера в ВЧ-разряде [19], ПТР [49] и БР [69]. Видно, что во всех случаях наблюдается увеличение средней ( $R_a$ ) и среднеквадратичной ( $R_{ms}$ ) шероховатости поверхности по сравнению с исходными значениями. Увеличение этих параметров наблюдается с ростом времени обработки в плазме, а также в значительной степени зависит от вида разряда, под воздействием которого происходит процесс, и состава газовой фазы. Наибольшие изменения характерны для модифицирования полимера в БР, кроме того в этом случае наблюдается значительная деструкция полимера.

Метод АСМ используют также для определения шероховатости и толщины осажденного на поверхности слоя в процессе полимеризации прекурсоров в плазме. Например,  $R_a$  равнялась  $2 \pm 0.2$  нм для фторсодержащего покрытия (толщина 30 нм,  $\theta_b = 105^\circ \pm 3^\circ$ ), осажденного на поверхности пленки ПЭТФ путем полимеризации C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> в ВЧ-разряде (13.56 МГц), а толщина осажденного слоя фторсодержащего полимера состав-

ляла  $282 \pm 120$  нм (50 с осаждения) и  $526 \pm 214$  нм (90 с осаждения) [30].

Для исследования изменений морфологии поверхности ПЭТФ в виде пленок, волокон и трековых мембран, модифицированных в плазме, широкое применение находит метод СЭМ. С помощью этого метода были показаны морфологические изменения на нано- и микроуровнях, которые наблюдают на поверхности.

Так, на поверхности пленок ПЭТФ толщиной 125 мкм, обработанных в ВЧ-разряде в атмосфере N<sub>2</sub> (27.12 МГц, 150 Вт, 60 с), появлялись сферолиты малого размера, тогда как после аналогичного воздействия плазмы O<sub>2</sub> наблюдали образование наноразмерных нитевидных структур [20]. Возникновение такого рода структур может быть связано с ионной бомбардировкой и преимущественным травлением аморфной фазы ПЭТФ. Исследования *in vitro* показали улучшение пролиферации эндотелиальных клеток пупочной вены человека на всех модифицированных в плазме образцах. Для пленок ПЭТФ толщиной 20 мкм, модифицированных в ВЧ-разряде на промышленной установке Edwards E306A (рабочий газ воздух, 12 Па, 10 МГц, 1.2 кВ), наблюдали появление доменных структур со средним размером ~15–17 нм при малых временах обработки, увеличение времени воздействия приводило к образованию подобных структур размером до ~60 нм [40].

При модифицировании волокон из ПЭТФ в ВЧ-разряде (13.56 МГц, 50 Вт, рабочие газы Ar и O<sub>2</sub>, 13 Па) было найдено уменьшение диаметра



волокон за счет травления, при этом пористость практически не изменялась [21]. Однако использование БР (атмосферное давление, рабочие газы воздух,  $O_2$ ,  $N_2$ , и  $Ar$ , 15 кВ, 350 Гц, 10 с) практически не влияло на диаметр волокон [64].

Для трековых мембран из ПЭТФ, модифицированных в плазме неполимеризующихся газов, было найдено увеличение эффективного диаметра пор на 15–20% и образование наноструктурированной поверхности [37, 38]. Была показана возможность использования таких мембран в качестве высокоэффективного биосовместимого эксплантодренажа для хирургического лечения рефрактерной глаукомы. Для мембран, на поверхности которых проводили осаждение покрытий иной химической природы методом полимеризации в плазме пиррола [39] или аллиламина [55], было установлено существенное уменьшение эффективного диаметра пор. Эти изменения приводили к появлению асимметрии проводимости [39] и увеличению метаболической активности фибробластов кожи человека [55].

Облучение пленок ПЭТФ с помощью УФ-импульсного лазера (с частотой 10 Гц) и ArF-эксимерного лазера ( $\lambda = 193$  нм) вызывало образование на поверхности различного типа волнообразных микроструктур (рифленых, конических, типа ворса), обеспечивающих высокую пролиферацию клеток яичника китайского хомячка [72, 73]. Воздействие на поверхность пленок ПЭТФ импульсного  $CO_2$  лазера ( $\lambda = 9.25$  мкм) и KrF эксимерного лазера ( $\lambda = 248$  нм) приводило к морфологическим изменениям, способствующим значительному росту фибробластных клеток мыши L929 [74].

Как правило, целью модифицирования образцов ПЭТФ в низкотемпературной плазме является улучшение контактных свойств полимера применительно к задачам улучшения его биосовместимости — адгезии и роста на поверхности клеточного материала. Однако, в ряде работ приводятся данные по улучшению адгезии полимера, в том числе к клеям различной природы и в композитных материалах, что может быть важно для его практического применения в различного рода медицинских приборах и устройствах [32, 35, 40, 46, 48, 66, 69, 76]. Адгезионные испытания проводили по стандартам ASTM D4541, ASTM 1876-01 и с помощью липкой ленты 3М (Scotch®810). В качестве адгезивов использовали эпоксидные смолы, уретановые, силиконовые и акриловые клеи. Было показано существенное увеличение адгезии — например, для пленок ПЭТФ, модифицированных в ВЧ-разряде в атмосфере He, сила отрыва при использовании уретанового клея возрастала от 4 МПа для исходного образца до 11 МПа после обработки [48]. Высокая межфазная адгезия была найдена при испытаниях по Т-тесту для мо-

дифицированных в плазме He/ $O_2$  и He/ $N_2$  и покрытых акрилатным адгезивом пленок ПЭТФ [66]. Значительно возростала адгезия обработанных в плазме образцов ПЭТФ в контакте с клеями и рядом других полимеров, измеренная методом Т-теста. Так для пары ПЭТФ/ПТФЭ (политетрафторэтилен) воздействие ПТР приводило к увеличению силы отслаивания от  $10 \pm 1$  Н/м до  $160 \pm 19$  (смола ЭД-20) и до  $280 \pm 24$  Н/м (полиуретановый клей) [76].

Испытания композита, полученного на основе обработанных в ВЧ-разряде волокон ПЭТФ и связующего полиметилметакрилата, проведенные на приборе INSTRON 4204 на определение силы растяжения, показали увеличение на 20–30% при времени обработки 5 с и уменьшение при 20–90 с воздействия [32].

Было показано значительное увеличение адгезии слоя серебра, нанесенного на модифицированную в ВЧ-разряде в атмосфере кислорода ткань из ПЭТФ; ткань с покрытием эффективно сохраняла свои антимикробные свойства после 20 циклов стирки [35].

#### ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЭТФ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

Модифицирование ПЭТФ под воздействием низкотемпературной плазмы дает новые возможности для использования полимера в медицине и биологии, существенно изменяя его биосовместимость.

Одним из наиболее важных результатов является улучшение гемосовместимости полимера для его применения в качестве сосудистых имплантатов [19, 30, 33, 34, 46, 58, 65, 68, 77]. Так, увеличение адгезии и пролиферации эндотелиальных клеток пупочной вены человека (HUVES) наблюдали для образцов пленок полимера, модифицированных в ВЧ-разряде в парах  $SO_2$  (13.56 МГц, 150 Вт, 30 Па, 20–180 с) и связали этот эффект с гидрофилизацией поверхности [19]. Осаждение наноструктурированного слоя фторсодержащего полимера, полученного методом полимеризации  $C_2F_4$  в ВЧ-разряде (13.56 МГц, 100 Вт, 200 Па, 50 и 90 мин), показало, что модифицированная поверхность характеризуется лучшим прикреплением, увеличением жизнеспособности и ростом клеток HUVES, а такой полимер может служить лучшим материалом для трансплантата сосудов, чем исходный ПЭТФ [30]. Существенное увеличение биосовместимости с клетками HUVES было найдено также для образцов ПЭТФ, модифицированных в ВЧ-разряде (13.56 МГц, 10 Вт, 67 Па) в атмосфере смесей  $O_2/H_2$ ,  $NH_3/H_2$  и  $NH_3$ , за счет увеличения количества кислородсодержащих групп или прививки новых азотсодержащих групп [34]. В

случае обработки ПЭТФ в ВЧ-плазме в атмосфере азота и водорода наблюдалось уменьшение поверхностной тромбогенности сосудистых трансплантатов малого калибра за счет улучшения адгезии и пролиферации клеток HUVEC [77]. Воздействие микроплазменных струй БР при атмосферном давлении воздуха (9 кГц, 10 Вт, 16 кВ) на размерные образцы ПЭТФ приводило к образованию на поверхности полимера значительного количества кислород- и азотсодержащих групп, обеспечивающих гемосовместимость полимера [58]. Для пленок полимера, модифицированных в БР в атмосфере гелия (13.5 кГц, 40 Вт, 10 с), было установлено, что такое воздействие позволяет избежать деградации структуры белков и предотвращает свертывание крови [65]. В приведенных примерах (кроме обработки в атмосфере  $C_2F_4$ ) существенно возрастала гидрофильность модифицированной поверхности полимера.

После воздействия плазмы ПЭТФ приобретает важное качество – антибактериальную устойчивость [35, 36, 45, 62, 64]. Так, обработка ткани из ПЭТФ в ВЧ-разряде в атмосфере  $O_2$  (13.56 МГц, 50 Вт, 1.33 Па, 1–5 мин) с последующим осаждением тонкого слоя серебра методом магнетронного распыления в атмосфере аргона приводила к существенному росту устойчивости к бактериям *S. aureus* и *E. coli* [35]. Предварительная активация в ВЧ-разряде в смеси воздуха с  $O_2$  и  $N_2$  (1 : 4) с последующим нанесением тонкого слоя углеродсодержащего покрытия в плазме  $C_6H_{12}$  обеспечивала высокую антибактериальную устойчивость трековых мембран из ПЭТФ по отношению к грамположительным (*St. aureus* ATCC 29213) и грамотрицательным (*E. coli* ATCC 54383) штаммам микроорганизмов [36]. Антибактериальные свойства по отношению к *E. coli* были показаны на образцах ПЭТФ, модифицированных в плазме 4-винилпиридина [45]. Данные по значительному увеличению антибактериальной активности ткани из ПЭТФ (Thai Negro Co., Таиланд), модифицированной в БР при атмосферном давлении воздуха (12.5 кВ, 325 Гц, 10 с) с последующим нанесением покрытия хитозана из раствора, приведены в [62]. Было установлено, что через 24 ч инкубации КОЕ (колониеобразующая единица) на контрольных образцах и исходном ПЭТФ возрастает на 40–50%, тогда как на образцах ПЭТФ + хитозан уменьшается для *E. coli* в ~1000 раз, а для *S. aureus* более чем в 10000 раз.

Трековую мембрану из ПЭТФ (ПЭТФ ТМ) производства ОИЯИ (Дубна, Россия) модифицировали путем воздействия ВЧ-разряда (13.56 МГц, 100 Вт, 10 Па, 10 мин) с использованием в качестве рабочих газов  $N_2$ , воздуха и смесей  $N_2$  с  $O_2$  [37, 38]. Были проведены экспериментальные и клинические исследования ПЭТФ ТМ с наноструктурированной поверхностью в качестве экс-

плантодренажа для антиглаукоматозных операций. Полученная мембрана позволила избежать зарастания хирургически сформированного пути оттока благодаря образованию нежной капсулы вокруг дренажа, обеспечивающей как фильтрацию через ее стенки, так и свободное течение глазной жидкости. Острота зрения у пациентов контрольной группы повысилась в среднем на 0.1–0.3.

Модифицирование пленок ПЭТФ в ВЧ-разряде (27.12 МГц, 200 Вт, 25 Па, 30 с) в атмосфере  $O_2$  или  $CF_4$  показало, что происходит гидрофилизация (плазма  $O_2$ ) или гидрофобизация (плазма  $CF_4$ ) поверхности полимера, но в обоих случаях улучшается адсорбция белков и аминокислот [22]. Воздействие плазмы  $O_2$  приводит к увеличению адгезии белка, образующего толстый слой на поверхности полимера, тогда как после воздействия плазмы в атмосфере  $CF_4$  имеет место специфическое конформационное связывание белков. Однако, в обоих случаях содержание белка на поверхности благотворно влияет на адгезию и на 25% увеличивает пролиферацию эпителиальных клеток молочной железы человека.

Изучение модифицированных в плазме и под действием лазерного излучения образцов ПЭТФ показало значительное улучшение адсорбции и пролиферации различных клеток, в том числе фибробластов – клеток соединительной ткани организма, синтезирующих внеклеточный матрикс, обеспечивающих механическую поддержку клеток и транспорт химических веществ, что особенно важно для заживления ран [21, 44, 50, 51, 55, 72, 74].

Пленки ПЭТФ толщиной 125 мкм активировали в ВЧ-разряде в атмосфере Ar (13.56 МГц, 200 Вт, 3 мин, 3 Па), а затем на поверхность прививали слой полиакриловой кислоты (из раствора под действием УФ-облучения) [44]. На полученной поверхности с иммобилизованным покрытием из хитозана или о-карбоксиметилхитозана изучали адсорбцию и рост клеток гладких мышц, пролиферация которых обеспечивает организацию цитоскелета. Исследования жизнеспособности этих клеток показали, что через 5 сут все модифицированные материалы обладали пролиферацией клеток в ~2 раза превышающей данные для исходного ПЭТФ. Воздействие на пленки ПЭТФ разряда постоянного тока в атмосфере Ar (установка Balzers SCD) с последующей прививкой на модифицированную поверхность цистамина из раствора значительно улучшало цитосовместимость поверхности, повышало адгезию и пролиферацию клеток гладких мышц сосудов человека [51]. Модифицирование образцов ПЭТФ путем полимеризации аллиламина в СВЧ-разряде (2.45 МГц, 400–1200 Вт, 50 Па) в зоне послесвечения плазмы с использованием в качестве газа-носителя Ar (предварительная активация в плазме



Ar 30 с) приводило к образованию на поверхности аминогрупп, обеспечивающих *in vitro* совместимость с фибробластами человека и многократно увеличивающими их метаболическую активность [55]. Изучение воздействия разряда постоянного тока и переменного тока частотой 40 кГц на свойства поверхности пленок ПЭТФ (40 мкм, PET-LAIN BT 1010 E, Superfilm, Турция) показало, что обработка в плазме и последующая иммобилизация хитозана существенно увеличивает адгезию и рост мезенхимальных стволовых клеток человека [50].

Для пленок ПЭТФ, модифицированных с помощью облучения УФ-излучением ArF-эксимерного лазера ( $\lambda = 193$  нм, 30 импульсов с флюенсом  $30 \text{ мДж/см}^2$ ), наблюдали заметное увеличение адсорбции клеток яичника китайского хомячка (линия клеток CHO-K1) и их распластывание на поверхности по сравнению с исходной пленкой [72]. Адгезию и пролиферацию клеток фибробластов L929 на поверхности ПЭТФ, облученной импульсным CO<sub>2</sub> лазером ( $\lambda = 9.25$  мкм) и эксимерным KrF лазером ( $\lambda = 248$  нм), исследовали *in vitro* [74]. Полученные данные свидетельствуют, что прикрепление и рост клеток существенно возрастают после модифицирования поверхности полимера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, очевидно, что модифицирование ПЭТФ под воздействием низкотемпературной плазмы и лазерного излучения приводит к существенному улучшению биосовместимости полимера. Новые свойства полимера связаны с изменениями химической структуры и морфологии поверхностного слоя, приводящими к изменению контактных свойств материала. Представленные в литературе данные свидетельствуют о том, что модифицированный в плазме ПЭТФ обладает высокой метаболической активностью по отношению к фибробластам человека, хорошей гемосовместимостью и антибактериальной устойчивостью. В этой связи, модифицированный в низкотемпературной плазме ПЭТФ, безусловно, имеет хорошие перспективы для использования в медицине и биологии.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и РФФИ (грант № 18-32-00901).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M., Uhrlandt D., Šimek M., Ostrikov K., Hamaguchi S., Cvelbar U.,

- Černák M., Locke B., Fridman A., Favia P., Becker K. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 1. 1800118.
2. Bekeschus S., Favia P., Robert E., von Woedtke T. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 1. 1800033.
3. Xaubet M., Baudler J.-S., Gerling T., Giuliani L., Minotti F., Grondona D., Von Woedtke T., Weltmann K.-D. // Plasma Proc. Polym. 2018. V. 15. № 8. 1700211.
4. Siow K.S. // Plasma Proc. Polym. 2018. V. 15. № 9. 1800059.
5. Maitz M.F. // Biosurf. Biotribol. 2015. V. 1. P. 161.
6. E S.F., Shi L., Guo Z.G., Liu W.M. // Biosurf. Biotribol. 2015. V. 1. P. 81.
7. Kim M.S., Kim J.H., Min B.H., Chun H.J., Han D.K., Lee H.B. // Polym. Rev. 2011. V. 51. № 1. P. 23.
8. Yoshida S., Hagiwara K., Hasebe T., Hotta A. // Surf. Coat. Techn. 2013. V. 233. P. 99.
9. Jacobs T., Morent R., De Geyter N. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2012. V. 32. № 5. P. 1039.
10. Non-thermal plasma technology for polymeric materials : applications in composites, nanostructured materials, and biomedical fields / Eds. Thomas S., Mozetič M., Cvelbar U., Špatenka P., Praveen K.M. Amsterdam: Elsevier. 2019. 494 p.
11. Nguyen D.B., Mok Y.S., Huynh D.L., Jeong D.K., Lee W.G. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 8. 1800173.
12. Vesel A., Mozetic M. // J. Phys. D Appl. Phys. 2017. V. 50. 293001.
13. Modification of Polymer Properties / Eds. by Jasso-Gastinel F., Kenny J.M. / Fabbri P., Messori M. Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical and Biological Routes. William Andrew: Cambridge. 2016. P. 109.
14. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. Форгова В.Е. М.: Наука. 2000. 505 с.
15. Arpagaus C, Oberbossel G, von Rohr P.R. // Plasma Process. Polym. 2018. V. 15. 1800133.
16. Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions. / Ed. by Mieno T. Intech Pbs. 2016. 574 p.
17. Friedrich J. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. Weinheim: Wiley. 2012. 473 p.
18. Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 325.
19. Vesel A., Recek N., Motaln H., Mozetic M. // Plasma 2017. V. 1. P. 2.
20. Cvelbar U., Junkar I., Modic M. // Japan. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. P. 08JF02.
21. Savoji H., Lerouge S., Aiji A., Wertheimer M.R. // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 4. P. 314.
22. Jaganjac M., Vesel A., Milkovic L., Recek N., Kolar M., Zarkovic N., Latiff A., Kleinschek K-S., Mozetic M. // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2014. V. 102. № 7. P. 2305.
23. Oteyaka M.O., Chevallier P., Turgeon S., Robitaille L., Laroche G. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2012. V. 32. P.17.

24. *Junkar I., Vesel A., Cvelbar U., Mozetic M., Strnad S.* // *Vacuum*. 2010. V. 84. P. 83.
25. *Li F., Wang J., Sun H., Huang N.* // *Plasma Sci. Techn.* 2010. V. 12. № 2. P. 235.
26. *Vesel A., Mozetic M.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. V. 100. P. 012027.
27. *Vesel A., Junkar I., Cvelbar U., Kovac J., Mozetic M.* // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. P. 1444.
28. *Katsikogianni M.G., Syndrevelis C.S., Amanatides E.K., Mataras D.S., Missirlis Y.F.* // *Plasma Proc. Polym.* 2007. V. 4. P. S1046.
29. *Papakonstantinou D., Amanatides E., Mataras D., Ioannidis V., Nikolopoulos P.* // *Plasma Proc. Polym.* 2007. V. 4. P. S1057.
30. *Pezzatini S., Morbidelli L., Gristina R., Favia P., Ziche M.* // *Nanotechnology*. 2006. V. 19. P. 275101.
31. *Li F., Wang J., Sun H., Huang N.* // *Key Eng. Mater.* 2005. V. 288–289. P. 421.
32. *Cioffi M.O.H., Voorwald H.J.C., Mota R.P.* // *Mater. Characterization* 2003. V. 50. P. 209.
33. *Pu F.R., Williams R.L., Markkula T.K., Hunt J.A.* // *Biomaterials*. 2002. V. 23. P. 2411.
34. *Ramires P. A., Mirengi L., Romano A. R., Palumbo F., Nicolardi G.* // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2000. V. 51. P. 535.
35. *Chen Y.-H., Hsu C.-C., He J.-L.* // *Surf. Coat. Techn.* 2013. V. 232. P. 868.
36. *Elinson V., Lyamin A., Kravets L., Kikot I., Slynitskaya O.* // *High Temp. Mater. Proc.* 2014. V. 18. № 3. P. 215.
37. *Рязанцева Т.В., Кравец Л.И., Елинсон В.М.* // *Перспект. матер.* 2012. № 3. С. 41.
38. *Ryazantseva T.V., Kravets L.I., Elinson V.M.* // *Surf. Coat. Techn.* 2011. V. 205. P. S562.
39. *Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Satulu V., Mitu B., Dinescu G.* // *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 19. № 1. P. 1.
40. *Shcherbina A.A., Chalykh A.E.* // *Protection Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. V. 51. № 3. P. 341.
41. *Kumar D.S., Fujioka M., Asano K., Shoji A., Jayakrishnan A., Yoshida Y.* // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2007. V. 18. P. 1831.
42. *Zhang Y., Ishikawa K., Mozeti M., Tsutsumi T., Kondo H., Sekine M., Hori M.* // *Plasma Proc. Polym.* 2019. V. 16. № 6. 1800175.
43. *Jingrun R., Jin W., Hong S., Nan H.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 255. P. 263.
44. *Zhu A.-P., Zhao F., Fang N.* // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2008. V. 86A. № 2. P. 467.
45. *Cen L., Neoh K. G., Ying L., Kang E. T.* // *Surf. Interface Anal.* 2004. V. 36. P. 716.
46. *Chandy T., Das G.S., Wilson R.F., Rao G.H.R.* // *Biomaterials*. 2000. V. 21. P. 699.
47. *Donegan M., Milosavljevic V., Dowling D.P.* // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2013. V. 33. P. 941.
48. *Gonzalez E., Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F.* // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 21. P. 12636.
49. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А.* // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 57. № 1. С. 64.
50. *Demina T.S., Piskarev M.S., Romanova O.A., Gatin A.K., Senatulin B.R., Skryleva E.A., Zharikova T.M., Gilman A.B., Kuznetsov A.A., Akopova T.A., Timashev P.S.* // *Materials*. 2020. V. 13. № 3. P. 508.
51. *Kolská Z., Reznícková A., Nagyová M., Slepícková-Kasálková N., Sajdl P., Slepícka P., Svorčík V.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 101. P. 1.
52. *Slepícka P., Slepícková-Kasálková N., Stránská E., Baáková L., Svorčík V.* // *eXPRESS Polym. Lett.* 2013. V. 7. № 6. P. 535.
53. *Kotal V., Svorčík V., Slepícka P., Sajdl P., Blahova O., Sutta P., Hnatowicz V.* // *Plasma Proc. Polym.* 2007. V. 4. P. 69.
54. *Zaplotnik R., Vesel A., Mozetič M.* // *Plasma Proc. Polym.* 2018. V. 15. № 9. 1800021.
55. *Hamerli P., Weigel Th., Groth Th., Paul D.* // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 3989.
56. *Shi M.K., Dunham G., Gross M.E., Graff G.L., Martin P.M.* // *J. Adhes. Sci. Techn.* 2000. V. 14. № 12. P. 1485.
57. *Gouveia I.C., Antunes L.C., Gomes A.P.* // *J. Tex. Ist.* 2011. V. 102. № 3. P. 203.
58. *Ni W., Liu D., Song Y., Ji L., Zhang Q., Niu J.* // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2013. V. 61. 10801.
59. *Mui T.S.M., Mota R.P., Quade A., de Oliveira Hein L.R., Kostov K.G.* // *Surf. Coat. Techn.* 2018. V. 352. P. 338.
60. *Homola T., Wu L.Y. L., Černák M.* // *J. Adhes.* 2014. V. 90. № 4. P. 296.
61. *Yun T.K., Kim J.H., Lee D.K.* // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 2014. V. 586. № 1. P. 188.
62. *Sophonvachiraporn P., Rujiravanit R., Sreethawong T., Tokura S., Chavadej S.* // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2011. V. 31. P. 233.
63. *De Geyter N., Morent R., Leys C.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2008. V. 266. P. 3086.
64. *Onsuratoom S., Rujiravanit R., Sreethawong T., Tokura S., Chavadej S.* // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2010. V. 30. P. 191.
65. *Topala I., Dumitrascu N., Pohoata V.* // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2007. V. 27. P. 95.
66. *Rezaei F., Dickey M.D., Bourham M., Hauser P.J.* // *Surf. Coat. Techn.* 2017. V. 309. P. 371.
67. *Leroux F., Perwuelz A., Campagne C., Behary N.* // *J. Adhes. Sci. Techn.* 2006. V. 20. № 9. P. 939.
68. *Williams T.S., Yu H., Hicks R.F.* // *Rev. Adhes. Adhes.* 2013. V. 1. № 1. P. 46.
69. *Gotoh K., Kobayashi Y., Yasukawa A., Ishigami Y.* // *Colloid. Polym. Sci.* 2012. V. 290. P. 1005.
70. *Dumitrascu N., Topala I., Popa G.* // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005. V. 33. № 5. P. 1710.
71. *Kerkeni A., Behary N., Dhulster P., Chihib N.E., Perwuelz A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. № 2. P. 866.

72. *Reisinger B., Fahrner M., Frischauf I., Yakunin S., Svorcik V., Fiedorowicz H., Bartnik A., Romanin C., Heitz J.* // *Appl. Phys. A. Mat. Sci. Proc.* 2010. V. 100. P. 511.
73. *Bartnik A., Fiedorowicz H., Jarocki R., Kostecki J., Szczurek M., Bilinski A., Chernyayeva O., Sobczak J.W.* // *Appl. Phys. A.* 2010. V. 99. P. 831.
74. *Dadsetan M., Mirzadeh H., Sharifi-Sanjani N., Daliri M.* // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomat.* 2001. V. 57. P. 183.
75. *Wu G., Paz M.D., Chiussi S., Serra J., Gonzalez P., Wang Y.J., Leon B.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2009. V. 20. P. 597.
76. *Piskarev M.S., Zinov'ev A.V., Gilman A.B., Kechek'yan A.S., Kuznetsov A.A.* // *Polym. Sci. Ser. D.* 2019. V. 12. № 2. P. 159.
77. *Mirengi L., Ramires P.A., Pentassuglia R.E., Rotolo P., Romito A.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2000. V. 11. P. 327.

