

СОДЕРЖАНИЕ

Том 55, номер 4, 2021 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Кинетика поликонденсации: V. Зависящий от времени состав золь- и гель-фаз

В. А. Бендерский, Е. И. Кац, И. П. Ким, А. С. Коткин

255

ФОТОНИКА

ЭПР исследование фотогенерации спиновых носителей зарядов в полимерных безфуллереновых композитах PBDB-T:IT-M

Е. И. Юданова, В. И. Криничный, Н. Н. Денисов

266

ФОТОХИМИЯ

Промотированный водой фотохимический синтез 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов при конкурентном образовании 3н-азепин-2(1H)-онов

А. В. Будруев, Д. А. Давыдов, М. А. Гиричева, А. В. Покровская, Г. К. Фукин, А. Л. Пронина

274

Стойкость нанокompозитов политетрафторэтилена с графеном к фотоокислению под действием вакуумного ультрафиолетового излучения

В. Н. Василец, Ю. М. Шульга, Е. Н. Кабачков, А. В. Мележик, А. Г. Ткачёв

281

Фотохимические свойства протонированной формы несимметричной бифотокромной стирилбензохинолиновой диады с оксиметиленовой мостиковой группой

М. Ф. Будыка, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли, С. А. Дозморов, В. И. Козловский

287

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Радиационное модифицирование адгезионных свойств отработавших пластиков

А. С. Вчерашняя, М. В. Михайлова, А. В. Шапагин, А. А. Потеряев, В. Ю. Степаненко, А. В. Пономарев

297

ПЛАЗМОХИМИЯ

Сравнение химического состава и гидрофильных свойств поверхности органических полимеров, обработанных в различных видах низкотемпературной плазмы

Хтет Ко Ко Зау, Т. М. Васильева, Йе Хлаинг Тун, Аунг Чжо У, Т. Г. Шикова

303

Контактные свойства и структура поверхности пленок полипиромеллитимида, модифицированных в разряде постоянного тока

М. С. Пискарев, А. В. Зиновьев, Е. А. Скрялева, Б. Р. Сенатулин, А. К. Гатин, А. С. Кечекьян, М. А. Караханян, А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов

310

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

О взаимодействии семихинонов с ионами железа (III)

В. С. Кособуцкий

318

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Воздействие наносекундного импульсно-периодического рентгеновского излучения на посевные качества семян и продуктивность пшеницы

*А. А. Буренина, Т. П. Астафурова, Е. Н. Сурнина, А. Н. Бутенкова, О. П. Кутенков,
Э. А. Соснин, М. А. Большаков, В. В. Ростов* 321

Предпосевная обработка семян яровой пшеницы импульсным электронным пучком в атмосфере

*С. Ю. Дорошкевич, К. П. Артёмов, Н. Н. Терещенко, Т. И. Зюбанова, М. С. Воробьёв,
Е. Е. Акимова, О. М. Минаева, Е. А. Покровская, В. И. Шин, М. С. Торба, В. А. Леванисов* 326

ПЛАЗМОХИМИЯ

К вопросу о возможном механизме окисления пропилена в барьерном разряде

А. Ю. Рябов, С. В. Кудряшов, А. Н. Очердько, Г. Мукушева 333

УДК 544.77.051

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ: V. ЗАВИСЯЩИЙ ОТ ВРЕМЕНИ СОСТАВ ЗОЛЬ- И ГЕЛЬ-ФАЗ

© 2021 г. В. А. Бендерский^{а, *}, Е. И. Кац^б, И. П. Ким^а, А. С. Коткин^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут Теоретической Физики им. Л.Д. Ландау РАН, просп. Академика Семенова 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 24.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Зависящие от времени концентрации n -меров $P(n, t)$ найдены из численного решения кинетических уравнений для системы, содержащей в начальный момент времени $t = 0$ конечное число мономеров N от 32 до 1024, где рост цепи ограничен, $n \leq N$, и суммарная масса фаз сохраняется до и после геле-точки T_0 . Показано, что из свойства динамического самоподобия кластеров с различными N следует, что в золе $P_s(n, N, t > T_0) = P(n, N, T_0)T_0/t$, а в геле $P_g(n, N, t > T_0) = P(n, N, T_0) - P_s(n, N, t)$. Рост массы геля обусловлен потоком поликонденсации из золя с образованием рыхлых кластеров и последующим созреванием, когда гель переходит в плотную глобулу со средней длиной $\langle n \rangle \sim N$ и рыхлой опушкой $\langle n \rangle \sim N^{1/2}$. Найдены времена этих превращений.