УДК 544.77.051

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. III. ИЗМЕНЯЮЩИЕСЯ  
ВО ВРЕМЕНИ СПЕКТРЫ ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ПОЛИМЕТИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА  
(ПОЛИ-МТМОС)© 2021 г. И. П. Ким<sup>a</sup>, А. В. Черняк<sup>a</sup>, В. А. Бендерский<sup>a</sup>, \*<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: bender@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.10.2020 г.

После доработки 27.10.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

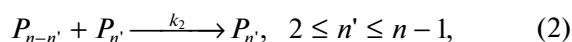
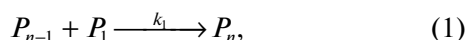
Как пример поликонденсации трифункциональных мономеров (ПК-3), исследована ПК-3 метилтриметоксисилана методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  до высоких степеней превращения при pH 2.9 и 22°C. Относительные концентрации атомов Si, не связанных ( $T_0$ ), связанных одной ( $T_1$ ), двумя ( $T_2$ ) и тремя ( $T_3$ ) связями Si–O–Si, определены из интенсивностей мультиплетов, отнесенных к линейным и разветвленным олигомерам и циклам из 3-х и 4-х атомов, являющихся фрагментами граней кристаллической решетки. Предложена модель роста цепей, учитывающая взаимопревращения этих элементов, в которой циклизация увеличивает критическую степень конверсии в гель-точке от ожидаемого для ациклических цепей значения 0.5 до ~0.80–0.85.

**Ключевые слова:** поликонденсация, трифункциональные мономеры, метилтриметоксисилан, ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , разветвление, циклизация, переход золь-гель

DOI: 10.31857/S0023119321020078

## ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях этой серии [1, 2] рассмотрена поликонденсация бифункциональных мономеров (ПК-2), в которой возможно образование только линейных (неразветвленных) цепей, а обрыв обусловлен их циклизацией (внутримолекулярной рекомбинацией концевых групп) и запутыванием, когда активные концевые группы, ведущие ПК, попадают в окружение образовавшихся ранее полимерных фрагментов, блокирующих их контакт (аналог клеточного эффекта, подавляющего реакции в первичных процессах фото- и радиационной химии). Сравнение измеренных спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  диметилдиметоксисилана (ДМДМОС) в процессе ПК-2 с кинетической моделью, учитывающей перечисленные процессы, позволило найти бимолекулярные константы скорости образования  $n$ -меров при последовательном присоединении мономера к  $(n-1)$ -меру ( $k_0$ ) и конкурирующей с ним рекомбинации образовавшихся ранее  $(n-n')$ - и  $n'$ -меров ( $k_1$ ), а также мономолекулярную константу скорости обрыва цепи  $g$  (переход растущего  $n$ -мера  $P_n$  в устойчивую форму  $P_{ng}$ )



где константы  $k_0$  и  $k_1$  предполагаются не зависящими от длины цепи реагентов. В отличие от проведенных ранее исследований (их обзор дан в [1, 2]), в [2] измерения спектров ЯМР в процессе ПК-2 ДМДМОС выполнены вплоть до глубоких степеней превращения, когда циклизация и запутывание существенно влияют на среднюю длину цепи и ее дисперсию. Согласно [1], в процессе ПК-2 интервалы времени, в которых доминируют (1) и/или (2), разделены широкой промежуточной областью с минимальной скоростью роста цепи, если  $k_1/k_0 \ll 1$ . Такая форма кинетических кривых для зависящих от времени концентраций атомов кремния с одной и двумя силикатными связями Si–O–Si (т.е. концевых и внутренних мономеров в составе цепи) действительно наблюдалась в [2] и соответствует  $k_1/k_0 \approx 0.15$ . Кинетика превращения коротких цепей ( $n \leq 5$ ) показывает, что скорость циклизации быстро уменьшается с ростом их длины и существенна только когда рост обусловлен присоединением мономеров. Клеточный эффект запутывания становится основным механизмом обрыва более длинных цепей со сред-

ней длиной  $\bar{n} \geq 10$ , образующихся в реакции (2). Максимальная средняя длина цепей, содержащих циклические фрагменты, меньше, чем линейных ( $\sim 15$  против  $\sim 25$ ). Данные [1, 2], существенно дополнившие сложившиеся ранее представления о кинетике ПК-2, служат основанием применить тот же метод к исследованию трифункциональных кремний-органических мономеров, что и явилось предметом настоящей статьи.

Статья содержит следующие разделы. Во втором разделе суммированы современные представления о равновесном росте идеальных (не содержащих циклов) случайно разветвленных цепей, основанные на гипотезах Флори–Стокмайера [3–7]. Особое внимание уделено отклонениям от идеальной модели, характерным для ПК-4 алкоксисиланов [8–10] и обусловленных образованием малых наблюдаемых в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  циклических фрагментов из 3–8 атомов кремния, способных встраиваться в разветвленные цепи мономеров. Широко применяемые соотношения, описывающие ПК-3 и оперирующие с концентрациями  $n$ -меров и моментами их распределения, преобразованы в измеряемые концентрации атомов кремния с различным числом силикатных связей. В третьем разделе экспериментальные данные, полученные в этой работе, сравниваются с полученными ранее [8–10]. Их обработка с помощью соотношений, приведенных во втором разделе, показывает, что кинетика ПК-3, как и ПК-2, разделяется на несколько интервалов с различным доминирующим механизмом. В четвертом разделе предложена кинетическая модель, в которой рассмотрены превращения первоначально образующихся линейных и разветвленных фрагментов в циклы и построены структуры этих фрагментов. Основным результатом статьи состоит в том, что суммарная степень превращения в ПК-3 достигает значений  $\alpha = 0.8–0.85$ , значительно превышающих критическое значение 0.5, предсказываемое для гелевой точки идеальной моделью. Показано, что причиной высоких значений  $\alpha$  является образование малых циклических фрагментов из циклов, состоящих из 3–4 звеньев, и составленных из них полиэдров с общими ребрами, которые встраиваются в разветвленные олигомеры, создавая цепи с несколькими наноразмерными масштабами от размера циклов и расстояния между ними до среднего размера олигомеров. Выводы собраны в пятом разделе.

## 1. РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Бимолекулярные реакции между функциональными группами А мономеров с общей формулой  $R_3A_3$  способны создать от одной до трех химических связей между мономерами и образовать как линейную, так и разветвленную полимерную цепь. Основы идеальной модели образования разветв-

ленных олигомеров, не содержащих циклических фрагментов, были разработаны в 40-х годах прошлого века [3–7] (современное состояние см. [11–20]) и основаны на двух гипотезах Флори: (1) реакционная способность функциональной группы не зависит от ее окружения, т.е. структуры олигомера, которому она принадлежит; (2) образование связи происходит в условиях теплового равновесия реагентов и продуктов и, следовательно, определяется их конфигурационной энтропией, т.е. числом способов его образования из мономеров, не зависит от пути его получения, и равен вероятности образования кластера из  $n$  молекул идеального газа [4, 21]

$$W(n) = 3^n \frac{(2n)!}{n!(n+2)!} \quad (4)$$

В применении к схеме (1) и (2) гипотезы Флори означают, что стехиометрические коэффициенты в этих реакциях пропорциональны числу пар функциональных групп, принадлежащих партнерам. Разветвленные  $n$ -меры в процессе ПК-3 алкоксисиланов можно классифицировать по числу атомов кремния  $T_n^j$  с  $j = 1, 2, 3$  силикатными связями Si–O–Si и представить тройкой целых чисел

$$(T_n^1, T_n^2, T_n^3) = (2 + b, n - 2 - 2b, b), \quad (5)$$

где  $b$  – число разветвлений. Поскольку число функциональных групп, израсходованных на образование  $n$ -мера, равно  $2(n - 1)$  и не зависит от  $b$ , степень превращения  $\alpha_n$ , определяемая как отношение числа этих групп к их полному числу, равному  $3n$ , также не зависит от числа разветвлений

$$\alpha_n = 2(n - 1)/3n. \quad (6)$$

Согласно (6), максимальная степень превращения при  $n = \infty$  остается меньше 1, так как одновременно с появлением разветвления ( $\Delta T_3 = 1$ ) увеличивается число концевых групп  $\Delta T_1 = 1$ , а число звеньев основной цепи уменьшается ( $\Delta T_2 = -2$ ). Эти правила нарушает образование циклов, в которых участвуют концевые группы [7]. Распределение  $n$ -меров характеризует зависящая от времени усредненная степень превращения  $n$ -мера, равная доле функциональных групп, затраченных в процессе ПК-3

$$\alpha(t) = \sum_{n=1}^N \alpha_n P_n(t), \quad (7)$$

которая в идеальной модели не может превышать критического значения  $\alpha_g = 1/2$ . Следует обратить внимание, что  $\alpha_\infty = 2/3$  в (6) превышает  $\alpha_g$  за счет “хвоста” длинных  $n$ -меров в распределении (7). Уравнения (5) и (6) позволяют представить кинетику поликонденсации совокупностью уравнений Смолуховского [22, 23] для суммарных concentra-

ций  $n$ -меров  $P_n$  со всеми возможными разветвлениями

$$P_n = \sum_{b=0}^{[n/2]} p_{nb}, \quad \dot{P}_n = \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} (n'+2)(n-n'+2)P_{n'}P_{n-n'} - \sum_{n'=1}^N (n+2)(n'+2)P_nP_{n'}, \quad (8)$$

где максимальное число разветвлений равно целой части  $n/2$ , и константы скорости (1) и (2) определяются числом функциональных групп в  $n$ - и  $n'$ -мерах. Решение (8) имеет вид [4, 12, 24]

$$P_n = \frac{3(2n)!}{(n-1)!(n+2)!} \alpha^{n-1} (1-\alpha)^{n+2}, \quad (9)$$

$$\alpha = 3t(1+3t)^{-1}, \quad t = Nk_0t',$$

где вместо лабораторного времени  $t'$  использовано безразмерное время  $t = k_0Nt'$  в масштабе обратной скорости бимолекулярной реакции между функциональными группами,  $N$  – начальная концентрация мономеров. В соответствие с гипотезой Флори, значение  $k_0$  не зависит от  $n$ . (8) и (9) содержат стехиометрические коэффициенты, которые, как и фактор (4), следуют из комбинаторного рассмотрения конфигураций  $n$ -меров.

Моменты распределения (9) найдены в [4, 6, 12, 23] в виде функций  $\alpha$

$$M_q = \sum_{n=1}^N n^q P_n, \quad M_0 = 1 - 3\alpha/2, \quad M_1 = 1, \quad (10)$$

$$M_2 = (1 + \alpha)(1 - 2\alpha)^{-1}.$$

Еще одной интегральной характеристикой (8) является одинаковая для всех  $n$ -меров, зависящая от времени суммарная скорость их рекомбинации во всех реакциях с партнерами, описываемая вторым слагаемым в (8) и равная числу оставшихся функциональных групп в распределении (9)

$$x(t) = \sum_{n=1}^N (n+2)P_n = 3/(1+3t) = 3(1-\alpha) = M_1 + 2M_0. \quad (11)$$

Гипотеза Флори предсказывает кинетические уравнения второго порядка с константой скорости  $k_0$  для  $\alpha(t)$  и  $x(t)$

$$\dot{\alpha} = 3(1-\alpha)^2, \quad \dot{x} = -x^2. \quad (12)$$

Моменты (10) можно представить в виде полиномиальных разложений, введя в (9) новую переменную  $z$

$$P(n, \alpha) = Az^n, \quad z = \alpha(1-\alpha), \quad (13)$$

$$A = \frac{3(2n)!}{(n+2)!n!} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}.$$

Из (10) и (13) видно, что при  $\alpha = 1/2$  расположена особая точка  $dz/d\alpha = 0$ .

Чтобы применить модель равновесного (т.е. наиболее вероятного [21]) распределения разветвленных полимеров к анализу данных ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , необходимо перейти от моментов (10) к суммарным концентрациям атомов кремния с различным числом силикатных связей  $T_j$  во всех  $n$ -мерах.

Если  $T_3$  образуются с одинаковой вероятностью при рекомбинации свободных функциональных групп во всех парах  $T_1 + T_2 \rightarrow T_2 + T_3$  и  $T_2 + T_2 \rightarrow 2T_3$ , равновесное распределение  $n$ -меров по числу случайно расположенных разветвлений  $b$  определяется вероятностью разместить  $b$  атомов  $T_3$  среди  $(n-b-2)$  атомов с двумя связями  $T_2$

$$W_{bn} = B_n \frac{(n-b-2)!}{b!(n-2b-2)!}, \quad B_n^{-1} = \sum_{b=0}^{[n/2]} W_{nb}, \quad (14)$$

где нормировочный множитель  $B_n$  равен среднему числу разветвлений в  $n$ -мере, которое, как показывает численный расчет, линейно растет с ростом  $n$

$$B_n = \sum_{b=0}^{[n/2]} bW_{bn} \approx a_1n - a_0, \quad a_1 \approx 0.2765, \quad (15)$$

$$a_0 \approx 0.678, \quad n \geq 4.$$

При  $n \leq 3$   $B_n = 0$ . Согласно (15), среднее число разветвлений в распределении  $n$ -меров  $\{P_n\}$  определяет  $T_3$

$$T_3 = \sum_{n=4}^{[N/2]} B_n P_n \approx a_1 M_1 - a_2 M_0. \quad (16)$$

Из (5), (10), (11) и (16) следует связь  $T_j$  с моментами,  $\alpha$  и  $x$

$$T_1 = (2 - a_0)M_0 + a_1M_1, \quad T_2 = (1 - 2a_1)M_1 - 2(1 - a_0)M_0, \quad M_0 = (T_1 - T_3)/2, \quad (17)$$

$$M_1 = T_1 + T_2 + T_3, \quad \alpha = (T_1 + 2T_2 + 3T_3)/3, \quad x = 2T_1 + T_2.$$

Выражения (17) показывают, что разветвления изменяют структуру ансамбля  $n$ -меров: вместо рыхлого гауссова клубка линейной цепи образуется плотная трехмерная сетка, окруженная рыхлой “опушкой” из концевых групп, поскольку при каждом разветвлении появляется также дополнительная концевая группа. Теория [3–7] предсказывает, что с увеличением средней длины цепи, пропорциональной  $M_1/M_0$ , скорость ПК-3 уменьшается из-за расхода активных реактивных групп: концентрации  $n$ -меров максимальны в момент времени  $t_n^*$ , растущий с ростом  $n$  и не зависящий от  $b$

$$t_n^* = (1 - 3/(n+2))/3. \quad (18)$$

Согласно (10) и (18), второй момент расходуется в гель-точке, где расположены максимумы концентраций бесконечно длинных  $n$ -меров  $t_g = t_{\infty}^*$ . Молекулярно-массовое распределение (ММР)

$$MR(n, t) = nP_n(t) \quad (19)$$

длинных  $n$ -меров в гель-точке имеет вид [4, 12, 23]

$$MR(n, t_g) \approx \frac{3}{2\sqrt{\pi}} (n+2)^{-3/2}. \quad (20)$$

Расходимость второго момента в гель-точке, где

$$t_g = 1/3, \quad M_0^g = 1/4, \quad M_1^g = 1, \quad M_0^g = \infty, \quad (21)$$

$$\alpha_g = 1/2, \quad x_g = 3/2$$

означает, что неограниченно растет ширина ММР и образуется конечное число  $n$ -меров, длина которых одного порядка с размером системы ( $n \sim N$ ) и возникает эффект протекания [15, 25–27]. При  $t \geq t_g$  нарушается постоянство первого момента, который начинает уменьшаться ( $dM_1/dt|_{t=t_g} = -9/2$ ), показывая, что часть мономеров переходит из золя в гель. (9) и (10) в дальнейшем были получены различными методами. Условия образования и роста геля обсуждаются до настоящего времени (см. напр. [19, 20, 26]). Многочисленные экспериментальные исследования показали, что в органических полимерах критические значения степени превращения в гель-точке, хорошо воспроизводит простая модель [3–7]. Однако определение структуры и энергии образующихся фаз потребовали дополнить модель случайного роста учетом циклизации – внутримолекулярных реакций, в которых часть цепи превращается в цикл. Распределение циклов по длине цепи впервые найдено в [7] для модели свободно-сочлененной цепи, состоящей из мономеров в виде точечных масс, соединенных случайно направленными связями [14], считая, что цикл образуется, когда звенья цепи, между которыми должна образоваться связь, попадают в реакционную сферу радиусом  $a$  ( $V_0 = 4\pi a^3/3$ ), и вероятность циклизации описывается радиальным гауссовым распределением

$$W(r) = \left(2\pi a^2/3\right)^{-3/2} \exp(-3r^2/2a^2), \quad (22)$$

$$a^2 = \int r^2 W(r) dr.$$

Как и гипотезы Флори, (22) справедливо для свободно сочлененной цепи, которой быстрое внутреннее вращение звеньев обеспечивает требуемую угловую ориентацию партнеров в условиях теплового равновесия начальной ациклической конфигурации и образующегося цикла. Поскольку свободно сочлененная цепь имеет форму гауссова клубка со среднеквадратичным радиусом ( $\langle R_g^2 \rangle = na_0^2$ ,  $a_0$  – размер звена), отношение равно-

весных концентраций свободно-сочлененной цепи и случайного цикла из  $n$  звеньев определяется отношением реакционного объема к объему клубка и, как следует из (13), зависят от степени превращения

$$C_n \approx P_n (a/a_0)^3 n^{-5/2} = B(\alpha) n^{-5/2} z^n, \quad (23)$$

$$B(\alpha) = A(\alpha) (a/a_0)^3.$$

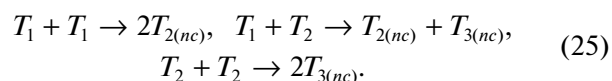
Отличие степеней  $n$  в (13) и (23) учитывает, что в образовании ациклического  $n$ -мера участвуют свободные реакционные группы всех звеньев  $n$ -мера, а в образовании цикла – только его концевых звеньев. (19) и (23) показывают, что моменты распределения разветвленных ациклических и циклических  $n$ -меров описываются одними и теми же рядами [7]

$$M_{c0} = B(\alpha) \sum_{n=1}^N n^{-5/2} z^n, \quad M_{c1} = B(\alpha) \sum_{n=1}^N n^{-3/2} z^n, \quad (24)$$

$$M_{c2} = B(\alpha) \sum_{n=1}^N n^{-1/2} z^n$$

и второй момент распределения циклов также расходуется в гель-точке из-за образования цикла бесконечно большого радиуса. Как результат конкурирующих разветвления и циклизации, возникают два сценария образования геля – как сети разветвленных и циклических цепей [19].

При циклизации разветвленных цепей образуются также распределение циклов конечного радиуса с  $n \geq 3$ , поскольку дополнительная силикатная связь ( $=\text{SiOR} + \text{R'OSi} = \rightarrow =\text{SiOSi} + \text{ROR}'$ ,  $\text{R} + \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \dots$ ) возникает, когда  $T_1$  и  $T_2$  находятся на расстоянии реакционного контакта и включают три возможных канала



При дополнительном предположении, что энthalпии реакций не зависят от числа звеньев в цикле, стехиометрические коэффициенты в (25), как и в (8), определяет число функциональных групп партнеров. Указанное условие выполняется для больших циклов, образующихся из разветвленных цепей в органических полимерах. (25) показывает, что циклизация изменяет структуру цепей и в догелевой области. Первая реакция уменьшает концентрацию  $T_1$ , которые входят в состав циклов, превращаясь в  $T_{2(nc)}$ , а две другие реакции уменьшают концентрации  $T_2$ . Реакции (25) не только увеличивают суммарную степень превращения  $\alpha$ , но и изменяют относительные концентрации атомов кремния в составе цепей и циклов, определяющие степени превращения в ациклические ( $\alpha_c$ ) и циклические ( $\alpha_r$ ) фрагменты соответственно. Для разветвленных цепей, содержащих разветвления и циклические фрагменты,

метод ЯМР  $^{29}\text{Si}$  позволяет найти 5 концентраций атомов кремния ( $T_1, T_2, T_3, T_{2c}, T_{3c}$ ), которые связаны с  $\alpha, \alpha_c, \alpha_r$  соотношениями, аналогичными (17)

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_c + \alpha_r, \quad \alpha_c = (T_1 + 2T_2 + 3T_3)/3, \\ \alpha_r &= (2T_{2c} + 3T_{3c})/3. \end{aligned} \quad (26)$$

Как отмечено во Введении, предсказания теории случайно-разветвленных цепей не согласуются с экспериментальными данными для ПК-4 алкоксисиланов [8–10]. Предполагается [28–32], что причиной увеличения критической степени превращения является образование циклов, состоящих из 3 и 4 атомов (сокращенно 3- и 4-циклов) и составленных из них пространственных структур (димеров и тримеров), идентифицированных в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [9, 28–32], вслед за начальным ростом коротких цепей.

Преимущественное образование 3- и более устойчивых 4-циклов подтверждено квантово-химическими расчетами [33, 34]. Хотя образованию циклов большого размера в пост-гелевой области ( $t > t_g$ ) и его связи с эффектом протекания посвящено большое число работ (см. напр. [17, 20, 30]), вопрос о росте критической степени превращения, обусловленный образованием малых циклов при  $t < t_g$ , остался мало изученным. Согласно (25), разветвление увеличивает число концевых групп  $T_1$  и уменьшает  $T_2$ , а образование циклов, напротив, уменьшает и  $T_1$ , и  $T_2$ , заменяя трифункциональные мономеры 4-циклами, способными создать не 3, а 4 внешних связи. Когда были идентифицированы как стабильные, так и метастабильные циклические и полициклические структуры  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$  [4–6, 9, 30–35], вклад циклизации в ПК-3 и ПК-4 оказался существенней, чем предсказывала теория [3–7]. Различие поликонденсации органических мономеров от алкоксисиланов обусловлено двумя причинами. Во-первых, свободная энергия образования 3- и 4-циклов по реакциям (25) значительно ниже, чем  $n$ -циклов,  $n \geq 5$ , так что в противоречие с гипотезой Флори, образование больших циклов энергетически невыгодно. Во-вторых, барьер заторможенного внутреннего вращения для силикатной связи выше, чем для С–С связи, и эти связи образуются в узких интервалах углов SiOSi. 4-цикл имеет структуру грани кристаллической решетки кварца, и после его образования дальнейшая конденсация соответствует росту кристаллической решетки, а не гибкой цепи. Кинетика конкурирующего роста разветвленных цепей и циклизации еще не изучена, хотя двухстадийная статистическая модель, учитывающая случайные разветвления и угловую направленность циклизации [30], предсказывает, что для тетра-функциональных мономеров переход золь-гель происходит при степенях превращения 0.6–0.8 вместо 0.33 в модели [3–7].

## II. СПЕКТРЫ ЯМР $^{29}\text{Si}$ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МТМОС

Методика измерений не отличалась от описанной в [2]. В исходную смесь реагентов: МТМОС (250 мл), этанол (350 мл), вода (75 мл), для начала реакции добавлялось 10 мл 0.1М водного раствора HCl, что соответствовало pH 2.9. Два инертных компонента – ацетилацетонат хрома (0.012 моль/л) и тетраметоксисилан (20 мл) добавлялись в раствор для уменьшения времени спин-решеточной релаксации и в качестве внутреннего стандарта для измерений интенсивностей соответственно. Значения химических сдвигов и отнесение линий в спектре ЯМР проводилось в согласии с данными [36–39] и собраны в табл. 1. Линии, относящиеся к атомам кремния с числом силикатных связей от 0 до 3, расположены в интервалах: [–41, –38] ( $k = 0$ ), [–49.3, –46.5] ( $k = 1$ ), [–57.9, 53.3] ( $k = 2$ ), [–67.5, –63.0] ( $k = 3$ ). В интервале  $k = 1$  мультиплеты относятся к различным конфигурациям концевых групп, в которых различны диполь-дипольные взаимодействия  $^{29}\text{Si}$  с  $^1\text{H}$ . В интервалах  $k = 2$  и 3 расположены мультиплеты, относящиеся к атомам линейных и циклических фрагментов. Заметное перекрытие этих мультиплетов уменьшает точность измерений их интегральных интенсивностей  $T_k^j$  и  $T_k^j(c)$ , которую, в согласии с [38], мы оцениваем в  $\pm 5\%$ .

Изменение спектра ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в процессе ПК-3 представлено на рис. 1. Линия исходного МТМОС  $T_0^3$  исчезает в течение 2 мин после начала реакции гидролиза. Отношение интенсивностей линий продуктов полного и частичного гидролиза ( $T_0^0 : T_0^1 : T_0^2 = 0.47 : 0.23 : 0.05$ ) показывает, что гидролиз происходит быстрее, чем образование димера ( $T_1^0 = 0.20, T_1^1 = 0.05$ ).

Последующая ПК-3 происходит при незначительных концентрациях частично гидролизованных димеров и тримеров (по сравнению с  $T_k^0$ ), и, тем более, олигомеров с длиной цепи  $n \geq 4$ . Быстрый гидролиз позволяет рассматривать последующие поликонденсацию и циклизацию, как не зависящие от скорости иницирующего их гидролиза, и вместо  $T_k^j$  рассматривать суммарные по  $j$  концентрации атомов с заданным числом силикатных связей  $T_k$ , что сделано в предыдущем разделе. Изменение интенсивностей линий во времени показано на рис. 2. В интервале от 6 до 90 мин происходит рост линейных цепей в отсутствие образования циклов и разветвлений, когда регистрируются только линии  $T_0, T_1, T_2$  (две верхние панели), когда  $T_3 < 0.01$ . Сравнивая интенсивности  $T_0, T_1, T_2$  с (9) и (16), можно оценить константу скорости  $k_0 N = t'/t$ , определяющую масштаб времени в кинетических уравнениях (8).

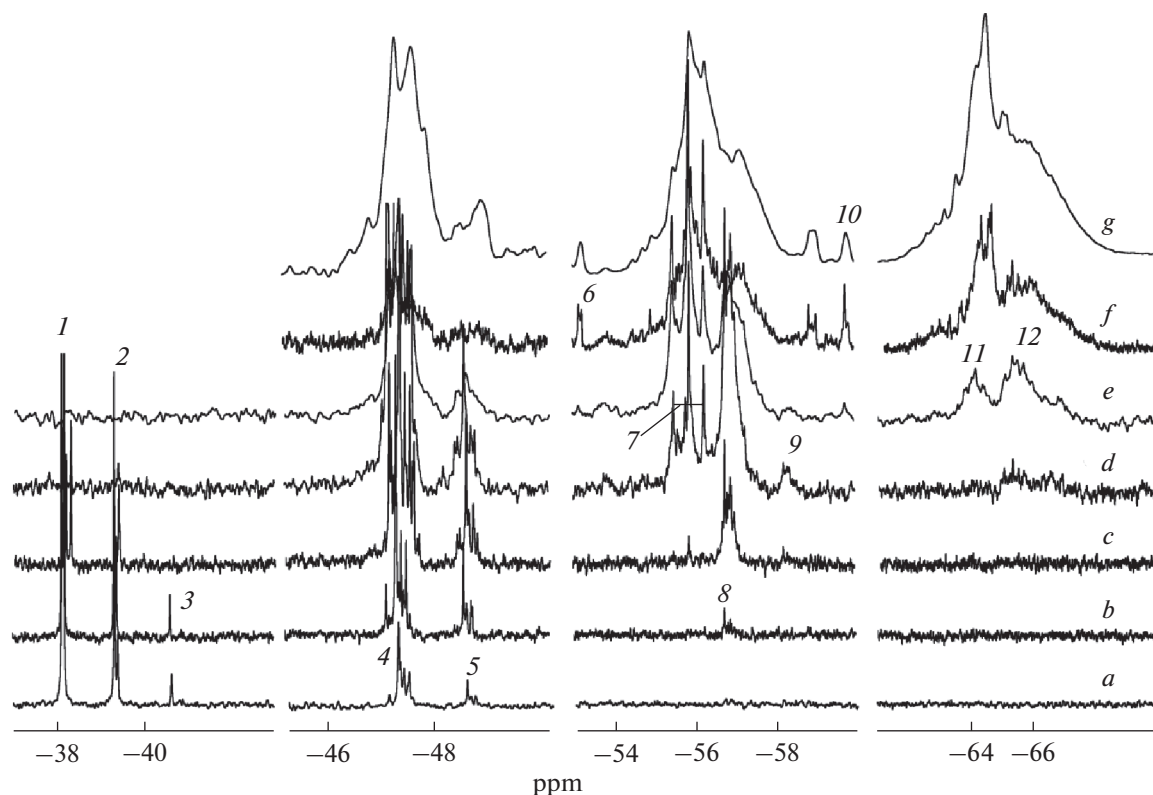


**Таблица 1.** Отнесение линий ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , наблюдаемых в процессе поликонденсации МТМОС

Номер линии (рис. 1)	Обозначение, отнесение	Химический сдвиг (м.д.)	Номер линии (рис. 1)	Отнесение, обозначение	Химический сдвиг (м.д.)
1	$T_0^0$ , мономер, $j' = 0$ , SiOSi-связей нет	-38.2	7	$T_2^0(3c)$ , атом в 3-цикле, две связи SiOSi, $j' = 0$	-[55.2, 56.3]
2	$T_0^1$ , мономер, $j = 1$ , SiOSi-связей нет	-39.3	8	$T_2^0(4c)$ , атом в 4-цикле, две связи SiOSi, $j' = 0$	-[56.3, 57.4]
3	$T_0^2$ , мономер, $j=2$ , SiOSi-связей нет	-40.6	9	$T_2^0$ , атом в цепи, две связи SiOSi, $j' = 0$	-[58.0, 58,5] (-[58.7, 59.2])
4	$T_1^0$ , концевые группы, $j' = 0$ , одна связь SiOSi	-[47.0, 47.6]	10	$T_3^0(3c)$ , атом в 3-цикле, три связи SiOSi, $j' = 0$	-[59.5, 60.0]
5	$T_1^0$ , концевые группы, $j' = 1$ , одна связь SiOSi	-[48.2, 49.2]	11	$T_3^0(4c)$ , атом в 4-цикле, три связи SiOSi, $j' = 0$	-[63, 65]
6	$T_2^0(3c)$ , атом в 3-цикле, две связи SiOSi	-[53.1, 53.4]	12	$T_3^0$ , разветвления в цепи, три связи SiOSi, $j' = 0$	-[65, 68]

Измеренные зависимости  $T_0(t')$  совпадают с решением (8) в указанном интервале времени  $P_1 = (1 + 3t')^{-3}$  при коэффициенте подобия  $\lambda = t/t' = 2.05 \pm 0.1$ , откуда  $k_0N = 0.68 \pm 0.04 \text{ ч}^{-1}$ . Однако аналогичное сравнение  $T_1(t')$  и  $T_1(t) =$

$= 2(M_0 - P_1) = 9t(1 - 3t^2)(1 + 3t)^{-3}$  показывает, что максимальное значение  $T_1(t')$  в несколько раз больше, а его последующий спад медленнее рассчитанного при указанном выше значении  $\lambda$ . Несоответствие означает, что константы скорости рекомбинации  $n$ -меров ( $n \geq 2$ ) значительно мень-



**Рис. 1.** Зависящие от времени спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в процессе поликонденсации МТМОС. Спектры относятся к моментам времени (a) 2', (b) 6', (c) 6, (d) 8.5, (e) 21, (f) 78, (g) 930 ч. Отнесение линий представлено в табл. 1.

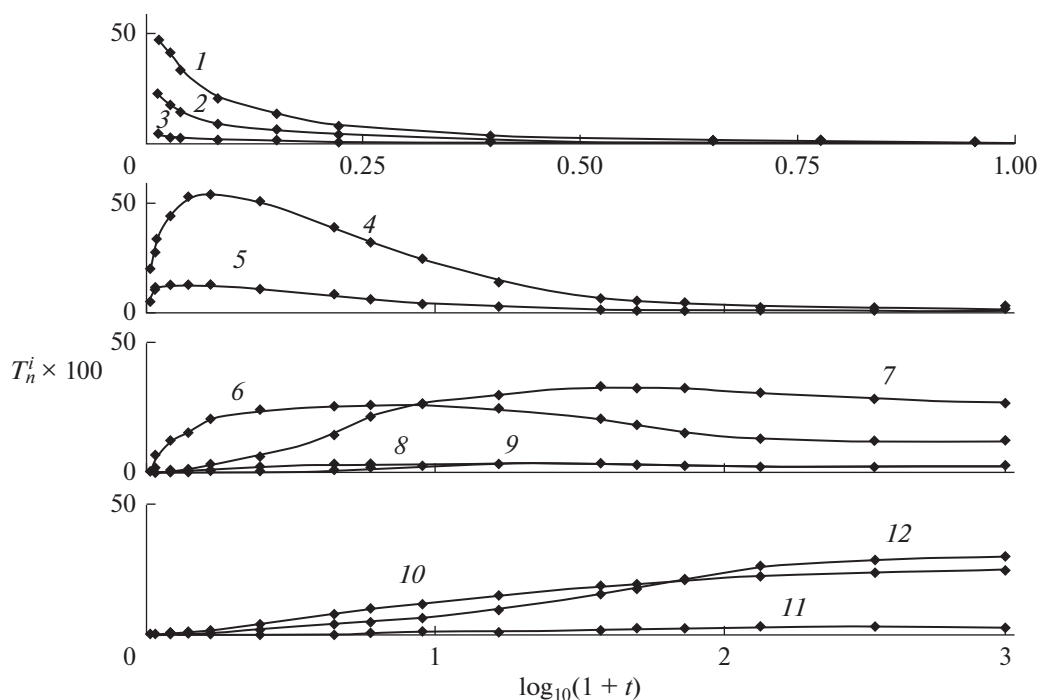
ше, чем мономеров. Аналогичный эффект характерен и для поликонденсации бифункциональных алкоксисиланов [2], где совпадение измеренных и расчетных кинетических кривых достигается, если константы скорости рекомбинации  $n$ -меров ( $n \geq 2$ ) одинаковы и равны  $k_1 \ll k_0$ . При том же условии зависимости  $T_1(t')$  и  $T_2(t')$  удовлетворительно совпадают с численным решением (8) при  $k_1 N = 0.20 \pm \pm 0.04 \text{ ч}^{-1}$  (рис. 3). Поскольку  $k_1/k_0 \ll 1$ , поликонденсация начинается быстрыми гидролизом и расходом мономеров, после которых устанавливается каскадный процесс, обусловленный линейным ростом констант скорости с увеличением длины цепи, но в более медленном масштабе  $k_1$ , а не  $k_0$ , что уширяет ММР по сравнению с предсказываемым (9) для постоянного значения  $k_0$  [2]. В конце интервала раньше разветвлений появляются изолированные 4-циклы ( $T_2(4c) = 0.054$ ,  $T_3(4c) = 0$ ). В интервале [1.5–5] (все интервалы ниже указаны в часах)  $T_1$  уменьшается от 0.63 до 0.36 при постоянстве  $T_2 = 0.28–0.27$ , рост концентрации разветвлений ( $T_3$  возрастает до 0.10) и 4-циклов с разветвлениями ( $T_2(4c)$  возрастает до 0.21, а  $T_3(4c)$  до 0.05). Из этих данных следует, что в этом интервале доминирует рост коротких разветвленных цепей со среднечисловой длиной  $\leq 4$ , которые содержат концевые 4-циклы, частично заменяющие  $T_1$ . В следующем интервале [5–15]  $T_1$  уменьшается от 0.36 до 0.17 при незначительном уменьшении  $T_2$  (до 0.251), росте концентрации разветвлений  $T_3 = 0.144$ , появлении изолированных и связанных 3-циклов ( $T_2(3c) = 0.048$ ,  $T_3(3c) = 0.007$ ) и значительном росте концентрации концевых 4-циклов ( $T_2(4c) = 0.298$ ,  $T_3(4c) = 0.085$ ). Квазистационарная концентрация  $T_2$  в этом интервале означает, что скорость их образования компенсирует суммарная скорость разветвления и циклизации. Отношение  $T_2/T_3$ , уменьшающееся от 2.7 до 1.7, характеризует уменьшение относительной доли атомов с двумя связями в составе ациклических фрагментов в реакции (25). В интервале [15–50] уменьшаются концентрации  $T_1$  и  $T_2$  (от 0.17 и 0.251 до 0.067 и 0.198 соответственно), тогда как концентрация  $T_3 = 0.187$  сравнивается с  $T_2$ , т.е. разветвлением является каждый второй-третий узел во фрагментах, соединяющих циклы. Концентрация 3-циклов остается малой ( $T_2(3c) = 0.029$ ,  $T_3(3c) = 0.017$ ), а концентрация 4-циклов достигает максимума ( $T_2(4c) = 0.318$ ,  $T_3(4c) = 0.184$ ). В интервале 50–150 ч концентрации  $T_1$  и  $T_2$  продолжают уменьшаться (от 0.067 и 0.198 до 0.031 и 0.145 соответственно), а основными элементами структуры  $n$ -меров становятся 4-циклы ( $T_2(4c) = 0.304$ ,  $T_3(4c) = 0.259$ ) и разветвления  $T_3 = 0.22$ , концен-

трация которых становится больше, чем  $T_2$ . Отношение  $T_2(4c)/T_3(4c) \approx 1$  показывает, что 4-циклы заменяют не только  $T_1$ , но и  $T_2$ , становясь фрагментами линейных фрагментов. В последнем изученном интервале [150–930] концентрации  $T_1$  и  $T_2$  уменьшаются до 0.021 и 0.141, а концентрации  $T_3$  и 4-циклов МТМОС возрастают – до 0.244,  $T_2(4c) = 0.266$ ,  $T_3(4c) = 0.293$  соответственно.  $T_2(4c)/T_3(4c) > 1$  показывают, что 4-циклы частично заменяют  $T_3$ , образуя объемные элементы кристаллической решетки, состоящие из 4-циклов с общими гранями. Перечисленные данные суммированы в табл. 2, в которой указаны также степени превращения, найденные из экспериментальных данных по формулам (26). Их зависимость от времени показана на рис. 4. Для разветвленных фрагментов степень превращения растет до конца второго интервала, где ее максимальное значение составляет 0.406. Ее последующее уменьшение до 0.34 обусловлено превращением  $T_1$  и  $T_2$  в циклические фрагменты. При  $t > 15$  доминирует образование циклов, степень превращения в которые достигает  $\alpha_r = 0.52$ .

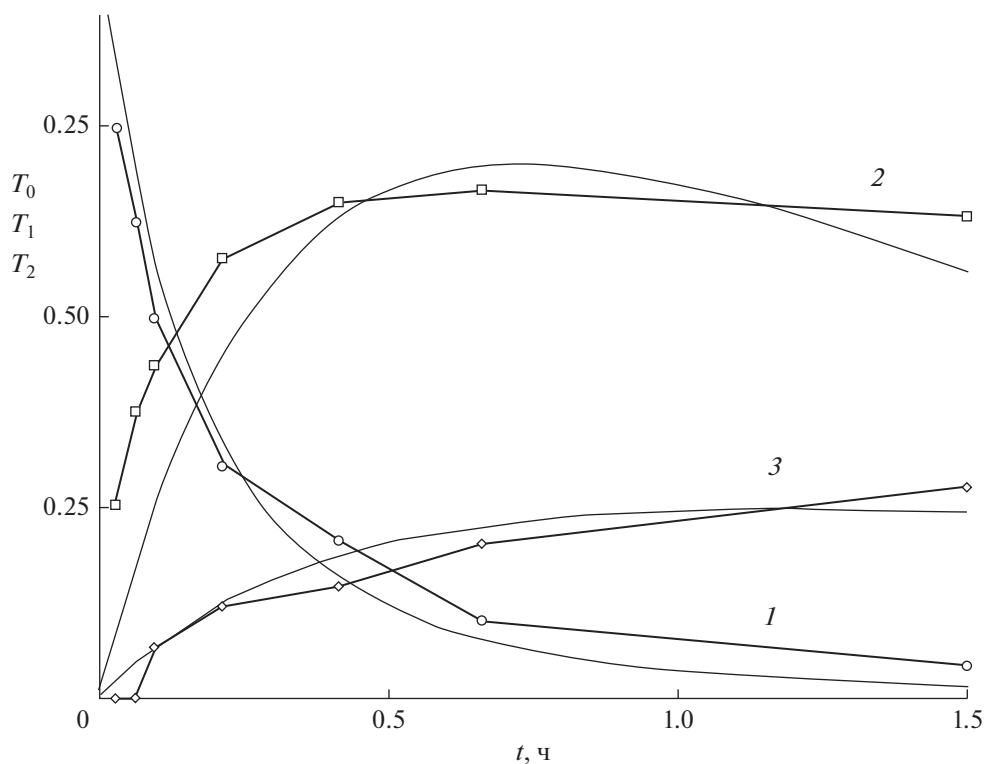
Основной вывод этого раздела – спектры ЯМР позволяют проследить за изменением усредненного состава  $n$ -меров МТМОС в процессе ПК-3, состоящем из нескольких стадий с различными доминирующими процессами, от бимолекулярных реакций присоединения мономеров к линейным цепям, случайного роста разветвленных цепей и образования 3- и 4-циклов, до образования фрагментов элементарной ячейки кристалла, с последующими взаимопревращениями этих фрагментов, в которых возрастает доля периодической составляющей.

### III. ТОПОЛОГИЯ $n$ -МЕРОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МТМОС

Пять зависящих от времени концентраций атомов кремния ( $T_1, T_2, T_3, T_{2c}, T_{3c}$ ) позволяют воспроизвести изменение топологии  $n$ -меров в процессе ПК-3, пользуясь представлениями теории графов [13, 40, 41]. В схематическом изображении  $n$ -мера графом каждый атом кремния считается вершиной, связь Si–O–Si-ребром, а функциональная группа – исходящим из вершины отрезком. Обозначение ациклического графа ( $T_1, T_2, T_3$ ) соответствует принятому в предыдущих разделах. Поскольку доля 3-циклов мала, ею можно пренебречь и рассматривать только агрегаты 4-циклов и их агрегаты, обозначив их двумя целыми числами ( $T_{2c}, T_{3c}$ )<sub>c</sub> равными числу атомов с двумя и тремя связями. Полный граф, включающий ациклическую и циклическую части, с длиной  $n = T_1 + T_2 + T_3 + T_{2c} + T_{3c}$ , характеризуют пять целых чисел ( $T_1, T_2, T_3$ )( $T_{2c}, T_{3c}$ )<sub>c</sub>. Изменение графов с длиной це-



**Рис. 2.** Зависящие от времени интегральные интенсивности мультиплетов в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (в %), отнесенные к атомам кремния с различным числом связей Si–O–Si ( $k$ ) и числом метоксильных групп ( $j$ ) в ациклических  $T_k^j$  и трех- ( $T_{2c}, T_{3c}$ ) и четырехчленных ( $Q_{2c}, Q_{3c}$ ) циклических фрагментах. 1, 2, 3 –  $T_0^0, T_0^1, T_0^2$ , 5, 4 –  $T_1^0, T_1^1$ , 6 –  $T_2^0$ , 7 –  $Q_{2c}$ , 8 –  $T_2^1$ , 9 –  $T_{2c}$ , 10 –  $T_3^0$ , 11 –  $T_{3c}$ , 12 –  $T_{4c}$ .

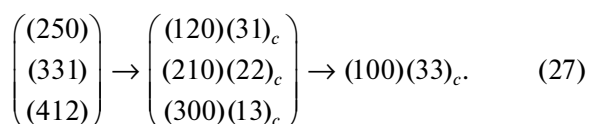


**Рис. 3.** Начальная стадия поликонденсации МТМОС, интервал [0–1.5]. 1 – Концентрация  $T_0$ , 2 –  $T_1$ , 3 –  $T_2$ . Ломанные жирные линии – экспериментальные данные. Тонкие линии – решения уравнений (8) с константами скорости, подбираемыми из условия наилучшего приближения.  $N = 17$ .

**Таблица 2.** Временные интервала с различным кинетическим режимом поликонденсации МТМОС

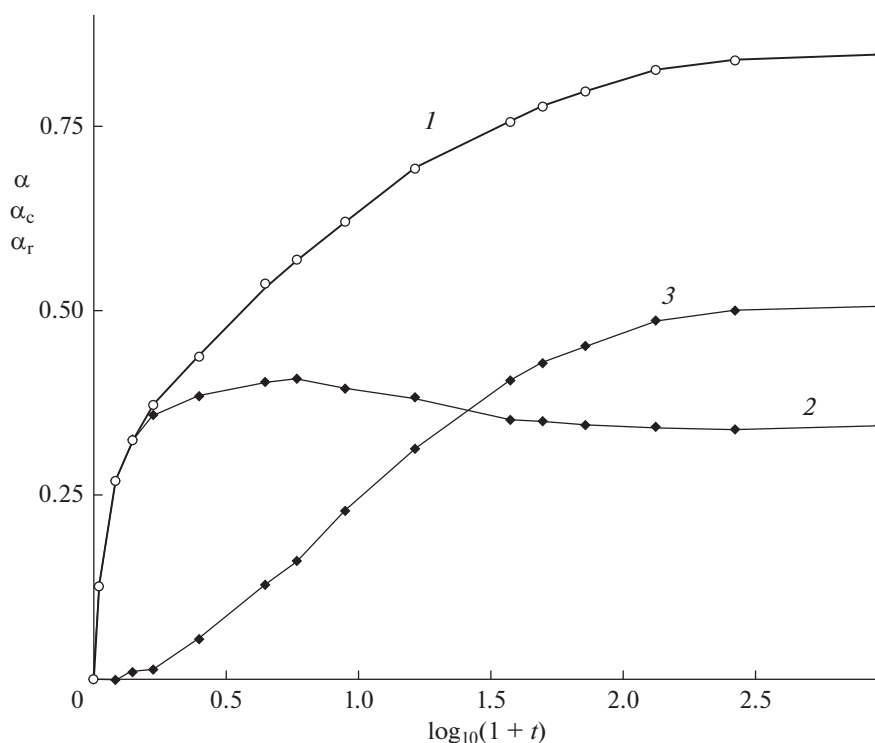
Интервал $[t_1, t_2]$	Доминирующий процесс	$\alpha_c(t_2)$	$\alpha_r(t_2)$	Характеристики превращения
[0, 1.5]	Расход мономеров, образование димеров и тримеров	0.376	<0.04	Уменьшение концентрации $T_0$ от 1 до 0.1, $\max P_2 = 0.65$
[1.5, 5]	Рост линейных цепей, образование изолированных 4-циклов $(40)_c$	0.411	0.185	Уменьшение $T_1$ от 0.63 до 0.36 при $T_2 \approx 0.28$ , рост концентраций $T_3$ и 4-циклов $(31)_c$
[5, 15]	Рост концентрации разветвлений и 4-циклов	0.380	0.322	
[15, 50]	Замена концевых групп 4-циклами	0.345	0.431	Концентрация 4-циклов $(22)_c > T_3$
[50, 150]	Замена внутренних связей 4-циклами	0.343	0.486	Основная структура 4-циклов $(22)_c$
[150, 930]	Образование фрактальных объемных структур	0.343	0.503	Доминируют агрегаты 4-циклов с общими гранями $m(22)_c, m \geq 2$ , с мостиками $(012)$

пи  $n$  в процессе циклизации показано на рис. 5. Верхняя панель  $n = 4$  включает одну линейную (2, 2, 0) и одну разветвленную структуру (301), из которых первая превращается в 4-цикл  $(40)_c$ , а вторая устойчива. При  $n = 7$  все три ациклические структуры с  $m = 0$ , (250), (331), (413) превращаются в 4-циклы различного строения  $m = 1$ , которые затем переходят в одну структуру  $m = 2$ , состоящую из отростка (100) и двух 4-циклов с общим ребром (панель (b)).

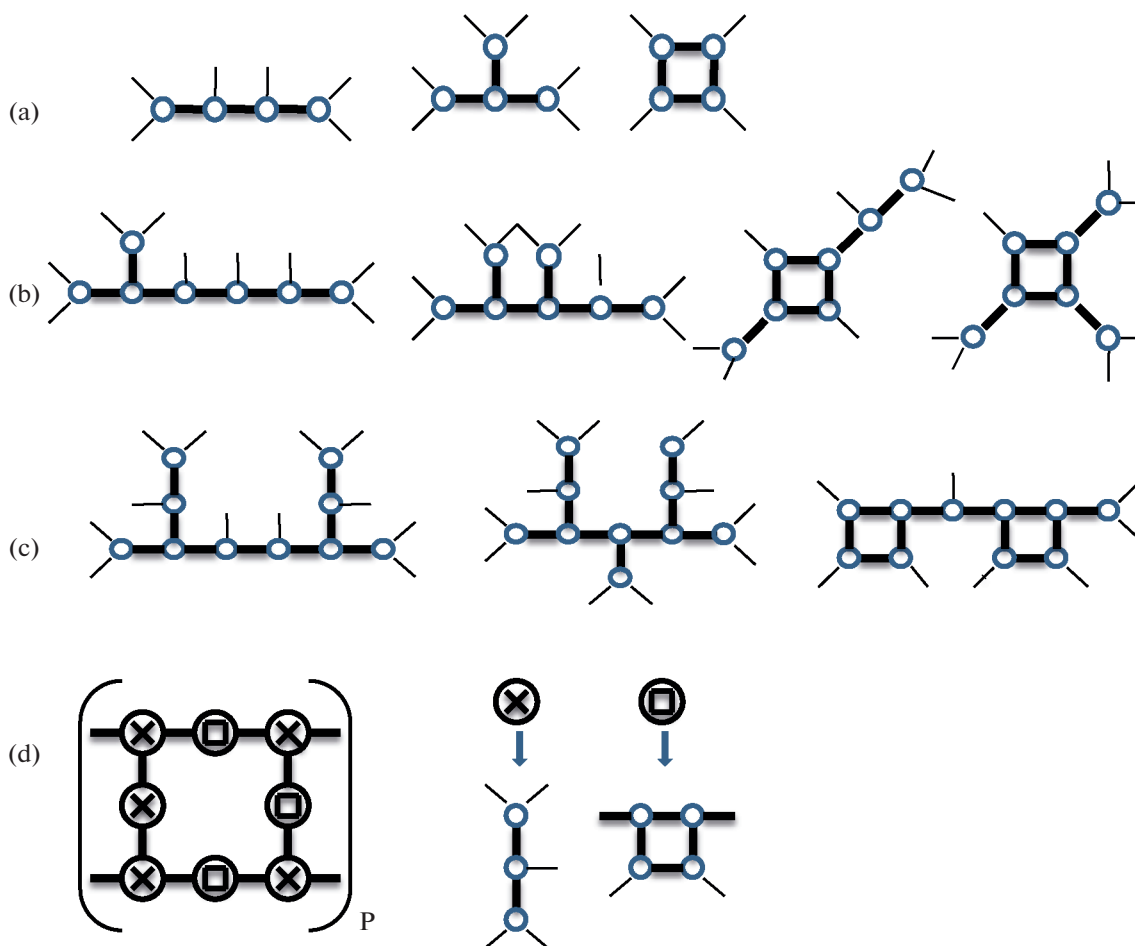


В последовательных реакциях (27) суммарная степень превращения всех  $(n, m)$ -меров одинакова для всех  $(nm)$ -меров

$$\alpha_{nm} = (T_1 + 2(T_2 + T_{2c}) + 3(T_3 + T_{3c})) \quad (28)$$



**Рис. 4.** Зависящие от времени степени превращения МТМОС в процессе ПК-3. Суммарная степень превращения, степени превращения ациклических фрагментов и 4-циклов (кривые 1–3 соответственно).



**Рис. 5.** Графическое представление циклизации  $n$ -меров. Слева направо: (а) графы трех структур  $n = 4$ . (б) графы структур  $(331)$ ,  $(412)$ ,  $(210)(22)_c$ ,  $(300)(13)_c$ ,  $n = 7$ . (с) графы структур  $(442)$ ,  $(523)$ ,  $(110)(44)_c$ ,  $n = 10$ . (d) фрактальная структура, состоящая из фрагментов  $(210)$  и  $(2,2)_c$ ,  $n = 14$ .