Ключевые слова: поликонденсация, кинетические уравнения, функции распределения, переходы золь-гель, клубок-глобула, динамическое самоподобие

DOI: 10.31857/S0023119321040021

I. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с классических работ Флори и Стокмайера [1–5], описание разветвляющегося процесса поликонденсации мономеров с числом функциональных групп в каждом мономере $f = 3$ (ПК-3) тесно связано с фазовым переходом исходного раствора мономеров (золя) в гель. Первоначальные представления о переходе состояло в том, что в конечный момент времени, называемый геле-точкой T_0 , образуется бесконечно длинная полимерная цепь, которая в дальнейшем присоединяет к себе мономеры и образовавшиеся ранее n -меры, уменьшая их массу в золе. Кинетическая модель, основанная на уравнениях Смолуховского (УС), приводит к тем же зависимостям концентраций от времени и длины цепи, что и статистическая модель, подтверждающая существование геле-точки и зависимость степени превращения от времени в окрестности T_0 . Основанная на УС модель ПК-3 была предметом многочисленных последующих исследований [6–13] (более подробную библиографию см. в [9, 10]), в которых найдено аналитическое решение системы кинетических уравнений, описывающих необратимый рост по-

лимерных цепей в системе, состоящей в начальный момент времени из бесконечного числа мономеров, $N = \infty$. Такую систему ниже будем называть открытой, поскольку выходящий из нее поток массы не равен нулю. Для ПК-3 кинетические уравнения открытой системы имеют вид

$$\frac{dP_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} K_{n', n-n'} P_{n'} P_{n-n'} - P_n \sum_{n'=1}^{\infty} K_{nn'} P_{n'} \quad (1)$$

где симметричное относительно перестановки n и n' бимолекулярное ядро равно

$$K(n, n') = \theta(n) \theta(n'), \quad \theta = \alpha + \beta n, \\ \text{A : } \alpha = 2, \beta = 1 \\ \text{B : } \alpha = 0, \beta = 1 \quad (2)$$

Случай А учитывает, что каждый мономер способен образовать от одной до трех связей ($f = 3$), так что концевые группы n -мера сохраняют две функциональных группы, звенья линейной цепи — одну, а разветвления — ни одной. Случай В описывает n -мер, в котором все звенья линейной цепи сохраняют одну функциональную группу, что, в частности, соответствует циклическим n -мерам

[2, 14]. Уравнение (1) можно переписать в форме уравнений непрерывности входящих и уходящих массовых потоков для всех n -меров

$$\frac{d(nP(n,t))}{dt} = J_{n-1}(t) - J_n(t),$$

$$J_n(t) = \sum_{n'=1}^n \sum_{n''=n-n'+1}^{\infty} n' K(n', n'') P(n', t) P(n'', t), \quad (3)$$

где входящий поток учитывает, что n -мер образуется из всех n' - и n'' -меров, если $n' + n'' = n$, а уходящий обусловлен рекомбинацией n -мера со всеми n' -мерами с образованием более длинной цепи $(n + n')$. Изменение массы золя (первый момент распределения $M_1(t)$) определяет поток в гель, т.е. в бесконечный N -мер

$$M_1(t) = \sum_{n=1}^{\infty} n P(n, t), \quad \frac{dM_1}{dt} = -J_{\infty}. \quad (4)$$