и растет от 0.571 до 0.810. Как и на панели 5б, при циклизации более длинных  $nm$ -меров  $m$  увеличивается от 0 до  $\max(m) = [n/2]$ . С ростом  $m$  число структур уменьшается от  $[n/2]$  ациклических до одной полностью циклической  $([n/2]T_2, [n/2]T_3)_c$ . Уменьшение числа структур и каналов циклизации обусловлено повторением в них одинаковых элементов и показывает, что начальный случайный рост с увеличением  $n$  и  $m$  переходит в регулярный. Помимо графов с общими ребрами (27), в ПК-3 участвуют также максимально разветвленные  $n$ -меры  $(b + 2, 0, b)$ , не образующие 4-циклы. Их графы имеют вид деревьев, состоящих из фрагментов (301). Кроме деревьев и структур с максимальным числом циклов, возникают структуры с промежуточными значениями  $m$ . Пример такой структуры  $n = 10$  с двумя 4-циклами, связанными одной вершиной  $T_2$ , показан на панели (с). На панели (d) показан граф  $n = 14$ , состоящий из ациклических мостиков  $(012)$ , соединяющих 4-циклы. Из рассмотрения графов, участвующих

в циклизации, следует, что суммарная степень превращения зависит от  $n$  и  $m$ , но не зависит от числа разветвлений и отношения  $T_{3c}/T_{2c}$  в составе 4-циклов, так что, сравнивая расчетные значения  $\alpha_c$  и  $\alpha_r$  с приведенными в табл. 2 экспериментальными данными, можно найти относительную долю атомов кремния в ациклических фрагментах и 4-циклах, образующихся в ПК-3. В частности, для структуры  $5d\alpha_c$  и  $\alpha_r$  совпадают с измеренными при 930 ч.

Поскольку нормали к плоскостям 4-циклов могут быть расположены вдоль трех взаимно перпендикулярных осей и направления силикатных связей не совпадают с этими осями, графы на рис. 5 изображают множество объемных фрактальных структур, возникающих вследствие самоподобия структурных элементов в их составе [42]. Основной вывод этого раздела состоит в том, что сопоставление возможных топологических структур ( $nm$ )-меров с данными ЯМР позволяет определить состав

разветвленных и циклических фрагментов, усредненные по зависящему от времени ММР.

#### IV. ВЫВОДЫ

1. Зависящие от времени спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в процессе поликонденсации трифункциональных мономеров (ПК-3) можно количественно описать с помощью классической теории Флори–Стокмайера и кинетических уравнений Смолуховского, дополнив процесс случайного роста разветвленных цепей их циклизацией с образованием 4-членных циклов.

2. Гипотеза Флори о константе скорости бимолекулярной рекомбинации двух функциональных групп, не зависящей от длины цепи  $n$ -меров, справедлива при  $n \geq 2$  и в 3–4 раза меньше константы рекомбинации с участием мономеров. Уменьшение константы скорости замедляет разветвленный цепной процесс.

3. ПК-3 разбивается на несколько временных интервалов с различными доминирующими процессами от роста коротких линейных цепей и образования разветвлений и циклов до их объединения в кластеры с фрактальной структурой (табл. 2).

4. Описание ПК-3 с помощью теории графов позволяет разделить процесс циклизации на стадии с образованием самоподобных фрагментов (4-циклов с различным числом общих ребер) и сопоставить расчетные степени превращения этих фрагментов с измеренными значениями. Поскольку циклические фрагменты являются гранями элементарной ячейки силикатов, их образование превращает случайный рост разветвленных цепей с большими циклами в направленное образование элементов кристаллической решетки.

5. Выполненный в настоящей работе анализ ПК-3 позволяет включить и процессы случайного роста и направленной внутримолекулярной циклизации в кинетические уравнения.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0008.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким И.П., Кац Е.И., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 2. С. 87.
2. Ким И.П., Черняк А.В., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 171.
3. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. 1979. Cornell University Press. Ithaca. N.Y.
4. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.
5. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 125.
6. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.
7. Jacobson H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1600.
8. Sanchez J., McCormick A.V. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 167. P. 289.
9. Ng L.V., Thompson P., Sanchez J., Macosko C.W., McCormick A.V. // Macromolecules 1995. V. 28. P. 6471.
10. Brunet F.J. // Non-Crystal.Solids 1998. V. 231. P. 58.
11. De Gennes P.-G. // Scaling Concept in Polymer Physics. 1979. Cornell Univ. Press. N.Y.
12. Ziff R.M., Stell G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3492.
13. Кучанов С.И. // Методы кинетических расчетов в химии полимеров. 1978. Химия. М.
14. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Статистическая физика макромолекул. 1989. Наука. М.
15. Ерухимович И.Я. // ЖЭТФ 1995. Т. 108. С. 1004.
16. Semenov A.N., Rubinstein M. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1373.
17. Erukhimovich I.Y., Tamm M.V., Ermoshkin A.V. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5653.
18. Rubinstein M., Colby R.H. // Polymer Physics. 2003. Oxford Univ. Press. N.Y.
19. Everaers R., Grosberg A.Y., Rubinstein M., Rosa A. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 1223.
20. Panykov S.V. // Macromolecules 2019. V. 52. P. 4145.
21. Майер Дж., Геннеп-Майер М. // Статистическая механика. 1980. Мир. М.
22. Leyvraz F. // Phys. Rep. 2003. V. 383. P. 95.
23. Wattis J.A.D. // Physica d. 2006. V. 222. P. 1.
24. Tamm M.V., Nechaev S.K., Erukhimovich I.Y. // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 209.
25. Ben-Avraham D., Halvin S. // Diffusion and reactions in fractals and disordered systems. 2000. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
26. Cohen R., Halvin S. // Complex Networks: Structure, Robustness and Functions. 2010. Oxford Univ.Press. Oxford.
27. Stauffer D., Aharony A. // Introduction to percolation theory. 2018. Taylor-Francis.
28. Brunet F.J. // Non-Cryst. Solids. 1998. V. 231. P. 58.
29. Rankin S.E., Kasehagen L.J., McCormick A.V., Macosko C.W. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7639.
30. Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. // Macromolecules 2001. V. 34. P. 6904.
31. Echeverria J.C., Moriones P., Arzamendi G., Garrido J.J., Gil M.J., Cornejo A., Martinez-Merino V. // J. So-Gel. Sci. Technol. 2018. V. 86. P. 316.
32. Borovin E., Callone E., Ribot F., Dire S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 2166.
33. Garofalini S.H., Martin G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1311.
34. Earley C.W. // J.Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 8693.
35. Brinker C.J., Scherer G.W. // Sol-Gel Science. Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1990. Academic Press. Boston.
36. Sugahara Y., Okada S., Sato S., Kuroda K., Kato C. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 167. P. 21.
37. Dong H., Zhang M.-H., Lee D.-W., Mueller R.F., Reidy R.F. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 28. P. 5.
38. Dong H., Lee D.-W., Thomas Z., Zhang M.-H., Reidy R.F. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 11.
39. Shi X., Graiver D., Narayan R. // Silicon. 2012. V. 4. P. 109.
40. Kuchanov S.I., Korolev S.V., Panykov S.V. // Adv. Chem. Phys. 1988. V. 72. P. 115.
41. Tezuko Y., Oike H. // Progr. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 1069.
42. Федер Е. // Фракталы. 1991. Мир. М.

УДК 544.774.4:535.34

## ПЛАЗМОННЫЕ АНТЕННЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА С ОБОЛОЧКАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

© 2021 г. С. Б. Бричкин<sup>a, b, \*</sup>, М. Г. Спирин<sup>a, b</sup>, А. В. Гадомская<sup>a, b</sup>,  
А. А. Лизунова<sup>b</sup>, В. Ф. Разумов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

\*E-mail: brichkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.10.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

В работе представлены результаты по коллоидному синтезу плазмонных антенн на основе наностержней золота длиной около 65 нм и диаметром 10 нм и наращиванию на них SiO<sub>2</sub>-оболочек толщиной около 15 нм. Полученные наностержни имеют плазмонное поглощение в диапазоне 1–1.8 мкм и при диспергировании формируют достаточно стабильные коллоидные растворы, устойчивые в течение не менее 10 ч, в различных растворителях, включая воду, этанол, хлороформ, тетрагидрофуран и н-гексан.

**Ключевые слова:** наностержни золота, оболочки диоксида кремния, элементы плазмонных антенн, ИК-фотодетекторы

**DOI:** 10.31857/S0023119321020042

### ВВЕДЕНИЕ

Металлические плазмонные наночастицы (ПНЧ), чаще всего используют золото и серебро, могут заметно усиливать интенсивность излучения люминофоров, расположенных вблизи их поверхности [1]. Этот эффект представляет не только фундаментальный интерес, но также может иметь большое практическое значение. Наблюдаемое усиление связано со способностью ПНЧ концентрировать падающее на них электромагнитное излучение и, таким образом, создавать вблизи поверхности высокую плотность электромагнитного поля, то есть, работать как оптические наноантенны. Важным свойством таких антенн является увеличение сечения оптических процессов: флуоресценции, комбинационного рассеяния света, генерации высших гармоник и др. Оптические антенны способны существенно изменить окружающую среду вокруг излучающих частиц и, таким образом, они могут оказывать влияние на скорости поглощения и излучения люминофоров.

Особое значение имеет применение плазмонных наноантенн для улучшения характеристик ИК-фотодетекторов на основе коллоидных квантовых точек за счет существенного повышения

эффективности использования света [2]. Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (ККТ) – новый класс перспективных люминофоров, представляющих собой наночастицы, получаемые методами коллоидной химии. ККТ эффективно поглощают световую энергию в широком спектральном диапазоне и излучают ее в виде узкой симметричной полосы люминесценции с высоким квантовым выходом, положение которой можно варьировать путем изменения размера наночастиц. В большинстве практических приложений ККТ используются в виде плотноупакованных слоев или тонких пленок на твердой подложке, при этом важную роль играют эффекты коллективного взаимодействия ККТ, такие как фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) электронного возбуждения и транспорт зарядов. Эти процессы, в конечном счете, определяют эффективность преобразования и использования энергии света в соответствующих функциональных устройствах. На ККТ CdSe@ZnS было показано, что электромагнитное взаимодействие ККТ с поверхностным плазмонам золота не только до пяти раз увеличивает интенсивность флуоресценции ККТ, но также сильно изменяет их динамические люминесцентные свойства, включая мерца-

ние, спектральную диффузию и времена жизни флуоресценции [3]. Авторы обнаружили, что экситон-плазмонное взаимодействие оказывает существенное влияние на скорости излучательной и безызлучательной релаксации, так что обычно доминирующий канал безызлучательной Оже-рекомбинации становится уже неконкурентоспособным. В присутствии ПНЧ может наблюдаться усиление FRET между ККТ [4, 5]. Однако ПНЧ могут как усиливать фотолюминесценцию [6], так и приводить к ее тушению [7, 8] в зависимости от расстояния между поверхностями полупроводниковой и металлической частиц [9]. Наибольшее увеличение наблюдается, когда экситон и плазмон оказываются в резонансе. При очень малых расстояниях ККТ от поверхности ПНЧ происходит безызлучательная передача энергии от ККТ на ПНЧ, что приводит к тушению люминесценции ККТ [10]. Усиление люминесценции ККТ происходит при больших расстояниях от металлических наночастиц, и наилучший эффект наблюдается при оптимальном расстоянии между ККТ и НЧ [11]. Имеются работы, в которых сделаны попытки оценить это оптимальное расстояние, при котором эффекты усиления могут преобладать над процессами тушения. Анализ полученных у разных авторов результатов позволяет заключить, что для наночастиц золота оно находится в диапазоне 10–20 нм от поверхности ПНЧ [9, 12–14]. Такое пространственное разделение может быть достигнуто различными способами, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. На наш взгляд, наиболее универсальным способом, обеспечивающим необходимый пространственный резонанс, является использование ПНЧ, инкапсулированных в SiO<sub>2</sub>-оболочки с заданной толщиной. Достоинством такого способа является принципиальная возможность нанесения рабочего слоя ККТ и Au-НЧ из одного раствора, в котором они смешаны в заданном соотношении. После высыхания нанесенного слоя расстояние между ККТ и Au-НЧ/SiO<sub>2</sub> будет определяться толщиной SiO<sub>2</sub>-оболочки. Среди Au-НЧ, особый интерес представляют наностержни золота (**Au-Нст**), спектр поглощения которых, в зависимости от соотношения их длины к диаметру, может простирается далеко в ближний ИК-диапазон до 2 мкм.

Целью данного сообщения являлась отработка методики получения Au-Нст с SiO<sub>2</sub>-оболочками заданной толщины около 15 нм, перспективных для использования в качестве плазмонных наноприемников для разных практических приложений.

## МЕТОДИКА

В работе использовались следующие реагенты: тетрахлоораурат(III) водорода (HAuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O,

≥49.0% Au), борогидрид натрия (NaBH<sub>4</sub>, 98%), L-аскорбиновая кислота (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, ≥ 99.0%), цетилтриметиламмония бромид (**ЦТАБ**, 99%), бензилдиметилтетрадециламмония хлорид (**БДТАХ**, 98%), тетраэтилортосиликат (**ТЭОС**, 99.999%) все “Sigma-Aldrich”, нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>, х. ч., ГОСТ 1277-75), натрия гидроокись (NaOH, ч. д. а., “Chemapol”). Все эти реагенты дополнительной очистке не подвергались. Во всех экспериментах применялась деионизированная вода (“Спектр”, удельная электрическая проводимость 0.06 мкСм/см). Метанол и этанол были очищены перегонкой.

**Синтез Au-Нст** осуществляли при комнатной температуре, исходя из зародышевой методики [15], которая была нами заметно модифицирована. Вместо смеси ЦТАБ с бензилдиметилгексадециламмоний хлоридом, предложенной в [15] для получения Au-Нст с высоким аспектным соотношением (**АС**), то есть отношением длины Au-Нст к их диаметру, мы использовали смесь ЦТАБ с БДТАХ [16]. Последний имеет более высокую растворимость в воде и позволяет гибко управлять концентрациями ПАВ в широком диапазоне.

**Зародышевый раствор:** смесь водных растворов ЦТАБ (5 мл, 0.2 М), HAuCl<sub>4</sub> (5 мл, 5 × 10<sup>-4</sup> М) и NaBH<sub>4</sub> (0.6 мл, 0.01 М) интенсивно перемешивали в течение 2 мин. Полученные зародыши представляют собой сферические наночастицы золота диаметром около 2 нм [17].

**Ростовой раствор:** готовили смешением водных растворов [ЦТАБ]/[БДТАХ] = 1 : 3 (5 мл, [БДТАХ] = 0.15 М), AgNO<sub>3</sub> (200 мкл, 4 × 10<sup>-3</sup> М), HAuCl<sub>4</sub> (5 мл, 1 × 10<sup>-3</sup> М) и L-аскорбиновой кислоты (70 мкл, 0.0778 М).

Для получения Au-Нст в ростовой раствор добавляли 12 мкл зародышевого раствора, смесь перемешивали в течение 24 ч, а затем выдерживали во времени [16].

**Наращивание SiO<sub>2</sub>-оболочек на Au-Нст.** Au-Нст после синтеза были очищены от избытка ЦТАБ 2-кратным центрифугированием при 10000 мин<sup>-1</sup> в течение 30 мин. После декантации промытый осадок растворили в 3 мл деионизованной воды при короткой (20 с) обработке в ультразвуковой ванне и полученный раствор был отфильтрован через PES-мембрану с диаметром пор 450 нм. По спектру поглощения была определена концентрация Au-Нст в растворе, с использованием данных из [18]. К полученному раствору добавляли расчетное количество 0.1 М водного раствора ЦТАБ для получения его концентрации в растворе — 1.14 мМ, и перемешивали раствор при комнатной температуре в течение 14 ч для установления равновесия ЦТАБ на поверхности Au-Нст. Добавлением 0.1 М водного раствора NaOH вывели заданные значения pH. Затем до-



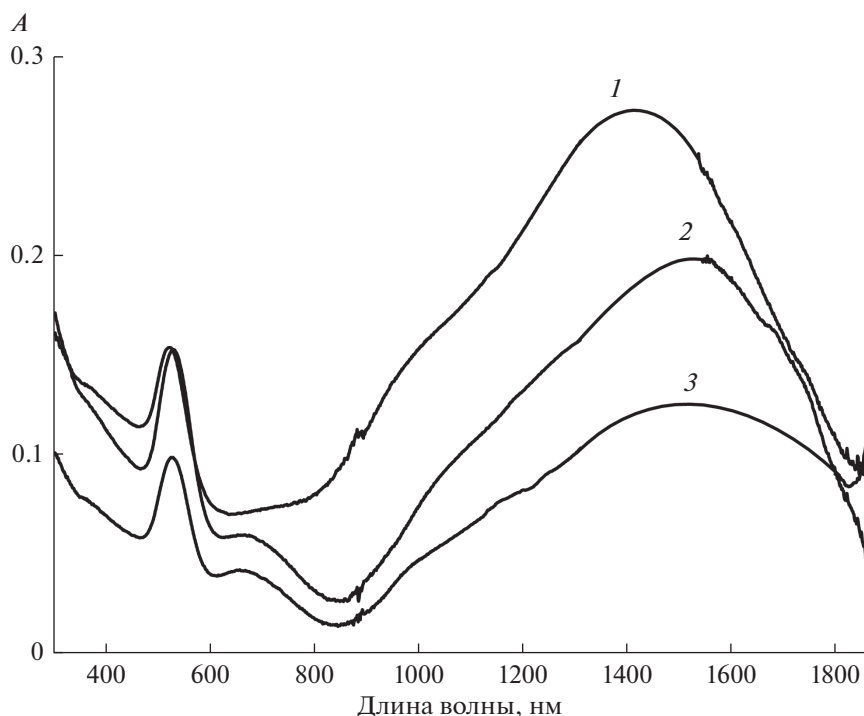


Рис. 1. Спектры поглощения Au-Нст до (1) и после нанесения  $\text{SiO}_2$ -обочек в воде (2) и в этаноле (3) для образца 1 (при pH 10.6).

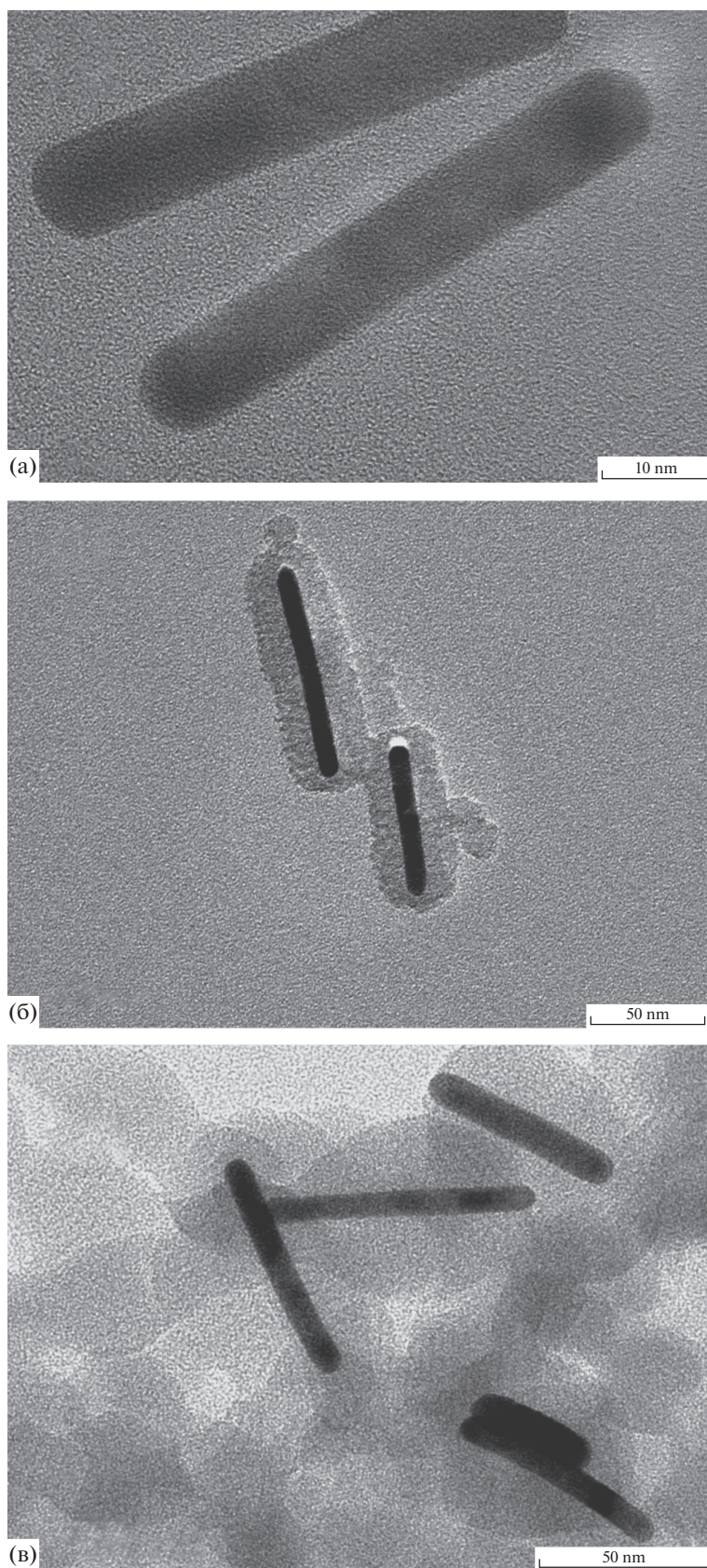
бавляли необходимое количество 4% раствора ТЭОС в метаноле.

Осаждение наночастиц золота при промывках проводили на лабораторной центрифуге ОПН-16 (до  $12000 \text{ мин}^{-1}$ ). Величину pH растворов определяли pH-метром Hanna Instruments pH211. Спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 3101PC. Контроль средних размеров наночастиц проводили методом динамического светорассеяния на спектрометре Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., USA). Пробирки с растворами перед измерениями по 10–15 с обрабатывались ультразвуком. Для этого использовали ультразвуковую ванну УЗВ-3/100-МП, РЭЛТЕК, с рабочей частотой 22 кГц. Микрофотографии Au-Нст были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Для приготовления образцов наночастицы золота были предварительно отмыты от избытка ПАВ двух-трехкратным осаждением на центрифуге ( $10000 \text{ мин}^{-1}$ ) в течение 30 мин с последующим диспергированием в воде. Затем капля полученной дисперсии наночастиц наносилась на медную сеточку, покрытую тонким слоем углерода, и высушивалась при нормальных условиях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны спектры поглощения растворов Au-Нст. Кривая 1 относится к Au-Нст в воде после их промывки до нанесения  $\text{SiO}_2$ -обочек. В спектре наблюдаются две выраженные полосы при 524 нм и в области 1420 нм, соответствующие поперечному и продольному поверхностному плазмонному резонансам (ППР).

Электронная микрофотография этих Au-Нст представлена на рис. 2а. Из этой фотографии следует, что наностержни имеют диаметр около 10 нм и длину около 65 нм, и их АС равно 6.5. Данные динамического светорассеяния показали 15.27 и 69.26 нм соответственно. Учитывая, что эти значения соответствуют гидродинамическим размерам Au-Нст, а размер молекул ЦТАБ, адсорбированных на их поверхности составляет около 2.2 нм [19], эти результаты хорошо согласуются с данными электронной микроскопии. Концентрация Au-Нст в растворе, определенная по спектру поглощения, около  $1.87 \times 10^{-10} \text{ М}$ . Были приготовлены два образца с такой концентрацией Au-Нст объемом по 3 мл каждый. В каждый из них был добавлен раствора ЦТАБ с концентрацией  $5 \times 10^{-2} \text{ М}$ , так чтобы его конечная концентрация составила 1.14 мМ. Образцы перемешивались в течение ночи, после чего добавлением 0.05 М раствора NaOH в одном образце было установлено значение pH, равное 10.6, во втором – 11.2. Че-



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии: (а) исходные наностержни золота без  $\text{SiO}_2$ -оболочек; (б) наностержни золота с  $\text{SiO}_2$ -оболочками в образце 1 при pH 10.6; (в) наностержни золота с  $\text{SiO}_2$  в образце 2 при pH 11.2.

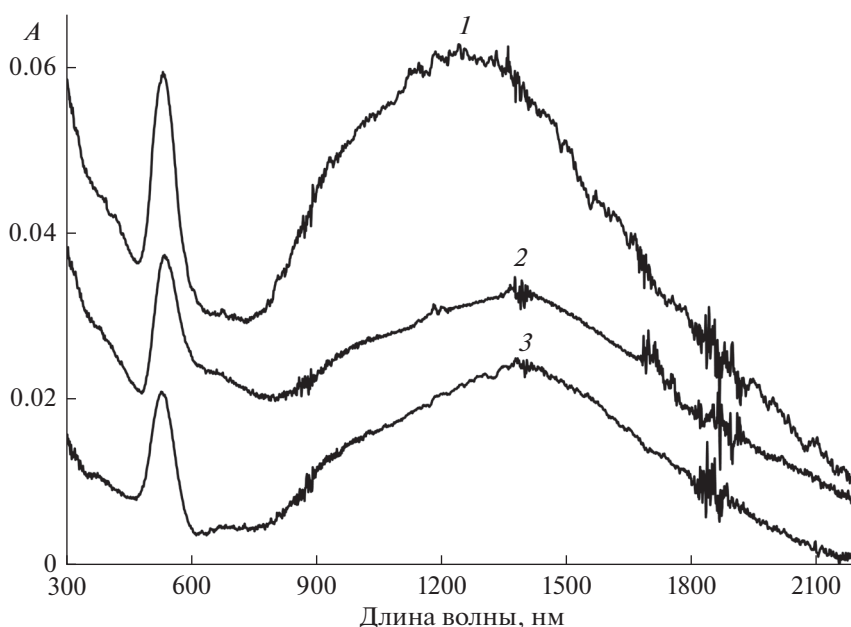


Рис. 3. Спектры поглощения дисперсий Au-Нст с SiO<sub>2</sub>-оболочками в разных растворителях: 1 – хлороформ; 2 – н-гексан, 3 – тетрахлорэтилен. Спектры разнесены по оси ординат для наглядности.

рез 30 мин в каждый из образцов было добавлено по 50 мкл 4% раствора ТЭОС в метаноле и образцы выдерживались при комнатной температуре (23°C) при умеренном перемешивании в течение 24 ч.

Спектр поглощения Au-Нст образца 1, записанный после окончания наращивания оболочек, показан на рис. 1, кривая 2. В спектре наблюдается значительный (около 100 нм) длинноволновый сдвиг полосы продольного ППР и небольшой (8 нм) сдвиг полосы поперечного ППР. Сдвиг полос обусловлен изменением диэлектрической проницаемости среды, окружающей Au-Нст. Полученные Au-Нст-SiO<sub>2</sub> были отцентрифугированы в течение 20 мин при 8000 мин<sup>-1</sup>. Осадок при добавлении этанола легко диспергируется при простом встряхивании и 20 с ультразвуковой обработке. Спектр поглощения Au-Нст-SiO<sub>2</sub> в этаноле показан на рис. 1, кривая 3. В этом спектре видны сдвиги полос ППР, аналогичные тем, что наблюдались для водного раствора.

На рис. 2 показаны электронные микрофотографии наночастиц в образце 1 при рН 10.6 (рис. 2б) и в образце 2 при рН 11.2 (рис. 2в). Видно, что в первом образце вокруг Au-Нст образовались вполне однородные SiO<sub>2</sub>-оболочки с толщиной 13–14 нм, а во втором – оболочек нет. В нем сформировались “облака” SiO<sub>2</sub>, в которые захвачены наностержни. Таким образом, показано, что величина рН является ключевым параметром для нанесения SiO<sub>2</sub>-оболочек, так как все остальные параметры синтеза в обоих образцах были

одинаковы. Следует отметить, что в образце 1 наблюдается небольшое количество SiO<sub>2</sub>, не вошедшего в состав оболочек, что может свидетельствовать о некотором избытке добавленного раствора ТЭОС. Однако это обстоятельство не мешает Au-Нст с SiO<sub>2</sub>-оболочками сохранять свою индивидуальность, будучи диспергированными в различных растворителях. Наиболее стабильные коллоиды этих наночастиц образуются в воде и этаноле.

Для перевода в другие растворители Au-Нст с SiO<sub>2</sub>-оболочками отгонялись на центрифуге и после декантации высушивались при нормальных условиях. К сухим осадкам добавлялись разные растворители: хлороформ, тетрахлорэтилен или н-гексан. После 20–30 секундной ультразвуковой обработки получались коллоиды, сохраняющие свою стабильность в течение 8–10 ч. На рис. 3 показаны спектры поглощения дисперсий Au-Нст с SiO<sub>2</sub>-оболочками в указанных выше растворителях. Вообще двуокись кремния химически очень инертна. Она совершенно не растворима ни в воде, ни в других испытанных растворителях. И тот факт, что полученные нами Au-Нст с SiO<sub>2</sub>-оболочками образуют довольно устойчивые коллоиды, может объясняться тем, что сформировавшиеся оболочки имеют пористую структуру [20], и молекулы растворителя, проникая в поры, создают вокруг наночастиц соответствующую оболочку, способствующую стабилизации наночастиц в коллоиде.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены плазмонные антенны на основе Au-Нст с аспектным соотношением 6.5, на которые были нанесены SiO<sub>2</sub>-оболочки толщиной около 13.5 нм. Насколько нам известно, наращивание SiO<sub>2</sub>-оболочек на Au-Нст, имеющих АС более 5 [21], проведено впервые. Установлено, что величина рН является ключевым параметром для нанесения однородных SiO<sub>2</sub>-оболочек на наностержни. Показано, что полученные наночастицы сохраняют свою индивидуальность в различных растворителях, образуя довольно устойчивые коллоиды. Использование таких наночастиц может обеспечить необходимый пространственный резонанс между ПНЧ и фотоактивными частицами в организованных наноструктурах.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России (грант № 13.1902.21.0006) и по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Govorov A.O., Lee J., Kotov N.A.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 125308.
2. *Yifat Y., Ackerman M., Guyot-Sionnest P.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 041106.
3. *Shimizu K.T., Woo W.K., Fisher B.R., Eisler H.J., Bawendi M.G.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 117401.
4. *West R.G., Sadeghi S.M.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 20496.
5. *Wang C.H., Chen C.W., Chen Y.T., Wei C.M., Chen Y.F., Lai C.W., Ho M.L., Chou P.T., Hofmann M.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 071906.
6. *Komarala V.K., Rakovich Y.P., Bradley A.L., Byrne S.J., Gun'ko Y.K., Gaponik N., Eychmuller A.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 253118.
7. *Schneider G., Decher G., Nerambourg N., Praho R., Werts M.H.V., Blanchard-Desce M.* // Nanoletters. 2006. V. 6. P. 530.
8. *Jin L.-H., Li S.-M., Kwon B.-J., Choa Y.-H.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 124310.
9. *Chan Y.-H., Chen J., Wark S.E., Skiles S.L., Son D.H., Batteas J.D.* // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1735.
10. *Su X.R., Zhang W., Zhou L., Peng X.N., Wang Q.Q.* // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 6516.
11. *Jung D.-R., Kim J., Nam S., Nahm C., Choi H., Kim J.I., Lee J., Kim C., Park B.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 041906.
12. *Rodriguez-Fernandez J., Pastoriza-Santos I., Perez-Juste J., Garcia de Abajo F.J., Liz-Marzan L.M.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13361.
13. *Kulakovich O., Strelak N., Yaroshevich A., Maskevich S., Gaponenko S., Nabiev I., Woggon U., Artemyev M.* // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 1449.
14. *Abadeer N.S., Brennan M.R., Wilson W.L., Murphy C.J.* // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 8392.
15. *Nikoobakht B., El-Sayed M.A.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 1957.
16. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Юшков Е.С., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 339.
17. *Ozdil Z.C.C., Spalla O., Menguy N., Testard F.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 25320.
18. *Orendorff C.J., Murphy C.J.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 3990.
19. *Sreeprasad T.S., Samal A.K., Pradeep T.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 4589.
20. *Gorelikov I., Matsuura N.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 369.
21. *Sendroui I.E., Warner M.E., Corn R.M.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 11282.

УДК 544.43

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ДИСТАНЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМЕННОГО ИСКРОВОГО РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ, АЗОТЕ И КИСЛОРОДЕ

© 2021 г. И. М. Пискарев\*

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, (НИИЯФ МГУ), Москва, 119234 Россия

\*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 23.10.2020 г.

Принята к публикации 26.10.2020 г.

Исследована роль излучения в окислительно-восстановительных процессах под действием дистанционного искрового разряда. Для этого измерены выходы реакций при разряде в среде чистого азота и чистого кислорода. Результаты сравниваются с разрядом в среде воздуха. В качестве пробных веществ использовались соль Мора и марганцовокислый калий. Анализ результатов позволяет утверждать, что вклад продуктов, образовавшихся в области разряда, и диффундировавших к поверхности пробы, не превышает 15% и основную роль в иницировании химических процессов в жидкости играет излучение.

*Ключевые слова:* плазменный искровой разряд, воздух, азот, кислород, окисление, восстановление

DOI: 10.31857/S002311932102011X

### ВВЕДЕНИЕ

Холодная плазма и плазмой активированная вода (ПАВ) имеют большие перспективы для их широкого применения и поэтому интенсивно исследуются [1–3]. При получении ПАВ плазма непосредственно контактирует с водой. В работах [4–6] установлен сильный химический эффект, создаваемый искровым электрическим разрядом на воздухе, в водных растворах, не контактирующих с плазмой. Действующими факторами разряда могут быть как излучение плазмы, так и окислы азота, диффундирующие из области разряда к поверхности пробы. В работах [4–6] предполагалось, что основным фактором является излучение, но это не было доказано.

Важно определить роль факторов: излучения и окислов азота. Для этого нами дополнительно выполнены эксперименты с искровым электрическим разрядом в среде газов: отдельно в азоте и в кислороде. При разряде в чистом азоте или в чистом кислороде механизм Зельдовича образования окислов азота не работает, и весь эффект в обрабатываемой жидкости будет определяться излучением плазмы.

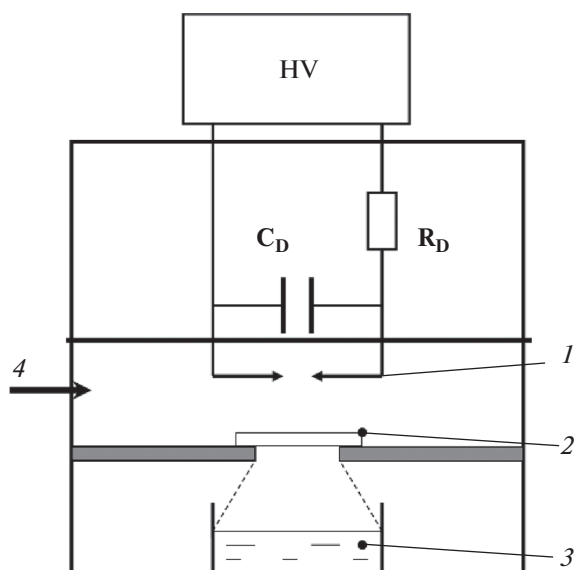
Цель работы: определение роли излучения в химических превращениях водных растворов при дистанционном воздействии искрового разряда на пробу.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Источником импульсного излучения служил генератор искрового разряда ИР50 [4, 5]. Активными факторами генератора ИР50 были излучение плазмы и окислы азота, образующиеся в области разряда.

Блок-схема эксперимента представлена на рис. 1. Искровой разряд происходил между твердыми электродами, соединенными с разрядным конденсатором  $C = 680$  пф. На конденсатор через балластное сопротивление  $R = 8$  МОм подавалось высокое напряжение 11 кВ. Полная длительность импульса тока разряда 5 мкс, передний фронт 50 нс, энергия разряда в импульсе  $8.1 \times 10^{-3}$  Дж, частота повторения импульсов 50 Гц, мощность разряда 0.4 Дж/с.

Искровой шнур излучал как черное тело с максимумом спектра 220 нм. Линии в области 250–600 нм, испускаемые возбужденными атомами газа, не создавали заметного химического эффекта [5]. Толщина слоя полного поглощения излучения в воде 30 мм [4]. Количество поглощенных пробой фотонов определялось ферриоксалатным актинометром [7]. Поглощенная энергия рассчитывалась в предположении, что средняя длина волны фотона 220 нм. Мощность поглощенной дозы в пробе объемом 5 мл  $1.3 \times 10^{-3}$  Дж/с.



**Рис. 1.** Блок-схема экспериментальной установки. *HV* – источник высокого напряжения 11 кВ;  $C_D$ ,  $R_D$  – разрядная емкость и балластное сопротивление; 1 – разрядные электроды; 2 – место установки кварцевого стекла; 3 – чашка Петри с обрабатываемым раствором; 4 – продув газом (азот или кислород), при разряде в среде воздуха продув не производился.

Использовались три режима, разряд на воздухе, в среде  $N_2$  или  $O_2$ . Разрядная полость и полость с обрабатываемым раствором были разделены фторопластовой перегородкой с круглым отверстием диаметром 20 мм (см. рис. 1). Расстояние от области разряда до поверхности обрабатываемой жидкости составляло 30 мм. Световое пятно от излучения разряда на поверхности пробы имело диаметр 40 мм. Пробы обрабатывались в чашках Петри диаметром 40 мм (объем 5 мл, поверхность  $12.5 \text{ см}^2$ , толщина слоя жидкости 4 мм). В отдельном эксперименте на выходе из разрядной полости устанавливалось кварцевое стекло (позиция 2, рис. 1). Оптическая плотность кварцевого стекла в диапазоне 200–250 нм  $A \sim 0.19$  [5].

В этом случае газовые полости были полностью разделены, из полости разряда выходило только излучение. При разряде в среде воздуха дополнительной подачи газа не производилось, проба жидкости была насыщена растворенным воздухом (азот и кислород). При разряде в среде  $N_2$  или  $O_2$  осуществлялся продув этими газами реакционной полости и полости с обрабатываемым раствором. При этом проба жидкости была насыщена растворенным газом, который применялся для продува. Для продува использовались технический азот (чистота 99.6%) и технический кислород (чистота 99.7%) из баллона. Время продува газом перед включением разряда составляло 16 мин.

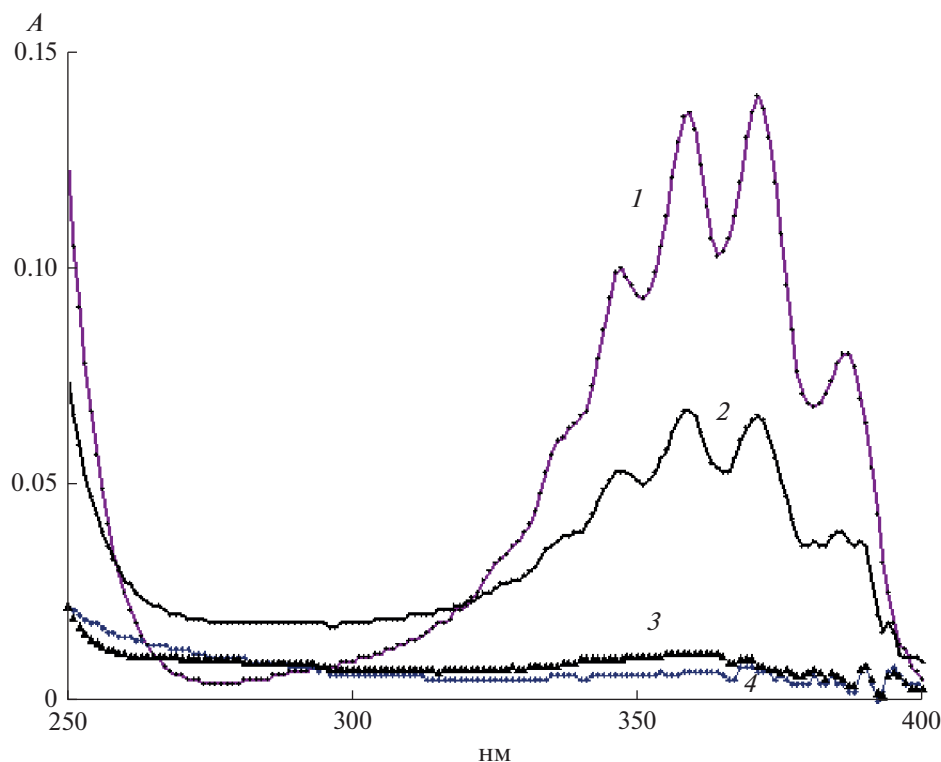
Сравнивалось прямое и косвенное действие генератора ИР50 на образец. Прямое действие: генератор воздействует на образец, активные частицы могут сразу взаимодействовать с растворенным пробным веществом. Косвенное действие: генератор воздействует только на воду. При косвенном действии активные частицы образуются и накапливаются в воде. Через 30 с после обработки, воду смешивали с раствором пробного вещества, где начинались реакции накопившихся активных частиц с пробным веществом.

Химический эффект определялся в окислительно-восстановительных реакциях с пробными веществами. В качестве пробных веществ применялись водные растворы соли Мора и марганцовокислого калия. Выход окислительных эквивалентов определялся по окислению двухвалентного железа в соли Мора  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Выход восстановительных эквивалентов определялся по восстановлению марганца  $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$  в растворе марганцовокислого калия.

Концентрация соли Мора составляла 20 г/л,  $[Fe^{2+}] = 5.1 \times 10^{-2}$  моль/л. В раствор добавляли 21 мл/л концентрированной серной кислоты (0.4 М). Кислотность раствора pH 0.8. Концентрацию окисленного  $Fe^{3+}$  определяли по оптической плотности полосы 304 нм,  $\epsilon = 2100 \pm 50 \text{ л (моль см)}^{-1}$ . Коэффициент экстинкции определялся непосредственно по калиброванному раствору. Учитывалось фоновое изменение оптической плотности этой полосы в исходном растворе за время после обработки. Для наблюдения пиков поглощения при длинах волн 250–400 нм пробы разбавляли 0.4 М серной кислотой в 100 раз.

Концентрация марганцовокислого калия составляла 1.58 г/л (0.05 Н). В раствор добавляли 21 мл/л концентрированной серной кислоты (0.4 М). Для наблюдения пиков поглощения в районе 400–650 нм исходный и обработанный растворы разбавляли 0.4 М серной кислотой в 10 раз. Концентрацию марганцовокислого калия определяли по оптической плотности полосы 527 нм. Коэффициент экстинкции полосы 527 нм в кислой среде, измеренный непосредственно для калиброванного раствора, составлял  $\epsilon = 2160 \pm 50 \text{ л (моль см)}^{-1}$ .

Спектры поглощения проб измерялись спектрофотометром СФ-102 фирмы АКВИЛОН, Россия. Толщина кюветы 10 мм. Оптическая плотность (absorbance)  $A = \lg(I_0/I)$  (Бел) определялась относительно дистиллированной воды. Величина pH измерялась прибором Эксперт-001 фирмы ЭКОНИКС, Москва, Россия. Использовалась дважды дистиллированная вода pH 6.5 и химически чистые реактивы. Для каждого режима нарабатывали 10 проб, результаты усреднялись.



**Рис. 2.** Спектры поглощения проб воды объемом 5 мл после обработки дистанционным плазменным разрядом генератора ИР50 в течение 3 мин, поглощенная доза 0.24 Дж: 1 – разряд в среде воздуха; 2 – разряд в среде воздуха, выход излучения через кварцевое стекло; 3 – разряд в среде азота; 4 – разряд в среде кислорода. (См. текст).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Накопление продуктов в чистой воде.** Основным продуктом, накапливающимся в чистой воде под действием генератора ИР50 при искровом разряде в среде воздуха и идентифицированным ранее по спектру поглощения, является азотистая кислота [5]. Спектры поглощения проб воды после обработки в течение 3 минут представлены на рис. 2. Видно, что при разряде в среде воздуха образуется азотистая кислота (кривая 1), кислотность пробы рН 2.47. При разряде в среде азота или кислорода следов азотистой кислоты не видно (кривые 3 и 4), кислотность проб остается на уровне исходной, рН 6.5. Отсутствие азотистой кислоты в этих условиях связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, в области разряда не образуются окислы азота. Во-вторых, так как в пробе воды содержатся только растворенный азот, или только растворенный кислород, механизм образования азотсодержащих соединений под действием излучения в жидкости, содержащей растворенные азот и кислород, рассмотренный в работе [5], также не работает.

Отдельно проба воды обрабатывалась через кварцевое стекло. В этом случае продукты, образующиеся в области разряда, не могли попадать к

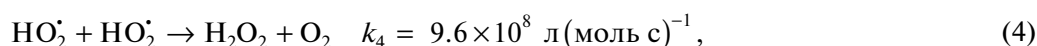
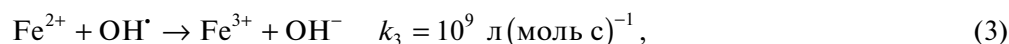
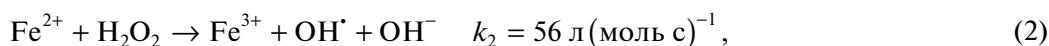
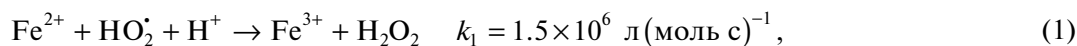
поверхности пробы. Проба находилась на воздухе, поэтому в самой воде содержался растворенный кислород и азот. Спектр поглощения пробы после 3 мин обработки представлен на рис. 2, кривая 2. Видно, что в этом случае образуется азотистая кислота, но ее оптическая плотность примерно в два раза меньше. Это может быть связано с поглощением излучения кварцевым стеклом, а также с тем, что окислы азота, образовавшиеся в области разряда, не могут давать вклад в образование азотистой кислоты.

Для того, чтобы рассчитать выходы окисления и восстановления, рассмотрим механизмы окислительно-восстановительных реакций пробных веществ с продуктами, образующимися под действием генератора ИР50.

**Механизмы окислительно-восстановительных реакций.** Основные продукты, определяющие активность растворов после обработки излучением плазмы, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Это продукты:  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $\text{pK}_a = 4.8$ ), азотистая кислота  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  ( $\text{pK}_a = 3.4$ ) и  $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$  ( $\text{pK}_a = 6.8$ ) [8].

**Реакции с радикалом  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ .** Растворы пробных веществ готовились в кислой среде, поэтому радикал  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  в данных условиях эксперимента

может проявлять только окислительные свойства. Взаимодействие двухвалентного железа в кислой среде с радикалами  $\text{HO}_2^\bullet$  описывается реакциями:

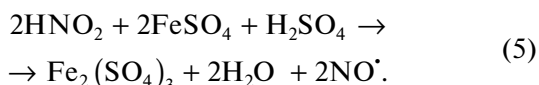


Здесь и далее использованы данные по константам скорости реакций из справочника [9]. Из реакций (1)–(4) видно, что на один первичный радикал  $\text{HO}_2^\bullet$  образуются три молекулы трехвалентного железа. При этом мы пренебрегаем расходом образующейся перекиси водорода под действием первичного УФ-С излучения.

С раствором марганцовокислого калия радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$  непосредственно не взаимодействуют [10], восстановительными свойствами может обладать перекись водорода, образующаяся в реакции 4 [11].

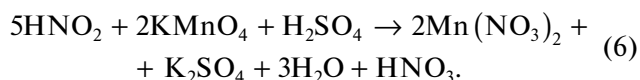
**Реакции с азотистой кислотой.** Азотистая кислота в условиях эксперимента может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства [12, 13].

Окисление двухвалентного железа азотистой кислотой:



Одна молекула азотистой кислоты окисляет 1 молекулу  $\text{Fe}^{2+}$ .

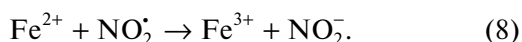
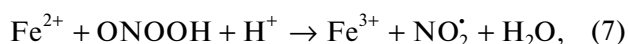
Восстановление марганца в кислой среде:



На восстановление двух молекул марганца расходуется 5 молекул азотистой кислоты. Реакция с азотистой кислотой медленная [6, 14], продолжается двое суток.

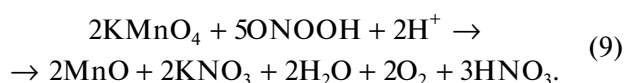
**Реакции с пероксиазотистой кислотой.** Соединение  $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$  в кислой среде, которая используется для обработки проб генератором ИР50, существует в виде пероксиазотистой кислоты [7].

Реакция окисления  $\text{Fe}^{2+}$  с пероксиазотистой кислотой в кислой среде:



На одну молекулу азотистой кислоты окисляются две молекулы двухвалентного железа.

Возможная реакция восстановления марганца пероксиазотистой кислотой:



На восстановление двух молекул марганца расходуется 5 молекул пероксиазотистой кислоты. Реакция с пероксиазотистой кислотой также занимает не менее двух суток [14]. С учетом малой скорости реакций окисления и восстановления, выход реакций определялся через три дня после обработки.

**Выходы окисления и восстановления.** С учетом стехиометрии реакций рассчитаны выходы окисления и восстановления, приводимые в таблице. Из табл. 1 видно, что в случае разряда на воздухе выходы окисления и восстановления при прямом и косвенном действии одинаковы. Равенство выходов означает, что активные частицы сначала нарабатываются в воде, а потом взаимодействуют с пробным веществом, непосредственно содержащимся в растворе, либо вводимым после обработки.

Выходы окисления при разряде в среде азота для прямого и косвенного действия меньше, чем при разряде в среде воздуха на ~15%. Это означает, что роль азотсодержащих соединений, образующихся в области разряда в среде воздуха и диффундирующих к поверхности пробы, невелика и не превышает ~15%.

Выход окисления при разряде в среде кислорода для прямого действия составляет  $1.35 \pm 0.3 \text{ л(100 эВ)}^{-1}$ , а для косвенного действия  $4.53 \pm 0.8 \text{ л(100 эВ)}^{-1}$ . Малый выход для прямого действия может означать, что первичные радикалы

$\text{HO}_2^\bullet$  расходуется на взаимодействия с атомами  $\text{O}^\bullet$ , так как концентрация растворенного кислорода в 5 раз больше, чем при разряде на воздухе, и выход атомов  $\text{O}^\bullet$  должен быть больше.



**Таблица 1.** Выходы окисления и восстановления в растворах пробных жидкостей под действием генератора ИР50,  $1(100 \text{ эВ})^{-1}$ 

Условия разряда	Прямое действие		Косвенное действие	
	Окисление	Восстановление	Окисление	Восстановление
Разряд на воздухе	$5.7 \pm 0.9$	$6.2 \pm 1$	$6.1 \pm 0.9$	$5.6 \pm 0.9$
Разряд в азоте	$3.7 \pm 0.7$	$0.47 \pm 0.05$	$5.7 \pm 0.9$	$0.27 \pm 0.03$
Разряд в кислороде	$1.35 \pm 0.3$	$0.5 \pm 0.1$	$4.53 \pm 0.8$	$0.1 \pm 0.015$

Выход восстановления для разряда в среде азота или кислорода во всех режимах обработки почти на порядок меньше, чем окисления. Особенности реакций в этих случаях могут быть связаны с тем, что в водном растворе есть только кислород или только азот, и в воде не могут образовываться окислы азота [5]. Отсюда следует, что образующиеся из них азотсодержащие соединения в случае разряда на воздухе играют большую роль в окислительно-восстановительных процессах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основную роль в окислительно-восстановительных процессах под действием генератора ионного разряда ИР50 играет излучение.