	$\alpha = 2, \beta = 1$	$\alpha = 0, \beta = 1$
T_0	1/3	1
$M_1(t), t \geq T_0$	$\frac{2T_0}{3t} \left(1 - \frac{T_0}{3t}\right)^{-1}$	$\frac{T_0}{t}$
$(\alpha + \beta n)P_n(t), t \leq T_0$	$3\pi^{-1/2} e^{-1} 2^{-2n} n^{-3/2} t^{n-1} (1 + 3t)^{-(2n+1)}$	$(2\pi)^{-1/2} n^{-3/2} t^{n-1} e^{n(1-t)}$
$(\alpha + \beta n)P_n(t), t \geq T_0$	$3\pi^{-1/2} e^{-1} 2^{-1} n^{-3/2} t^{-1}$	$(2\pi)^{-1/2} n^{-3/2} t^{-1}$

(6)

Отличие А от В только в значении T_0 . Шкалу времени в А и В можно совместить: $t \rightarrow (1 + \alpha/\beta)t = 3t$. При $t = T_0$ $P_n(t)$ совпадают с точностью до численного коэффициента, равного 0.311 (А) и 0.399 (В). В обоих случаях при $t \leq T_0$ $P_n(t)$ экспоненциально уменьшаются с ростом n , а после гелевой точки молекулярно-массовое распределение (ММР) в золь-фазе остается постоянным, концентрации всех n -меров изменяются одинаково

$$P_n(t) = P_n(T_0)(T_0/t), \quad t > T_0. \quad (7)$$

Второй момент расходится в гелевой точке, чему соответствует бесконечная длина цепи N -мера в открытой системе. Как доказано в [7–10], из симметрии ядра (2), $K(n, n') = K(n', n)$ следуют соотношения подобия

$$K(sn, sn') = s^\gamma K(n, n'), \quad K(n, n') = n^\gamma K(1, n'/n) \quad (8)$$

из которых, учитывая кинетическое уравнение для мономеров ($n = 1$), следует, что решения (1) для открытой системы имеют сепарабельную форму, удовлетворяющую условиям динамического скейлинга

$$P_{\infty}(n, t) = \phi(t)\chi(\eta), \quad \eta(n, t) = n/h(t) \quad (9)$$

Из (4) следует, что полная масса сохраняется при экспоненциально быстром спаде концентраций n -меров, когда $J_{\infty} = 0$, и остается конечной при степенном спаде $P(n, t) \sim n^{-s}$, $s > 2$. В силу сохранения массы первый момент в обоих случаях постоянен вплоть до гелевой точки T_0

$$M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n P_n(t) = 1, \quad t \leq T_0. \quad (5)$$

Масса золя начинает уменьшаться при $t \geq T_0$ пропорционально $(t/T_0)^{-1}$, поскольку часть массы переходит из золя в гель, в котором длина цепи предполагается бесконечной. Характеристики открытой модели $N = \infty$, найденные в [6–13], собраны ниже

где $\phi(t)$ не зависит от n , а $h(t)$ определяет зависящую от времени среднюю длину цепи. Явный вид этих функций приведен в (6). Как было обнаружено в [2, 6] и доказано в [8–13], (9) связано с тем, что масштабы времени и степени превращения p связаны соотношением

$$p = (1 + \alpha/\beta)t(1 + (1 + \alpha/\beta)t)^{-1} \quad (10)$$

устанавливающим взаимно однозначное соответствие статистических и кинетических характеристик.

Подводя итог этой части обзора, отметим, что модель [1–10] не описывает структуру геля, информация о котором ограничивается расчетом гелевой точки и потока (4).

Изменение свойств геля и, в частности, распределения в нем n -меров, в открытых системах не рассматриваются. Это ограничение преодолено в теории Лифшица, Гросберга и Хохлова (ЛГХ) [15–17], где введена универсальная модель полимерной цепи, построенная не на феноменологических гипотезах Флори, а на постулатах статистической физики. Поскольку химические (продольные) связи между звеньями идеально гибкой цепи не накладывают ограничений на направления звеньев, их радиальное распределение на расстояниях $r \gg a_0$ (a_0 – расстояние между соседни-