Основной механизм реакций под действием излучения – косвенный, когда активные частицы сначала образуются в жидкости, затем вступают в реакции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. 053002 (59pp).
2. *Kolb J., Simek M., Holub M., Locke B.R. et al.* // Plasma Processes and Polymers. 2018. V. 16(1). 1800118.
3. *Thirumdas R., Kothakota A., Annapure U. et al.* // Trends in Food Science & Technology. 2018. V. 77. P. 21.
4. *Пискарев И.М., Трофимова С.В., Иванова И.П., Аристова Н.А.* // Химия высоких энергий. 2012. Т. 40. № 5. С. 406.
5. *Piskarev I.M., Ivanova I.P.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. № 8. 085008 (10pp).
6. *Пискарев И.М., Иванова И.П., Трофимова С.В., Ичеткина А.А., Бурхина О.Е.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 253.
7. *Hatchard C.G., C.A. Parker C.A.* // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 235. P. 518.
8. *Лобачев В.Л., Рудаков Е.С.* // Успехи химии. 2006. Т. 78. № 5. С. 422.
9. Handbook of Chemistry and Physics. Haynes William M. Editor-in-Chief. CRC Press. 97 Editions. 2016–2017 Years.
10. *De Grey A.D.N.J.* // DNA and Cell Biology. 2002. V. 21. № 4. P. 251.
11. *Xiong R., Nikiforov A., Vanraes P., Leys C.* // J. Adv. Oxid. Technol. 2012. V. 15. № 1. P. 197.
12. *Park J.-Y., Lee Y.-N.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6294.
13. *Tarabova B., Lukes P. Janda M., Hensel K., Sikurova L., Machala Z.* // Plasma Process. Polym. 2018. e1800030.
14. *Piskarev I.M.* // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Science. 2015. V. 6. № 6. P. 1136.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. Э. М. Нуруллаев<sup>а</sup>, \*, В. Д. Онискив<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ),  
Комсомольский проспект, 29, Пермь, 614990 Россия

\*E-mail: [ergnur@mai.ru](mailto:ergnur@mai.ru)

Поступила в редакцию 12.08.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Исследовано воздействия гамма-облучения дозами (5, 10, 15, 20 Мрад) на механические характеристики полимерного композитного материала. Показано, что увеличение дозы облучения приводит к росту разрывного напряжения и снижению разрывной деформации. Рассчитаны энергии разрушения, из которых следует, что прочность исследованных образцов (энергия разрушения) с увеличением дозы облучения увеличивается, достигая максимума при 20 Мрад. Увеличение температуры испытаний приводит к резкому снижению энергии разрушения. Воздействия гамма-излучением с дозой в 20 Мрад, приводит к приобретению материалом свойства эбонита, на что указывает резкое уменьшение разрывной деформации и увеличение разрывного напряжения.

*Ключевые слова:* полимерные композиты, гамма-излучение, разрывная деформация, низкомолекулярные каучуки, энергия разрушения, механические характеристики, разрывное напряжение, доза облучения

DOI: 10.31857/S0023119321020108

### ВВЕДЕНИЕ

Многие полимеры, работающие в различных технических устройствах, могут подвергаться действию ионизирующего излучения. В результате облучения структура полимеров существенно меняется, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. В связи с этим, актуальным представляется исследование влияния гамма-облучения на механические свойства полимерных материалов. Основной механизм воздействия ионизирующего излучения на химическую структуру и физические свойства полимеров заключается в том, что, главная цепь молекулы полимера может претерпевать разрывы или деструктироваться, т.е. полимерные молекулы разрываются на более мелкие фрагменты. Кроме того, возможен и процесс сшивания – соединение соседних молекул друг с другом поперечными связями, в результате чего образуются молекулы более крупных размеров.

Имеющиеся данные позволяют разделить все полимеры на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание). Полимеры, в молекулах которых атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы, как правило, де-

структурируются. Если же каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает структурирование. Эта закономерность характерна для большинства изученных к настоящему времени полимеров. Подробный обзор состояния исследований по радиационной химии полимеров проведен в [1].

Влияние облучения на механические свойства полимеров, в частности, полиметилметакрилата в разных состояниях, при растяжении с постоянной скоростью и в условиях ползучести, изучено довольно подробно [2]. Меньше данных по реакции на облучение других полимеров.

Авторами [3–5] изучены электроактивные свойства многофазных (двух и более) систем на основе полимеров и различных наполнителей. Показано, что наряду с типом связи, природой наполнителя, они зависят от некоторых особенностей протекания в них электронно-ионных, поляризационных процессов в отдельных фазах и на границах раздела фаз. Установлено, что имеются широкие возможности радиационной модификации полимерных композитов, состоящих из двух и более числа фаз, путем воздействия на них гамма- и УФ-излучения.

В работе [6] исследована термолюминесценция возбужденных УФ-облучением исходных и модифицированных гамма-облучением компо-

зитов на основе полипропилена (ПП) с наполнителем из бинарной смеси CdS/ZnS. Методом фототермолюминесценции (ФТЛ) установлено, что воздействие гамма-радиации при дозах до 10 Мрад приводит к увеличению концентрации локальных уровней в области 500–600 нм полупроводникового наполнителя и в межфазном приграничном слое полимер–наполнитель.

Авторы [7] исследовали влияние гамма-радиации  $^{60}\text{Co}$  на полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе армирующей стеклоткани, полиэтиленовой (ПЭ), полиамидной (ПА) и полипропиленовой (ПП) матриц. Установили, что ПКМ на основе более прочных ПП- и ПА-матриц обладают существенно более низкой радиационной устойчивостью по сравнению с их аналогами на основе ПЭ-матрицы. Более прочные углепластики на основе ПЭ-матрицы также обладают более низкой радиационной устойчивостью по сравнению со стеклопластиковыми. Поведение высокопрочного ПЭ-волокна, ПЭ-пленки и ПКМ на основе ПЭ-матрицы под воздействием радиации совершенно разное.

В работе [8] показано, что полиметилметакрилат при взаимодействии с излучением подвергается деструкции, т.е. молекулярная масса полимера в облученной области становится меньше, чем в необлученной. В этом случае экспонированные области при проявлении удаляются с большей скоростью, в результате чего формируется позитивное изображение. Показано, что чем больше различие в молекулярной массе полимера в засвеченных и не засвеченных областях, тем больше должна быть разница в скорости их растворения, и соответственно, лучше чувствительность. Это объясняется некоторыми микроскопическими параметрами полимерной молекулы, такими как: строение, микроструктура и природа концевых групп, которые, в свою очередь, зависят от способа получения полимера с заданной молекулярной массой.

Авторы [9] рассмотрели вопросы радиационной поврежденности и разрушения некоторых композитных материалов на примере полиамидных пленок и композиций с монтмориллонитом, а также полиуретановых композитов. Они пришли к выводу что все рассмотренные композиты более радиационно-стойки, чем большинство полимеров. Так, даже для наиболее радиационно-стойкого из полимеров – полистирола – 25%-ное ухудшение механических свойств соответствует поглощенной дозе 4000 Мрад. В работе [10] исследовано влияние гамма-облучения на структуру и физические свойства полиэтилена, модифицированного фуллеренами и его производными. Наблюдаемые из-

менения структуры и физических свойств модифицированного полиэтилена объяснили с позиций конкуренции процессов сшивания цепных молекул при облучении и проявления антирадных свойств наноуглеродных добавок. Образцы подвергали облучению гамма-лучами от источника излучения  $^{60}\text{Co}$ . Дозу облучения D изменяли в интервале 0–1000 Мрад.

Анализ литературных источников показал, что исследования воздействия радиационных излучений на полимерные композитные материалы (ПКМ) на основе низкомолекулярных каучуков ПДИ-ЗБ (полидиенэпоксиэфируретан) и СКД-КТР (синтетический каучук дивинила) отсутствуют, несмотря на то, что полимерные композиты на основе трехмерно сшитой эластомерной матрицы, наполненной твердыми частицами, широко применяются в деталях и узлах различных конструкций автомобиле-, авиа-, судостроения. Абразивные материалы, содержащие корунд (оксид алюминия), позволяют осуществлять высококачественное шлифование в машиностроении. Эластомеры, наполненные кварцем (диоксидом кремния), используются в строительной индустрии, включая покрытие зданий и настил в спортивных сооружениях.

Необходимо отметить, что исследуемый ПКМ используется в качестве связующего в смесевых твердых ракетных топливах. Поэтому особый интерес представляет исследование воздействия различного вида излучений, в том числе гамма-излучения, на механические характеристики этого материала.

Целью настоящей работы является исследование воздействия гамма-облучения на механические характеристики трехмерно сшитого, наполненного дисперсными частицами и пластифицированного полимерного композитного материала на основе ПДИ-ЗБ (полидиенэпоксиэфируретан) и СКД-КТР (синтетический каучук дивинила).

## МАТЕРИАЛ, ОБРАЗЦЫ, ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве исходных низкомолекулярных каучуков линейного строения применялись полидиенэпоксиэфируретан марки ПДИ-ЗБ (19.5 масс. долей) с концевыми эпоксидными группами и полибутадиен марки СКД-КТР (1.98 масс. долей) с концевыми карбоксильными группами. Их трехмерное сшивание осуществлялось с использованием анилина. Полимерное связующее содержало пластификатор – сополимер дивинила и изопрена марки ПДИ-0 и диоктилсебеционат. Эффективная концентрация поперечных связей в связующем выбрана равной  $1 \times 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>. Дисперсный наполнитель – алюминий АСД-1

ПСК (0.6 об. долей) и углерод технический (сажа 0.23 об. долей), в сумме принятых за единицу.

Эластомерный композит изготовлен в лабораторных условиях с использованием смесителя ЛСП-5 в Научно-исследовательском институте полимерных материалов. Каучуки ПДИ-3Б и СКД-КТР изготовлены на Воронежском заводе синтетических каучуков, пластификатор – диоктилсебацат (система “Росхимреактив”), наполнители – алюминий и углерод технический (система “Росхимреактив”). Образцы в форме лопатки с размером рабочей части 25 мм и сечением 5 × 7 мм испытывали на разрывной машине РМ-50 с относительной скоростью растяжения  $1.2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Количество параллельных испытаний – 5. Температура испытаний – 223–323 К. Статистическая достоверность экспериментальных данных 3%.

Облучение образцов производилось на предприятии ООО “Кобальт” (г. Соликамск, Пермский край), на промышленных установках – ГУД-300, ГУД-300 М.

Общая активность радиационных источников в используемой камере облучения составляла порядка 30 ККюри. Источники достаточно равномерно (по мощности) размещены вдоль прямой линии (2.5 м). Геометрические размеры образцов сравнительно невелики, что позволяет полагать радиационное поле однородным. Процесс облучения проходил при комнатной температуре 393 К.

Дозы облучения гамма-излучением от радиоактивных источников Кобальт 60, следующие: 5, 10, 15, 20 Мрад. Время экспозиции зависит от мощности выбранной камеры облучения и составляет от 4 до 30 сут. Облучение производится в открытой атмосфере, поэтому влияние кислорода воздуха на полученные экспериментальные данные, безусловно, не следует исключать. Вместе с тем, проведенные впоследствии исследования ИК-спектроскопии не выявили каких-либо изменений в ИК-спектре связанных с кислородсодержащими молекулами до и после облучения.

Необходимо также отметить, что промежуток времени между моментом окончанием процедуры облучения и временем проведения механических экспериментов был по нашему мнению достаточным для достижения стабилизации внутреннего состояния материала (2–3 нед.).

$$W = v_{ch} \varphi_r^{1/3} RT_\infty \left( 1 + 1.25 \frac{\varphi/\varphi_m}{1 - \varphi/\varphi_m} \right)^2 + \left\{ \left( \frac{\alpha_b^3 - 3\alpha_b + 2}{2\alpha_b} \right) + 29 \exp[-0.225 \times 10^3 (T - T_g)^2] \times a_\alpha^{-1} \left( \frac{2\alpha_b^3 - 3\alpha_b^2 + 1}{2} \right) \right\}, \quad (1)$$

где:  $v_{ch} = \rho/\bar{M}_c$  – концентрация поперечных химических связей в полимерной основе связующе-

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Анализ данных показывает, что при температуре 223 К при увеличении дозы облучения до 10 Мрад увеличивается разрывное напряжение с 7.24 МПа для исходного образца (рис. 1а, кривая 1) до 13 МПа (рис. 1а, кривая 3), а разрывная деформация уменьшается с 50% для исходного образца до 30%. При дозе облучения 15 Мрад наблюдается увеличение разрывного напряжения до 14.7 МПа (рис. 1а, кривая 4), при этом наблюдается снижение разрывной деформации с 50% до 23.7%. Такая же тенденция сохраняется и при температурах исследования 273, 293, 323 К (рис. 1б–1г). Из общей картины выделяются данные при дозе облучения 5 Мрад (рис. 1, кривая 2).

Такую зависимость напряжения от деформации исследуемых образцов подвергнутых воздействию гамма-излучения при различных дозах облучения, на наш взгляд можно объяснить следующим образом:

– при дозе облучения до 5 Мрад вероятность разрушения химических связей преобладает над процессом сшивания, что приводит к снижению напряжения (рис. 1, кривая 2)

– повышение дозы облучения до 10–15 Мрад сопровождается увеличением степени сшивки молекул полимерного композита.

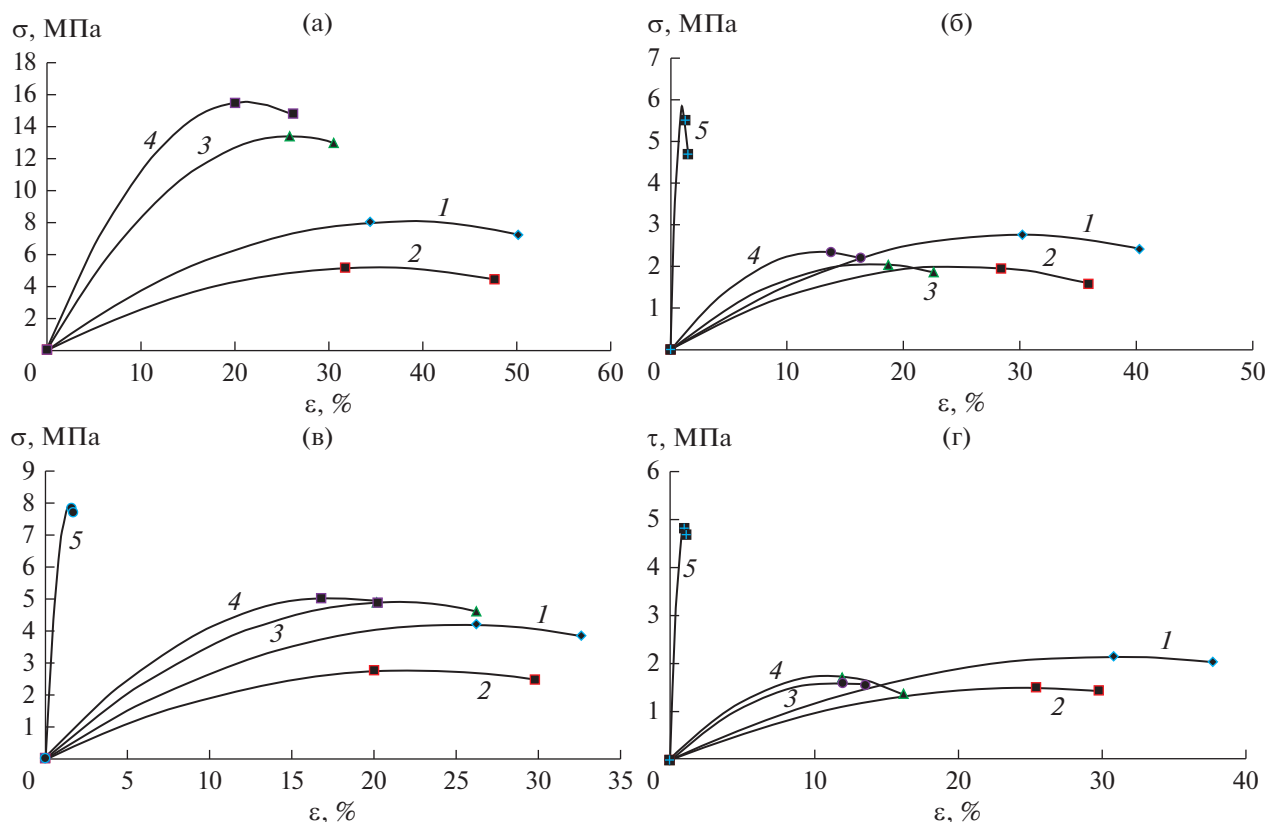
Эти предположения подтверждены результатами ИК-спектроскопии.

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОДВЕРГНУТЫХ РАЗЛИЧНЫМ ДОЗАМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Для целого ряда материалов, критерий прочности связан с величиной напряжения. При этом, чем больше величина напряжения, тем выше прочность материала. Такое представление в известной мере характерно, например, для металлов. Однако полимерные композиционные материалы имеют иные механизмы неупругого деформирования и их прочность нельзя оценивать только по действующим напряжениям.

В настоящей статье для исследования влияния гамма-излучения на прочность исследуемого материала использовано уравнение расчета энергии разрушения, приведенное в работах [11, 12]. Это уравнение имеет вид:

го,  $\rho$  – плотность полимера,  $\bar{M}_c$  – среднестатистическая межзвеньевая молекулярная масса трехмер-



**Рис. 1.** Зависимость напряжения от деформации полимерного композитного материала, подвергнутого различным дозам облучения при разных температурах исследования. (а) –  $T_{\text{exp}} = 223$  К, (б) –  $T_{\text{exp}} = 273$  К, (в) –  $T_{\text{exp}} = 293$  К, (г) –  $T_{\text{exp}} = 323$  К. 1 – исходный образец, 2 – доза облучения 5 Мрад, 3 – доза облучения 10 Мрад, 4 – доза облучения 15 Мрад, 5 – доза облучения 20 Мрад.

но сшитого полимера;  $\varphi_r = (1 - \varphi_{\text{sw}})$  – объемная доля полимера в связующем,  $\varphi_{\text{sw}}$  – объемная доля пластификатора в связующем;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_{\infty}$  – равновесная температура, при которой межмолекулярное взаимодействие (концентрация “физических” связей –  $v_{ph}$ ) в полимерном связующем пренебрежимо мало ( $v_{ph} \rightarrow 0$ );  $T$  – температура испытания образца;  $T_g$  – температура структурного стеклования полимерного связующего;  $a_{\dot{\alpha}}$  – коэффициент скоростного смещения;  $\varphi$  – объемная доля наполнителя;  $\varphi_m$  – максимально возможная (предельная) объемная доля наполнителя, зависящая от формы и фракционно-го состава частиц наполнителя.

Как видно из уравнения (1) энергия разрушения эластомера наполненного полифракционными дисперсными частицами зависит от многих физико-химических параметров, которые, в свою очередь, будут определять механические и другие характеристики полученного ПКМ. Поэтому представляет теоретический и практический интерес изучения влияния этих параметров на энергию разрушения ПКМ.

Энергия разрушения ( $W$ ) равна нулю при  $\alpha_b = 1$ , что указывает на ее нормируемость как функции. Предельные значения относительного удлинения ( $\alpha_b$ ), как и разрывной деформации ( $\epsilon_b$ ), можно оценить, если учесть скорость и величину деформирования среднестатистической прослойки полимерного связующего между твердыми частицами наполнителя [12]:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_f &= \dot{\alpha}_0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}\right) + \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}; \\ \alpha_b^f &= \alpha_b^0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}\right) + \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}; \\ \epsilon_b^f &= \epsilon_b^0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

где индексы  $f$  и  $0$  относятся к наполненному и свободному состояниям трехмерно сшитого полимерного связующего.

Расчеты производили по средним значениям экспериментальных точек из 5 измерений. Статистическая достоверность расчетов 5%.

В табл. 1 приведены результаты расчетов энергии разрушения в зависимости от дозы облучения и температуры. Откуда следует, что с увеличением дозы облучения увеличивается и энергия разрушения, что особенно заметно для образцов, облучен-

**Таблица 1.** Энергии разрушения в зависимости от дозы облучения и температуры

Доза облучения, <i>D</i> , Мрад	Температура эксперимента, $T_{\text{exp}}$ К			
	223	273	293	323
0	$\epsilon_b, \% = 50.34$ $W, \text{кДж} = 10.9$	$\epsilon_b, \% = 26.2$ $W, \text{кДж} = 4.84$	$\epsilon_b, \% = 40.2$ $W, \text{кДж} = 3.4$	$\epsilon_b, \% = 37.7$ $W, \text{кДж} = 2.82$
5	$\epsilon_b, \% = 47.6$ $W, \text{кДж} = 7.3$	$\epsilon_b, \% = 29.8$ $W, \text{кДж} = 3.17$	$\epsilon_b, \% = 35.9$ $W, \text{кДж} = 2.16$	$\epsilon_b, \% = 29.8$ $W, \text{кДж} = 1.87$
10	$\epsilon_b, \% = 30.4$ $W, \text{кДж} = 16.9$	$\epsilon_b, \% = 26.3$ $W, \text{кДж} = 5.8$	$\epsilon_b, \% = 22.5$ $W, \text{кДж} = 2.73$	$\epsilon_b, \% = 16.2$ $W, \text{кДж} = 1.58$
15	$\epsilon_b, \% = 26.1$ $W, \text{кДж} = 18.5$	$\epsilon_b, \% = 20.3$ $W, \text{кДж} = 6.0$	$\epsilon_b, \% = 16.2$ $W, \text{кДж} = 2.56$	$\epsilon_b, \% = 12.5$ $W, \text{кДж} = 1.8$
20	–	$\epsilon_b, \% = 1.7$ $W, \text{кДж} = 7.96$	$\epsilon_b, \% = 1.3$ $W, \text{кДж} = 4.75$	$\epsilon_b, \% = 1.02$ $W, \text{кДж} = 4.8$

ных дозой в 20 Мрад. Увеличение температуры эксперимента приводит к резкому снижению энергии разрушения. При облучении образца дозой в 20 Мрад, он приобретает свойства эбонита, на что указывает резкое уменьшение разрывной деформации и увеличение разрывного напряжения. Это можно объяснить тем, что при дозе 20 Мрад материал максимально сшит, и он теряет пластичность.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы механические характеристики подвергнутого воздействию гамма-излучения полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных каучуков.

Показано, что при температуре 223 К при увеличении дозы облучения до 10 Мрад, увеличивается разрывное напряжение с 7.24 МПа, для исходного образца, до 13 МПа, а разрывная деформация уменьшается с 50%, для исходного образца, до 30%. При дозе облучения 15 Мрад наблюдается увеличение разрывного напряжения до 15.7 МПа, при этом наблюдается снижение разрывной деформации с 50 до 23.7%. Такая же тенденция сохраняется и при температурах испытаний: 273, 293, 323 К. Из общей закономерности выбиваются данные для дозы облучения 5 Мрад. Такую зависимость напряжения от деформации исследуемых образцов подвергнутых воздействию различных доз гамма-облучения, на наш взгляд можно объяснить следующим образом:

– при дозе облучения в 5 Мрад вероятность разрушения химических связей превалирует над процессом сшивания, что приводит к снижению напряжения;

– повышение дозы облучения до 10–15 Мрад сопровождается увеличением степени сшивки молекул полимерного композита. Показано, что прочность исследованных образцов (энергия разрушения) с увеличением дозы облучения увеличивается. Это особенно заметно для образца, облученного дозой 20 Мрад. Увеличение температу-

ры эксперимента приводит к резкому снижению энергии разрушения. При облучении образца дозой в 20 Мрад он приобретает свойства эбонита, на что указывает резкое уменьшение разрывной деформации и увеличение разрывного напряжения. Это можно объяснить тем, что при дозе 20 Мрад образец имеет максимально сшитую структуру, и теряет пластичность.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 1. С. 5.
2. Песчанская Н.Н., Смолянский А.Г., Суворова В.Ю. // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т. 34. № 12. С. 3.
3. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка. 1986. 176 с.
4. Gordienko V.P., Dmitriev Yu.A. // Polym Degrad Stab. 1996. V. 53(1). P. 79.
5. Магеррамов А.М., Кулиев М.М., Исмаилова Р.С., Гаджиева Е.Г. // Сб. Тез. Докл. 9-й Международной Конференции “Ядерная и радиационная физика”. Алматы, Казахстан, 2013. 23–27 сентября. С. 26.
6. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Гаджиева Е.Г. и др. // Электронная обработка материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 21.
7. Смирнов Ю. Н., Аллаяров С. Р., Лесничая В. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 505.
8. Булгакова А., Джонс М.М., Киселева Е.А., Скороходов Е.В. и др. // Известия РАН, сер. физическая. 2012. Т. 76. № 2. С. 186.
9. Кожамкулова Б.А., Купчишин А.И., Битибаева Ж.М., Тамужс В.П. // Механика композитных материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 89.
10. Рашидов Д., Табаров С., Гуйчиев Ш. и др. // Доклады академии наук республики Таджикистан, физическая химия. 2010. Т. 53. № 6. С. 474.
11. Nurullaev E.M., Ermilov A.S. // R. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 1. P. 143.
12. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. // Mechanics of composite Materials. 2012. V. 48. № 3. P. 243.

РАДИАЦИОННАЯ  
ХИМИЯ

УДК 544.54:547.78

ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ДЕФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРО-1-ФОСФАТА В ДЕАЭРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. С. Д. Бринкевич<sup>а</sup>, А. Я. Малиборский<sup>а, б</sup>, М. Э. Мельничук<sup>с</sup>,  
Р. Л. Свердлов<sup>а, б</sup>, Ю. В. Григорьев<sup>б</sup>, О. И. Шадыро<sup>а, б, \*</sup>

<sup>а</sup>Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Беларусь

<sup>с</sup>Контрольно-аналитическая лаборатория Республиканского унитарного предприятия “Минская Фармация”,  
ул. Советская, 128, Заславль, 223034 Беларусь

\*E-mail: shadyro@tut.by

Поступила в редакцию 09.09.2020 г.

После доработки 23.10.2020 г.

Принята к публикации 26.10.2020 г.

В работе исследовано влияние имидазола, гистамина, гистидина и их нитропроизводных на радиационно-индуцированное превращение глицеро-1-фосфата и этанола в деаэрированных водных растворах при рН 7. Установлено, что в эквимольных с глицеро-1-фосфатом концентрациях исследуемые вещества ингибируют радиационно-индуцированное дефосфорилирование за счет акцептирования радикальных продуктов радиолиза воды. При соотношении добавка : субстрат 1 : 100 нитропроизводные гистидина, а также метронидазол эффективно ингибируют радиационно-индуцированное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата за счет взаимодействия с его углеродцентрированными радикалами с константами  $(3.1-5.1) \times 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. С использованием радиолиза 1 М водного раствора этанола было продемонстрировано, что 5-нитроимидазолы количественно окисляют  $\alpha$ -гидроксиэтильные радикалы, что проявляется в отсутствии бутандиола-2,3 среди продуктов радиолиза и ~20-ти кратном увеличении выхода ацетальдегида по сравнению с контролем. Таким образом, метронидазол и нитропроизводные гистидина способны подавлять радиационно-индуцированное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата и, вероятно, глицерофосфолипидов за счет окисления их  $\alpha$ -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов.

**Ключевые слова:** дефосфорилирование, глицеро-1-фосфат, гистамин, гистидин, метронидазол, имидазол, радиолиз,  $\alpha$ -гидроксиэтильные радикалы

DOI: 10.31857/S0023119321020054

## ВВЕДЕНИЕ

Лучевая терапия является одним из основных методов лечения онкологических заболеваний. Однако некоторые виды новообразований, обладающие пониженным парциальным давлением кислорода, то есть развивающиеся в условиях аноксии или гипоксии из-за особенностей своего метаболизма, морфологии или бурного роста, имеют низкую радиобиологическую чувствительность в отношении ионизирующих излучений [1]. Более того, такие опухоли, как правило, устойчивы и к химиотерапевтическим препаратам, что сильно ограничивает возможности лечения пациентов с гипоксическими новообразованиями. Применяющиеся в клинической практике радиосенсибилизаторы обладают высокой токсичностью, в частности, поражают периферическую нервную систему, почки и мочеполовую систему,

вызывают аллергические реакции [2, 3]. Кроме того, механизм их радиационно-индуцированных превращений *in vivo* не изучен надлежащим образом.

Мы полагаем, что новые малотоксичные радиосенсибилизаторы могут быть найдены среди модифицированных физиологически активных природных соединений. Например, имидазольный цикл, присутствующий в составе используемых в клинической практике нитроазолов, присутствует также в L-гистидине. Эта протеиногенная  $\alpha$ -аминокислота входит в состав большого количества ферментов человека, играет важную роль в метаболизме белков, в синтезе гистамина, фолиевой кислоты, нуклеиновых кислот, гемоглобина [4–6]. Потому радиосенсибилизаторы на основе нитропроизводных L-гистидина могут

потенциально обладать приемлемым уровнем токсичности.

Ранее было установлено, что под действием ионизирующего излучения на различные фосфолипиды происходит элиминирование фосфатидных кислот [7, 8], которые стимулируют пролиферацию клеток [9]. Причем дефосфорилирование наиболее интенсивно происходит именно в отсутствие кислорода [8]. Мы полагаем, что радиационно-индуцированная фрагментация фосфолипидов в биомембранах гипоксических опухолей может ускорять пост-радиационную пролиферацию раковых клеток. Это может быть одной из причин низкой эффективности лучевой терапии в отношении гипоксических злокачественных новообразований.

Наиболее удобной моделью для исследования способности веществ ингибировать радиационно-индуцированные процессы фрагментации гидроксилсодержащих фосфорорганических соединений, в частности, глицерофосфолипидов, является радиолиз разбавленных водных растворов глицеро-1-фосфата [10]. Для установления механизма взаимодействия веществ с  $\alpha$ -гидроксилсодержащими углеродцентрированными радикалами, которые играют важную роль в свободнорадикальных превращениях гидроксилсодержащих органических соединений, можно использовать радиолиз водных растворов этанола [11, 12].

В настоящей работе методом стационарного радиолиза было исследовано взаимодействие гистидина, его нитропроизводных, а также гистамина, имидазола и радиосенсибилизатора метронидазола, применяющегося при лучевой терапии онкологических заболеваний, с гидроксилсодержащими углеродцентрированными радикалами, образующимися в ходе радиационно-индуцированных превращений деаэрированных водных растворов глицеро-1-фосфата и этанола.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурные формулы тестируемых в работе производных имидазола (I–VI) приведены в табл. 1. Без предварительной очистки использовали коммерчески доступные глицеро-1-фосфат;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , этанол, бутандиол-2,3, имидазол (I), L-гистидин (II), гистамина гидрохлорид (III), метронидазол (VI). Высокоочищенный ацетальдегид получали по методике [13].

2-Ацетамидо-3-(1H-имидазол-4-ил)пропионовую кислоту (VII) синтезировали следующим образом. К раствору L-гистидина (II) в ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при комнатной температуре добавляли раствор уксусного ангидрида в ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Реакционную смесь нагревали до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 2–3 мин, после чего к смеси добавляли 150 мл

воды и полученный раствор упаривали в вакууме. К остатку добавляли еще 50 мл воды и вновь упаривали в вакууме. К твердому остатку добавляли 30 мл воды, выдерживали при температуре  $0\text{--}5^\circ\text{C}$  в течение 48 ч, после чего продукт отфильтровывали и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Выход соединения (VII) составляет 82%.

К раствору 2-ацетамидо-3-(1H-имидазол-4-ил)пропионовой кислоты (VII) в 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  медленно (~40 мин) прикапывали  $\text{HNO}_3$  (~90%), поддерживая температуру в диапазоне  $40\text{--}45^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь перемешивали 2 ч при этой температуре, после чего охлаждали до комнатной температуры и выливали в 110 мл льда, полученный раствор нейтрализовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до  $\text{pH} \sim 0.4$ . Образовавшийся осадок немедленно отфильтровывали и промыли на фильтре охлажденной водой. После перекристаллизации из воды выход 2-ацетамидо-3-(5-нитро-1H-имидазол-4-ил)пропионовой кислоты (V) составил 47%.

Для получения 2-амино-3-(5-нитро-1H-имидазол-4-ил)пропионовой кислоты (IV) к соединению (V) добавляли 40 мл 2 М  $\text{HCl}$ , потом реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, нейтрализовали раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} \sim 5$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при  $60^\circ\text{C}$ . Выход 2-амино-3-(5-нитро-1H-имидазол-4-ил)пропионовой кислоты (IV) составил 49%.

Перед использованием подлинность и чистоту синтезированных веществ подтверждали с использованием хромато-масс-спектрометрии, элементного анализа и ЯМР.

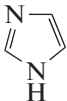
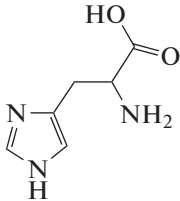
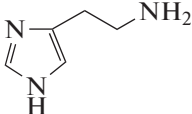
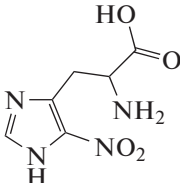
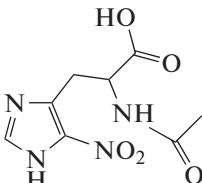
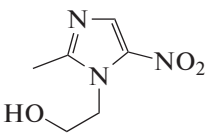
Для радиационно-химического эксперимента использовали деионизированную воду I типа с удельным сопротивлением не менее 15 МОм. Образцы готовили непосредственно перед облучением, для чего точные навески исследуемых соединений (I–VI) растворяли в водных растворах глицеро-1-фосфата с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л или  $10^{-1}$  моль/л, а также водных растворах этанола с концентрацией 1 моль/л. Концентрации производных имидазола (I–VI) во всех растворах составляли  $10^{-3}$  моль/л.

Корректировку значений  $\text{pH}$  водных растворов до  $7 \pm 0.05$  выполняли путем добавления небольших количеств хлорной кислоты или гидроксида калия. Измерение  $\text{pH}$  проводили на  $\text{pH}$ -метре Hanna HI 9321. Приготовленные растворы разливали в стеклянные ампулы, деаэрировали аргоном высокой степени очистки по методике [14], после чего запаивали.

Для инициирования радиационно-индуцированных процессов в растворах гидроксилсодер-



Таблица 1. Структурные формулы используемых в работе соединений

№	Название	Структура
I	Имидазол	
II	Гистидин	
III	Гистамин	
IV	[2-Амино-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота	
V	[2-Ацетамидо-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота	
VI	Метронидазол	

жащих органических соединений использовали  $\gamma$ -излучение изотопа  $^{60}\text{Co}$ . Облучение образцов проводили на установке МРХ- $\gamma$ -25М. Мощность дозы составляла  $0.110 \pm 0.003$  Гр/с. Интервал поглощенных доз – 0.20–1.2 кГр.

Концентрацию неорганического фосфата на фоне глицеро-1-фосфата определяли с использованием реagenтно-спектрофотометрической методики, описанной в работе [10]. Концентрацию производных имидазола (I–VI) в растворе измеряли на спектрофотометре Specord S600 (Analytik Jena, Германия). Анализ продуктов радиационно-индуцированных превращений этанола выполняли на газожидкостном хроматографе Shimadzu GC-17A (Япония) с капиллярной колонкой RTX-WAX аналогично [15].

Идентификацию структуры продуктов радиационно-индуцированных превращений имидазола выполняли на газожидкостном хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Shimadzu GCMS-QP2010+ с колонкой “StabilWAX DA” (длина 30 м, внутренний диаметр – 0.25 мм, толщина неподвижной фазы – 0.25 мкм). Условия анализа: газ-носитель – гелий, линейная скорость потока в колонке – 0.365 м/с, программа термостата – нагрев с 40 до 250°C со скоростью 5°C/мин, температура инжектора – 250°C; температура ионного источника и интерфейса – 250°C. В случае гистамина, гистидина и нитропроизводных имидазола использовали жидкостной хроматограф с масс-спектрометрическим квадрупольным детектором Shimadzu LCMS-2020 [16]. Обработка экспериментальных данных и расчет радиационно-

**Таблица 2.** Влияние гистамина, гистидина, имидазола и его нитропроизводных на радиационно-химические выходы неорганического фосфата, образующегося при радиоллизе деаэрированных водных растворов глицеро-1-фосфата

Тестируемое соединение	Радиационно-химический выход (G), молекула/100 эВ	
	Неорганический фосфат	Разложение добавки
Концентрация глицеро-1-фосфата $1 \times 10^{-3}$ моль/л		
Без добавок	$2.56 \pm 0.08$	—
Имидазол (I)	$1.03 \pm 0.07$	—
Гистидин (II)	$1.36 \pm 0.04$	$-1.00 \pm 0.08$
Гистамин (III)	$0.65 \pm 0.09$	$-0.37 \pm 0.04$
2-Амино-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота (IV)	$0.88 \pm 0.02$	$-1.45 \pm 0.02$
2-Ацетамидо-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота (V)	$0.84 \pm 0.04$	$-1.09 \pm 0.05$
Метронидазол (VI)	$0.43 \pm 0.05$	$-2.29 \pm 0.04$
Концентрация глицеро-1-фосфата $1 \times 10^{-1}$ моль/л		
Без добавок	$3.15 \pm 0.20$	—
Имидазол (I)	$2.53 \pm 0.12$	—
Гистидин (II)	$2.61 \pm 0.14$	~0
Гистамин (III)	$2.44 \pm 0.17$	~0
2-Амино-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота (IV)	$1.67 \pm 0.07$	$-0.82 \pm 0.02$
2-Ацетамидо-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота (V)	$1.61 \pm 0.13$	$-0.52 \pm 0.05$
Метронидазол (VI)	$1.28 \pm 0.03$	$-1.59 \pm 0.04$

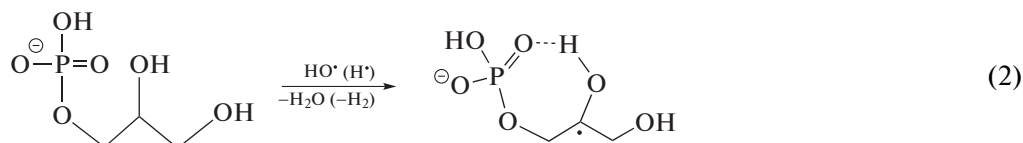
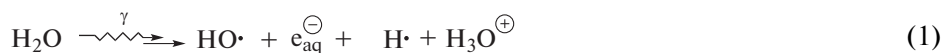
химических выходов (G, молекула/100 эВ) подробно описаны в работе [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным процессом, который происходит при радиоллизе деаэрированных водных растворов глицеро-1-фосфата, а также более сложных фосфатов углеводов и гидроксилсодержащих фосфолипидов является свободнорадикальное дефосфорилирование [10]. Ключевой стадией этого процесса является распад  $\alpha$ -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов ( $\alpha$ -ГУР) с константой  $\sim 3.5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$  [18] по реакции (3) с одновременным

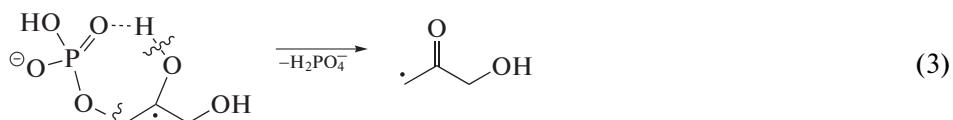
разрывом 2  $\sigma$ -связей в  $\beta$ -положении по отношению к радикальному центру.

Радиационно-индуцированное дефосфорилирование происходит с высокими радиационно-химическими выходами при  $\gamma$ -радиоллизе даже разбавленных (с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л) деаэрированных водных растворов глицеро-1-фосфата. Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что в этих условиях 75–80% от суммарного радиационно-химического выхода окисляющих радикальных продуктов радиолиза воды  $G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}$  конвертируется в неорганический фосфат.



**Таблица 3.** Константы взаимодействия веществ с основными радикальными продуктами радиолиза воды по данным [21]

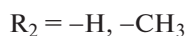
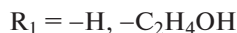
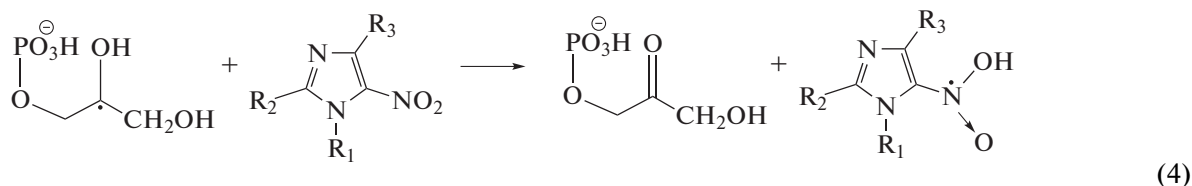
Соединение	Константы взаимодействия, л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	
	$e_{aq}^-$	$\cdot\text{OH}$
Имидазол (I)	$2.0 \times 10^7$	$3.9 \times 10^9$
Гистидин(II)	$9.0 \times 10^8$ (pH 6.5)	$4.8 \times 10^9$ (pH 7.5)
Гистамин(III)	$3.7 \times 10^8$ (pH 5.3)	$5.6 \times 10^9$ (pH 7.4)
Глицеро-1-фосфат	$\sim 10^6$	$4.9 \times 10^9$ (pH 7.0)
Метронидазол (VI)*	—	$4.8 \times 10^9$
2-Метил-5-нитроимидазол	$3.0 \times 10^{10}$	—
2-Нитроимидазол	$3.7 \times 10^{10}$	—

\* Комплекс с ионом Ni<sup>2+</sup>.

Снижение радиационно-химических выходов неорганического фосфата при облучении растворов, содержащих эквимольные концентрации глицеро-1-фосфата и тестируемых соединений, происходит в основном в результате конкуренции растворенных веществ за радикальные продукты радиолиза воды. Нитропроизводные гистидина (IV) и (V) значительно превосходят исходную аминокислоту (II) по способности подавлять радиационно-индуцированное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата, но при этом заметно уступают метронидазолу (VI), используемому в клинической практике для радиосенсибилизации гипоксических опухолей. Необходимо также отметить, что при незначительных отличиях в структуре веществ  $G(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  в присутствии гистамина (III) в 2 раза меньше, чем в присутствии гистидина (II). При этом радиационно-химический выход разложения гистамина (III) в 2.7 раза меньше, чем у гистидина (II), что свидетельствует с одной стороны о высокой реакционной способности гистамина (III) по отношению к радикалам, образующимся в этой системе, а с другой — о возможности регенерации его радикалов до исходного соединения (III) в свободнорадикальных реакциях. Ранее мы показали, что наличие аминоалкильного фрагмента обуславливает высокую антирадикальную активность производных триптофана [15].

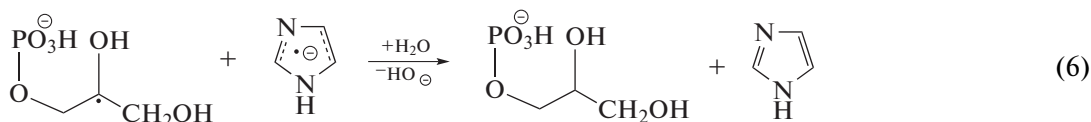
Имидазол (I) лишь немного уступал нитропроизводным (IV–VI) и превосходил гистидин (II) по способности ингибировать радиационно-индуцированное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата в деаэрированных 0.001 М водных растворах. На этом основании можно сделать заключение, что именно азотсодержащий гетероцикл в составе тестируемых соединений обуславливает их реакционную способность по отношению к радикальным продуктам радиолиза воды.

Поскольку величины констант скорости реакции  $\cdot\text{OH}$  радикалов с глицеро-1-фосфатом и имидазолсодержащими соединениями примерно равны (см. табл. 3), можно было бы ожидать двукратное снижение радиационно-химического выхода неорганического фосфата в присутствии тестируемых соединений (I–VI), как это наблюдается для гистидина (II). Более сильное ингибирование дефосфорилирования в присутствии соединений (I, III–VI) может быть вызвано их взаимодействием с  $\alpha$ -ГУР глицеро-1-фосфата. В частности, высокая активность гистамина (III) может быть связана с наличием в структуре аминоалкильного фрагмента. Большинство ароматических нитросоединений проявляют сильные окислительные свойства в отношении углеродцентрированных радикалов [14, 19]. Поэтому нитропроизводные имидазола (IV–VI) скорее всего также будут окислять  $\alpha$ -ГУР глицеро-1-фосфата:



Имидазол (I) имеет на порядок более высокую константу скорости реакции с гидратированным электроном по сравнению с глицеро-1-фосфатом (см. табл. 3). Образующиеся в реакции (5) анион-радикалы будут проявлять сильные восстановительные свойства в отношении углеродцентриро-

ванных радикалов, поэтому можно предположить, что снижение  $G(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  в присутствии имидазола (I) обусловлено в том числе и взаимодействием его анион-радикала с  $\alpha$ -ГУР глицеро-1-фосфата по реакции (6).



При радиолитическом деаэрированном 0.1 М водного раствора глицеро-1-фосфата  $G(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \approx G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}$ . Поэтому можно констатировать, что, во-первых, окисляющие радикальные продукты радиолитического фосфата по реакции (2). Во-вторых, в условиях  $\gamma$ -радиолитического  $\alpha$ -ГУР глицеро-1-фосфата не вступают в бирадикальные реакции диспропорционирования и рекомбинации, а расходуются исключительно в монадирадикальном процессе — свободнорадикальной фрагментации (3). Следовательно при соотношении субстрат : добавка 100 : 1 подавление дефосфорилирования при введении в систему соединений (I–VI) будет обусловлено их взаимодействием с  $\alpha$ -ГУР глицеро-1-фосфата.

Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что нитропроизводные имидазола (IV–VI), эффективно подавляют свободнорадикальную фрагментацию глицеро-1-фосфата в деаэрированном 0.1 М водном растворе, снижая  $G(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  в 1.9–2.5 раза. При этом соединения (IV, V) немного уступают по активности метронидазолу (VI), но их радиационно-химические выходы разложения ниже соответственно в 2 и 3 раза по сравнению с радиосенсибилизатором (VI), используемым в клинической практике. Наиболее вероятной причиной вы-

сокой активности нитроимидазолов (IV–VI) является их способность окислять  $\alpha$ -ГУР глицеро-1-фосфата по реакции (4), предотвращая фрагментацию последних.

С использованием инструментального метода конкурирующих реакций для радиационно-индуцированных процессов [13, 20] можно рассчитать константу скорости реакции окисления  $\alpha$ -ГУР глицеро-1-фосфата нитропроизводными имидазола (IV–VI). Концентрация добавок (IV–VI) в растворе составляет  $10^{-3}$  моль/л, а константа монадирадикальной фрагментации гидроксилсодержащих органических фосфатов составляет  $\sim 3.5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$  [18]. Соответственно, искомая константа взаимодействия с  $\alpha$ -ГУР для метронидазола (VI) составит  $5.1 \times 10^9 \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , для соединения (IV) —  $3.1 \times 10^9 \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , для соединения (V) —  $3.4 \times 10^9 \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$ .

Имидазол (I), гистидин (II), гистамин (III) ингибируют радиационно-индуцированное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата лишь на ~20%, значительно слабее, чем их нитропроизводные (IV–VI). Поскольку соединения (II) и (III) практически не разлагаются в ходе радиолитического, наблюдаемое в их присутствии снижение  $G(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  может быть

**Таблица 4.** Влияние гистамина, гистидина, имидазола и его нитропроизводных на радиационно-индуцированные превращения деаэрированного 1 М водного раствора этанола

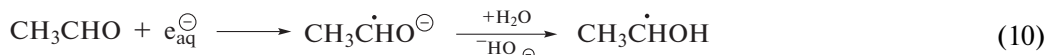
Тестируемое соединение	Радиационно-химический выход (G), молекула/100 эВ		
	Ацетальдегид	Бутандиол-2,3	Разложение добавки
Без добавок	0.19 ± 0.04	2.02 ± 0.05	—
Имидазол (I)	1.30 ± 0.02	0.20 ± 0.01	−1.98 ± 0.04
Гистидин (II)	2.08 ± 0.20	0.21 ± 0.01	−1.54 ± 0.09
Гистамин (III)	2.68 ± 0.09	0.21 ± 0.04	−1.55 ± 0.14
2-Амино-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота (IV)	3.82 ± 0.12	н/о	−0.84 ± 0.06
2-Ацетамидо-3-[5-нитро-1H-имидазол-4-ил]пропановая кислота (V)	3.77 ± 0.11	н/о	−0.83 ± 0.07
Метронидазол (VI)	3.75 ± 0.16	0.08 ± 0.07	−2.68 ± 0.10

н/о – не обнаружено.

обусловлено вовлечением гистидина (II) и гистамина (III) в реакции аналогичные (5) и (6).

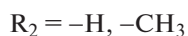
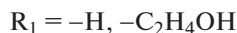
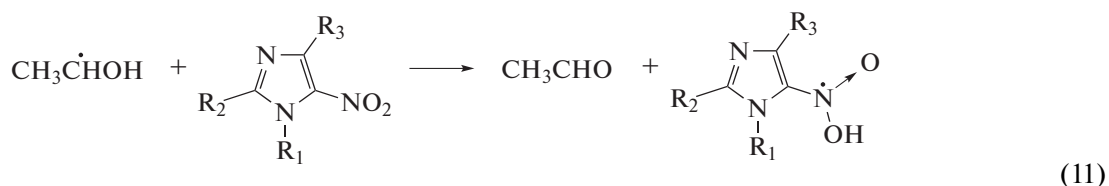
Для того, чтобы установить механизм взаимодействия тестируемых соединений (I–VI) с α-ГУР мы изучили их радиационно-индуцированные превращения в деаэрированном 1 М водном растворе этанола, в котором образуются простейшие представители α-ГУР – α-гидроксиэтильные радикалы (α-ГЭР) в результате отщепления атома водорода от этанола под действием •ОН и •Н по реакции (7). В отсутствие добавок α-ГЭР с при-

мерно равной вероятностью расходуются в реакциях диспропорционирования (8) и рекомбинации (9) с образованием, соответственно, ацетальдегида и бутандиола-2,3. В деаэрированных водных растворах под действием гидратированных электронов происходит частичное восстановление ацетальдегида до α-ГЭР по реакции (10), в результате чего в отсутствие добавок радиационно-химический выход бутандиола-2,3 превышает соответствующую величину для ацетальдегида в 10 раз (табл. 4).



При введении в систему тестируемых соединений (I–VI) наблюдается кардинальное изменение соотношения радиационно-химических выходов основных молекулярных продуктов радиолитического деаэрированного 1 М водного раствора этанола в пользу ацетальдегида, что свидетельствует о наличии выраженных окислительных свойств у имидазола (I) и его производных (II–VI). В присутствии нитропроизводных гистидина (IV, V) бутан-

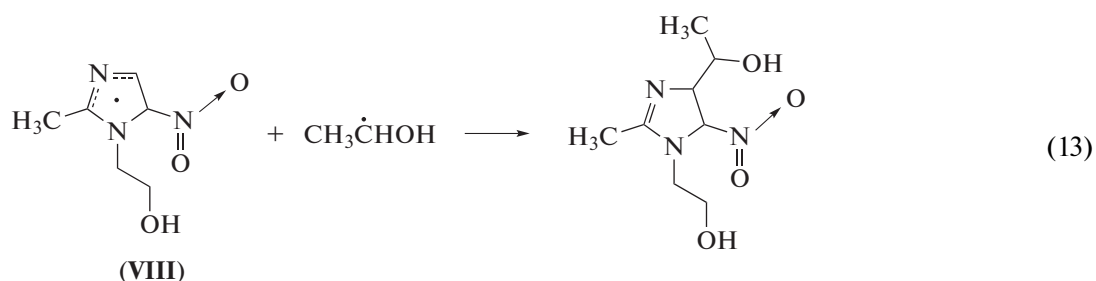
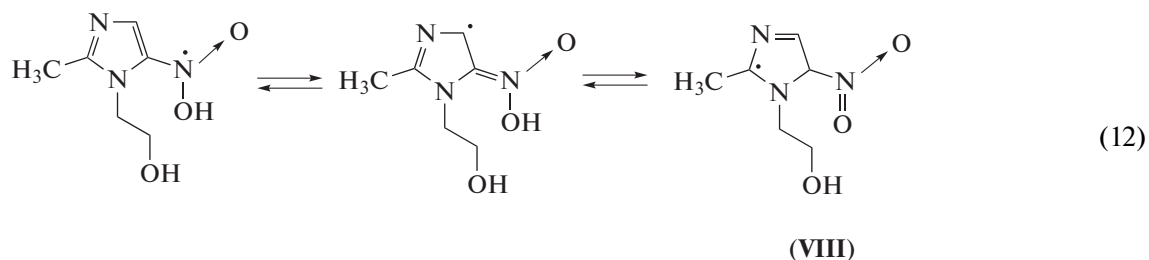
диол-2,3 не детектируется в облученных пробах, а в случае метронидазола (VI) – радиационно-химические выходы этого продукта рекомбинации α-ГЭР близки к нулю. При этом G (CH<sub>3</sub>CHO) в присутствии нитроимидазолов (IV–VI) даже превышает G<sub>•ОН</sub> + G<sub>•Н</sub>. Таким образом, нитропроизводные гистидина (IV, V) и метронидазол (VI) количественно окисляют α-ГЭР по реакции (11), подавляя реакции их рекомбинации (9).



Можно заметить, что при сходном влиянии на образование основных молекулярных продуктов радиолиза деаэрированного 1 М водного раствора этанола радиационно-химические выходы разложения метронидазола (VI) в 3.2 раза превышают таковые для нитропроизводных гистидина (IV, V). Аналогичные различия в интенсивностях радиолитического разложения этих добавок мы также наблюдали и при радиолизе деаэрированных водных растворов глицеро-1-фосфата.

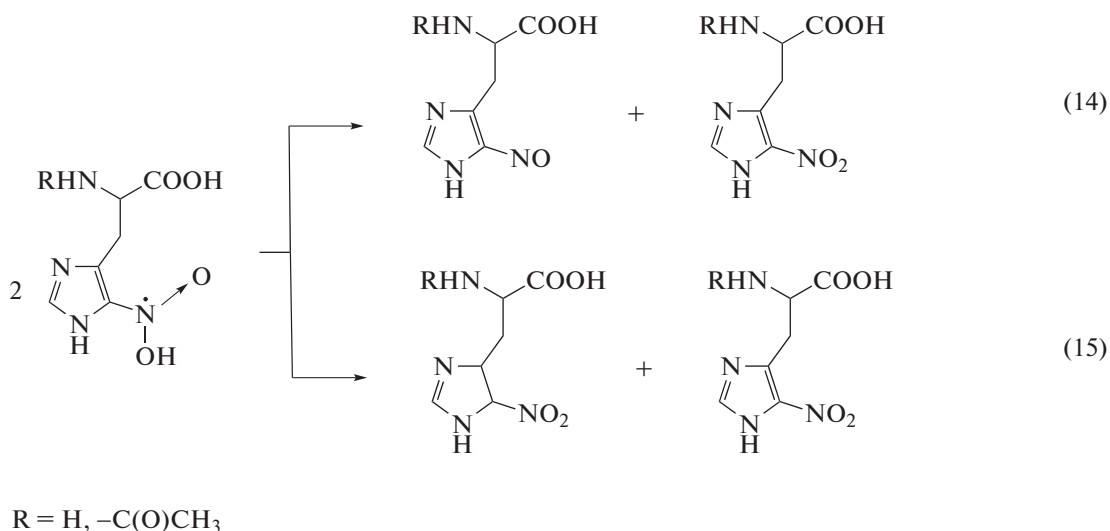
По нашему мнению, более высокие радиационно-химические выходы разложения метронидазола (VI) обусловлены наличием метильной группы при C<sub>2</sub> и 2-гидроксиэтильного фрагмента

при N<sub>1</sub>-атоме в структуре соединения. Образующийся в реакции (11) радикал метронидазола (VI) может перегруппировываться в углеродцентрированный радикал (VIII) по схеме (12), который в силу наличия заместителя при N<sub>1</sub> не способен вступать в реакции диспропорционирования. Радикал (VIII) может превращаться в молекулярный продукт только в результате восстановления или рекомбинации с углеродцентрированными радикалами, в частности, с α-ГЭР по реакции (13). Продукты присоединения α-ГЭР к метронидазолу (VI) в водно-этанольных растворах были идентифицированы нами методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.



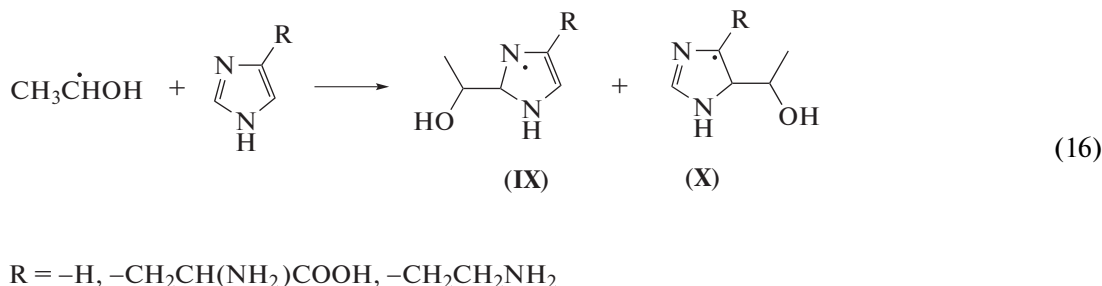
В отличие от метронидазола (VI), нитропроизводные гистидина (IV, V) имеют только один заместитель в положении C<sub>4</sub> имидазольного кольца. Поэтому продукты их одноэлектронного восстановления, образующиеся в реакции (11), будут

в основном гибнуть в реакциях диспропорционирования, с образованием нитрозосоединений (14) или продуктов восстановления кратной углерод-углеродной связи в имидазольном цикле, например, по реакции (15):



При облучении имидазола (I), гистидина (II), гистамина (III) в деаэрированном 1 М водном растворе этанола радиационно-химический выход бутандиола-2,3 снижается примерно в 10 раз по сравнению с контролем, что указывает на высокую реакционную способность соединений (I–III) по отношению к  $\alpha$ -ГЭР. Не обладая функциональными фрагментами с выраженными окислительными свойствами имидазол (I), гистидин (II) и гистамин (III) увеличивают радиационно-химические выходы ацетальдегида до величин, которые не могут быть объяснены только лишь акцептированием гидратированных электронов добавками (I–III) по реакции (5).

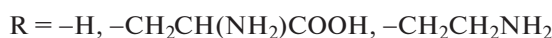
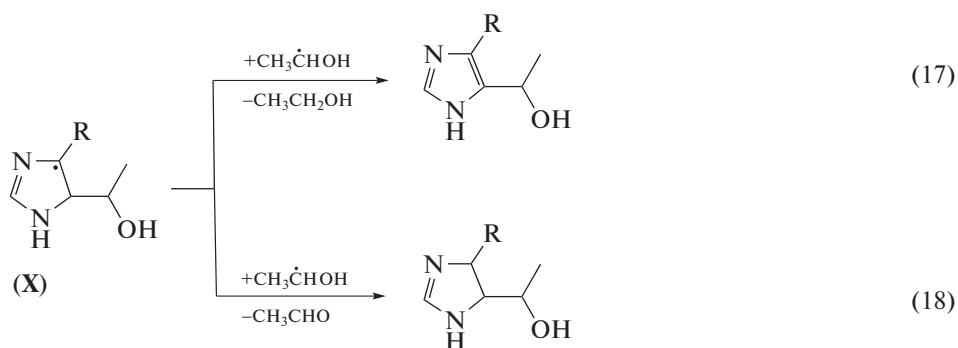
В результате присоединения  $\alpha$ -ГЭР по кратным связям имидазола (I) и его производных (II, III) по реакции (16) могут образовываться радикал-аддукты двух типов. Наличие объемного заместителя в положении C<sub>4</sub> имидазольного кольца затрудняет присоединение радикалов по  $-C_4=C_5-$ , в результате чего основным продуктом реакции (16) в случае гистидина (II) и гистамина (III) будет азотцентрированный радикал (IX), проявляющий окислительные свойства. В случае имидазола (I) присоединение  $\alpha$ -ГЭР будет в основном приводить к образованию более термодинамически стабильного углеродцентрированного радикала (X).



Методом газовой хромато-масс-спектрометрии мы идентифицировали два типа продуктов радиолитического имидазола (I) с массами молекулярного иона  $m/z = 112 = M(\text{имидазола}) + M(\alpha\text{-ГЭР}) - 1$ , а также  $m/z = 114 = M(\text{имидазола}) + M(\alpha\text{-ГЭР}) + 1$ , причем концентрация аддуктов первого типа бы-

ла значительно выше, чем второго. То есть для углеродцентрированных радикалов (X) имидазола (I) более выгодно окислиться по реакции (17) с восстановлением псевдоароматической системы имидазольного кольца, чем присоединить атом водорода (18):





Разные направления присоединения  $\alpha$ -ГЭР по кратным связям в структуре имидазола (I) с одной стороны, а также гистидина (II) и гистамина (III) с другой, являются причиной значительных различий в величинах радиационно-химических выходов ацетальдегида, наблюдаемых при радиоллизе этих соединений (I, II, III) в деаэрированном 1 М водном растворе этанола.

Выявленные в работе закономерности радиационно-индуцированных превращений имидазолсодержащих соединений (I–VI) могут иметь важное значение для понимания молекулярных механизмов, ответственных за формирование радиосенсибилизирующих свойств метронидазола (VI). Нитропроизводные гистидина (IV, V) проявили себя эффективными окислителями  $\alpha$ -ГУР, способными подавлять свободнорадикальную фрагментацию гидроксилсодержащих органических фосфатов. Поэтому целесообразно продолжить тестирование этих соединений (IV, V) на клеточных культурах и экспериментальных животных в качестве перспективных радиосенсибилизирующих агентов для радиотерапии опухолей.

## ВЫВОДЫ

Методом стационарного радиолиза исследовано взаимодействие имидазола, гистамина, гистидина и их нитропроизводных с  $\alpha$ -гидроксилсодержащими углеродцентрированными радикалами, образующимися в ходе радиационно-индуцированных превращений глицеро-1-фосфата и этанола в деаэрированных водных растворах при pH 7. Установлено, что в эквимольных с глицеро-1-фосфатом концентрациях исследуемые вещества ингибируют радиационно-индуцированное дефосфорилирование за счет акцептирования радикальных продуктов радиолиза воды. При радиоллизе деаэрированных 0.1 М водных растворов глицеро-1-фосфата, когда соотношение добавка : субстрат составляет 1 : 100, нитропроизводные

гистидина, а также метронидазол эффективно ингибируют радиационно-индуцированное дефосфорилирование за счет взаимодействия с  $\alpha$ -гидроксилсодержащими углеродцентрированными радикалами глицеро-1-фосфата. В тоже время, имидазол, гистамин и гистидин в этих условиях снижают радиационно-химический выход неорганического фосфата лишь на 20%. Рассчитанные с использованием инструментария метода конкурирующих реакций величины констант скорости реакции 5-нитроимидазолов с радикалами глицеро-1-фосфата составляют  $5.1 \times 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> для метронидазола и  $(3.1-3.4) \times 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> для нитропроизводных гистидина. С использованием радиолиза 1 М водного раствора этанола было продемонстрировано, что 5-нитроимидазолы количественно окисляют  $\alpha$ -гидроксиэтильные радикалы, что проявляется в отсутствии бутандиола-2,3 среди продуктов радиолиза и ~20-ти кратном увеличении выхода ацетальдегида по сравнению с контролем. Методом хромато-масс-спектрометрии были идентифицированы соединения, образующиеся в ходе радиолиза в результате присоединения  $\alpha$ -гидроксиэтильных радикалов по кратным связям имидазола и его производных, для 5-нитроимидазолов были также зарегистрированы продукты восстановления нитрогруппы. Таким образом, метронидазол и нитропроизводные гистидина способны подавлять радиационно-индуцированное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата и, вероятно, глицерофосфолипидов за счет окисления их  $\alpha$ -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке совместного гранта № X20MB-014 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования Республики Беларусь.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Overgaard J.* // J. Clinical Oncology. 2007. V. 25. № 26. P. 4066–4074.
2. *Urtasun R.C., Chapman J.D., Feldstein M.L., Band R.P., Rabin H.R., Wilson A.F., Marynowski B., Starreveld E., Shnitka T.* // The British J. Cancer. Supplement. 1978. V. 3. P. 271.
3. *Kapoor K., Chandra, M., Nag D., Paliwal J.K., Gupta R.C., Saxena R.C.* // International J. Clinical Pharmacology Research. 1999. V. 19. № 3. P. 83–88.
4. *Cooperman J.M., Lopez R.* // Experimental Biology and Medicine. 2002. V. 227. № 11. P. 998–1000.
5. *Wade A.M., Tucker H.N.* // The J. Nutritional Biochemistry. 1998. V. 9. № 6. P. 308–315.
6. *Millward D.J.* // The J. Nutrition. 1997. V. 127. № 9. P. 1842–1846.
7. *Yurkova I.L., Kisel M.A., Arnhold J., Shadyro O.I.* // High Energy Chemistry. 2006. V. 40. № 5. P. 300–303.
8. *Yurkova I.L.* // Russian Chemical Reviews. 2012. V. 81. № 2. P. 175.
9. *Wang X., Devaiah S.P., Zhang W., Welti R.* // Progress in lipid research. 2006. V. 45. № 3. P. 250–278.
10. *Бринкевич С.Д., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 491–495.
11. *Jore D., Champion B., Kaouadji N., Jay-Gerin J.P., Ferradini C.* // International J. Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry. 1988. V. 32. № 3. P. 443–448.
12. *Бринкевич С.Д., Свердлов Р.Л., Лагутин П.Ю., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 414–419.
13. *Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Сладкова А.А., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий 2020. Т. 54. № 6. С. 474–481.
14. *Бринкевич С.Д., Малиборский А.Я., Капусто И.А., Свердлов Р.Л., Григорьев Ю.В., Ивашкевич О.А., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 140–147.
15. *Sverdlov R.L., Brinkevich S.D., Shadyro O.I.* // Free radical research. 2014. V. 48. № 10. P. 1200–1205.
16. *Sverdlov R.L., Brinkevich S.D., Shadyro O.I.* // Radiation Physics and Chemistry. 2014. V. 98. P. 77–85.
17. *Бринкевич С.Д., Кузьмук Д.А., Свердлов Р.Л., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 478–483.
18. *Müller S.N., Batra R., Senn M., Giese B., Kisel M.A., Shadyro O.I.* // J. American Chemical Society. 1997. V. 119. № 12. P. 2795–2803.
19. *Jagannadham V., Steenken S.* // J. American Chemical Society. 1988. V. 110. № 7. P. 2188–2192.
20. *Бринкевич С.Д., Малиборский А.Я., Капусто И.А., Свердлов Р.Л., Григорьев Ю.В., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий 2021. Т. 55. № 1. С. 60.
21. *Ross A.B., Mallard W.G., Helman W.P., Buxton G.V., Huie R.E., Neta. P.* NDRL-NIST solution kinetics database. Notre Dame Radiation Laboratory and National Institute of Standards and Technology. Notre Dame, Indiana and Gaithersburg, Maryland. 1998.

УДК 544.722+537.523

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА РАСТЕКАНИЯ ТОКА ПО ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2021 г. Б. Б. Балданов<sup>а</sup>, \*, Ц. В. Ранжуров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*E-mail: baibat@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

После доработки 29.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Определена полная поверхностная энергия полимерной пленки политетрафторэтилена, модифицированной в неравновесной плазме слаботоочного поверхностного разряда атмосферного давления. Показано, что полная поверхностная энергия и ее дисперсионная и полярная составляющие имеют неоднородный характер и существенно зависят от растекания тока по поверхности пленки.

**Ключевые слова:** поверхностная энергия, политетрафторэтилен, поверхностный разряд, полимерная пленка, стример

**DOI:** 10.31857/S0023119321020029

Поверхностная энергия является одной из важнейших характеристик материала. К настоящему времени разработано множество методов расчета поверхностной энергии полимеров на основе измерения контактных углов смачивания тестовых жидкостей, обзоры которых даны в работах [1, 2]. Общим для этих методов является методология получения контактных углов смачивания каплей тестовых жидкостей, и то, что все они позволяют исследовать только достаточно однородные образцы.

Как известно, полимеры характеризуются низкой поверхностной энергией [3], для улучшения контактных свойств поверхности полимеров применяют различные методы модификации поверхности [4]. В настоящее время известен ряд газоразрядных методик, используемых в плазменной технологии обработки поверхности полимеров: коронный, барьерный, тлеющий низкочастотный (НЧ, 50 Гц–1 кГц), высокочастотный (ВЧ, 13.56 МГц), микроволновый (СВЧ, 2.45 ГГц) разряды [5–7].

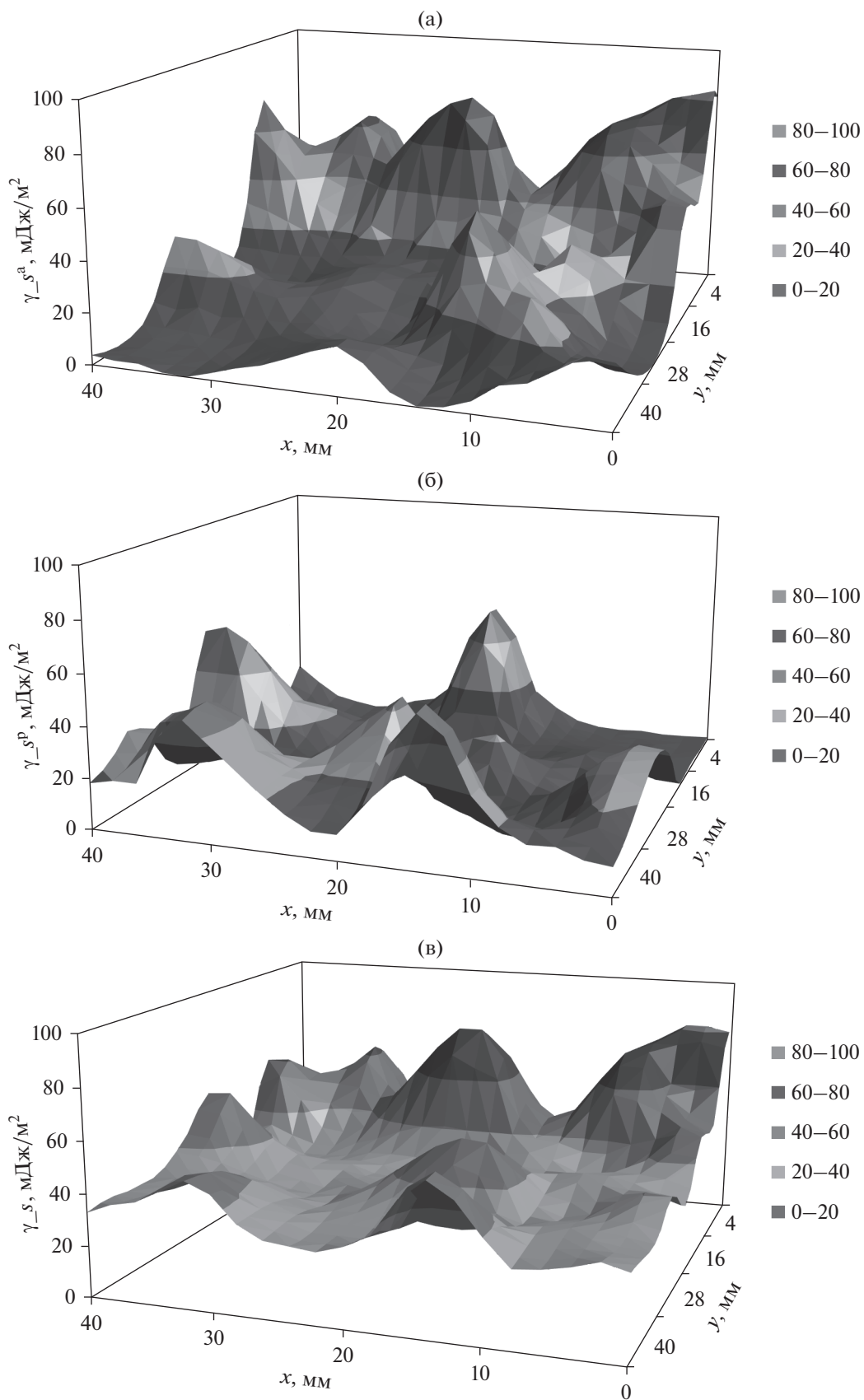
Одним из перспективных способов модификации поверхности полимерных материалов является использование барьерных разрядов на основе коронного разряда [8, 9]. Особенностью рассматриваемых разрядов является хаотичное распределение тонких проводящих каналов (стримеров) по поверхности полимерных пленок, которые приводят к формированию на поверхности различных плазменных образований. Данное обстоятельство значительно усложняет исследование поверхностных свойств полимеров.

Целью настоящей работы является изучение влияния характера растекания тока по поверхности полимера на величину полной поверхностной энергии при воздействии слаботоочного поверхностного разряда.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в разрядной камере с вмонтированными электродами острие–плоскость [9]. Катод – острие представляет собой стальной стержень, радиусом закругления вершины конуса  $r = 25$  мкм, плоский электрод в данной конфигурации электродов представляет конструкцию из стальной пластины площадью  $S = 96$  см<sup>2</sup>. На плоский электрод помещалась полимерная пленка (политетрафторэтилен, ПТФЭ) размером  $45 \times 45$  мм, которая зажималась по краям специальными зажимами. Размер обрабатываемой области  $40 \times 40$  мм. В работе использовалась не модифицированная неориентированная пленка ПТФЭ (ГОСТ 24222-80), толщиной  $60 \pm 3$  мкм. Расстояние от вершины острия до диэлектрической пленки составляет 30 мм.

Максимальное напряжение регулируемого высоковольтного источника ВС-20-10 составляло 20 кВ. Для стабилизации разряда острие нагружалось регулируемым большим сопротивлением  $R_0$  ( $>1$  МОм). В целях сохранения паспортной частоты аргона все эксперименты проводились при слабой прокачке газа через разрядную камеру. Расход аргона  $G$  измеряли с помощью ротаметра РМ-А-0.16 ГУЗ до  $5 \times 10^{-5}$  кг/с.



**Рис. 1.** Влияние характера растекания тока на значение поверхностной энергии модифицированной пленки ПТФЭ: (а) дисперсионная составляющая; (б) полярная составляющая; (в) полная поверхностная энергия.

Контактные углы смачивания  $\theta$  определяли по методу лежащей капли с помощью микроскопа. Величины углов смачивания определяли с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA, работающего с программным обеспечением ImageJ [10]. Исходную пленку исследовали по стандартной процедуре: для расчетов использовали средние значения десяти капель обеих жидкостей, а при исследовании модифицированной пленки капли наносились на узлы прямоугольной сетки с размером ячейки 6 мм, причем крайние узлы сетки находились на расстоянии 2 мм от краев обработанной области пленки ПТФЭ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная пленка ПТФЭ характеризуется контактными углами смачивания воды равными  $102^\circ$  и глицерина –  $90^\circ$ .

Полную поверхностную энергию и ее дисперсионную и полярные составляющие рассчитывали по методу Оунса–Вендта–Рабея–Кьельбле (ОВРК) [11–13]:

$$\gamma_s(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_s^p} + 2\sqrt{\gamma_t^p \gamma_s^p}, \quad (1)$$

где  $\gamma_t$ ,  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$  – полная поверхностная энергия жидкости, ее дисперсионная и полярная составляющие соответственно;  $\theta$  – контактный угол смачивания;  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$  – дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии твердого тела. В качестве тестовых жидкостей использовали воду (бидистиллят) и глицерин [14].

Полная поверхностная энергия  $\gamma_s$  исходной пленки ПТФЭ равна  $21.0 \text{ мДж/м}^2$ , ее дисперсионная  $\gamma_s^d$  и полярная  $\gamma_s^p$  составляющие –  $20.3 \text{ мДж/м}^2$  и  $0.7 \text{ мДж/м}^2$  соответственно.

На рис. 1 представлены результаты расчетов полной поверхностной энергии  $\gamma_s$  пленки ПТФЭ, модифицированной в плазме слаботоочного поверхностного разряда (рис. 1в) и ее дисперсионной  $\gamma_s^d$  (рис. 1а) и полярной  $\gamma_s^p$  (рис. 1б) составляющих. Как видно полная поверхностная энергия и ее дисперсионная и полярная составляющие имеют неоднородный характер и сильно зависят от характера растекания тока по образцу. В областях распространения стримеров [9] увеличивается преимущественно полярная составляющая поверхностной энергии: в точках около опорных пятен, где частота и интенсивность свечения стримеров максимальна, наблюдаются максимальные значения полярной составляющей и минимальные значения дисперсионной составляющей полной поверхностной энергии  $\gamma_s^d = 0.8 \pm 0.3 \text{ мДж/м}^2$  и

$\gamma_s^p = 54 \pm 4 \text{ мДж/м}^2$ , в областях со средней частотой и интенсивностью свечения  $\gamma_s^d = 1.3 \pm 0.45 \text{ мДж/м}^2$  и  $\gamma_s^p = 43 \pm 2.5 \text{ мДж/м}^2$ , в областях с низкой частотой и интенсивностью свечения стримеров  $\gamma_s^d = 12.5 \pm 4.5 \text{ мДж/м}^2$  и  $\gamma_s^p = 17 \pm 6 \text{ мДж/м}^2$ . Увеличение полярной составляющей полной поверхностной энергии наблюдается с увеличением частоты и интенсивности свечения стримеров, что можно связать с увеличением величины тока и времени обработки. Значения полной поверхностной энергии в областях с высокой и средней интенсивностью распространения стримеров хорошо согласуются с известными литературными данными [15–19].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zenkiewicz M.* // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2007. V. 24. № 1. P. 137.
2. *Erbil H. Yi.* // Surface Science Reports. 2014. V. 69. P. 325.
3. *Гильман А.Б.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 22.
4. *Назаров В.Г.* Поверхностная модификация полимеров. М., МГУП. 2008. 474 с.
5. *Naprtovich A.P.* // Plasmas and Polymers. 2001. V. 6. № 1/2. P. 1.
6. *Akshev Yu.S., Grushin M.E., Naprtovich A.P. et al.* // Plasmas and Polymers. 2002. V. 7. № 3. P. 261.
7. *Brandenburg R.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 053001.
8. *Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Монич А.Е. и др.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 5. С. 330.
9. *Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 64.
10. *Rasband W.S.* // ImageJ. U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA. 1997–2014. <http://imagej.nih.gov/ij/>
11. *Owens D., Wendt R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
12. *Rabel W.* // Farbe und Lack. 1971. V. 77. № 10. P. 997.
13. *Kaelble D.* // J. Adhesion. 1970. V. 2. P. 66.
14. *Rulison C.* // Krüss Application Note № 213. Hamburg. 2000. P. 22.
15. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шмакова Н.А. и др.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 169.
16. *Pelagade S.M., Singh N.L., Rane R.S. et al.* // JSEMAT. 2012. V. 2. № 2. P. 132.
17. *Zhou L., Lu G.-H., Chen W. et al.* // Chen. Phys. B. 2011. V. 20. № 6. P. 065206.
18. *Sarani A., De Geyter N., Nikiforov A.Yu. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2012. V. 206. P. 2226.
19. *Chen W., Jie-rong Ch., Ru L.* // Applied Surface Science. 2008. V. 254. P. 2882.