ми звеньями в цепи) остается таким же, как при отсутствии продольных связей. Это позволяет ввести плотность n -мера, сглаженную в масштабе $R_n \sim a_0 \sqrt{n}$ и не зависящую от химических связей между звеньями. Внутренняя энергия такой системы, названной идеальной, зависит только от длины цепи, а ее термодинамические характеристики обусловлены отклонениями от идеальной системы. Такой выбор нулевого приближения важен тем, что отклонения исчезают в обоих предельных случаях, как при $r \ll R_n$, когда преобладает взаимодействие с постоянным числом ближайших соседей, и при $r \gg R_n$, когда объемные взаимодействия экспоненциально малы. Конформационная энтропия максимальна в области $r/a_0 \sim \sqrt{n}$, где объемные взаимодействия охватывают наибольшее число звеньев. В идеальной модели n -мер сворачивается в гауссов клубок с линейным размером R_n и объемом $V_n \sim a_0^3 n^{-3/2}$, так что концентрация мономеров в n -мере

$$nP(n) \sim n^{-3/2} \quad (11)$$

оказывается такой же, как и в решении кинетической задачи (6). Введенное ЛГХ состояние частичного химического равновесия основано на том, что времена разрыва химических связей на много порядков больше времен конформационных переходов. Последние происходят при фиксированной последовательности звеньев и фиксированной сглаженной радиальной плотности. Связь между универсальной моделью ЛГХ и решением кинетических уравнений можно проследить, сравнив скорость ПК-3 и бинарную корреляционную функцию

$$\rho_2(u_1, u_2) = (4\pi)^{-3/2} \int_0^1 z_1^{-3/2} |z_1 - z_2|^{-3/2} \times \\ \times \exp\left(-\frac{u_1^2}{4z_1} - \frac{(u_1 - u_2)^2}{4|z_1 - z_2|}\right) dz_1 dz_2, \quad (12) \\ u_{1(2)} = r_{1(2)}/R_n$$

которая при $|u_1 - u_2| \sim 1$ также является гауссианом

$$\rho_2(|u_1 - u_2|) \sim (2\pi n a_0^2/3)^{-3/2} \exp(-3(u_1 - u_2)^2/4). \quad (13)$$

Из (13) следует, что функция (12) не изменяется при изменениях масштаба $|u_1 - u_2|$ кратных n . Это свойство масштабной вариантности, называемое самоподобием, справедливо и для скорости роста цепи. Химическая связь между n - и n' -мерами образуется, когда функциональные группы входящих в их состав звеньев находятся на расстоянии реактивного диаметра $D \sim a_0$. Размерная константа скорости, определяющая масштаб времени в (1), пропорциональна вероятности реализации конфигурации, в которой расстояние меж-

ду произвольными парами звеньев в n - и n' -мерах $D \sim |u_1 - u_2|$, т.е. функции (13) для универсальной модели ЛГХ. Следует отметить, что это утверждение не зависит от механизма ПК-3 и следует из стохастической теории бимолекулярных реакций [18, 1, 9]. Согласно ЛГХ, полимерная цепь может существовать не только в форме гауссова клубка, но и глобулы, либо имеющей рыхлую оболочку, состоящую из более коротких цепей, либо резкую границу плотной фазы. Переходы между этими состояниями, а также переход глобулы в рыхлый статистический клубок являются фазовыми переходами первого рода. На границе плотной глобулы и рыхлой опушки происходит разрыв плотности. Более короткие цепи способны образовать глобулу без опушки непосредственно из клубка. Таким образом, полимерная цепь может находиться в трех фазовых состояниях: клубок, глобула с опушкой с конечным скачком радиальной плотности на границе раздела и глобула без опушки, когда возникает резкая граница между клубком и плотной глобулой.

Свойства самоподобия широко используются в теории протекания [20–24], фундаментальная задача которой рассматривает движение по узлам решетки, в которой часть узлов уже заполнена. Эта задача во многом сходна с описанием роста цепей ПК-3, если считать n -мер кластером, состоящим из связанных узлов. Если ни один из кластеров не простирается по всей решетке, его заполнение не распространяется по всей решетке. Такой кластер называется конечным (внутренним), тогда как кластер, который простирается по всей решетке, называется перколяционным. Перколяционный кластер возникает при критическом значении $p = p_c$, тогда как при $p < p_c$ вероятность протекания уменьшается до нуля в малой окрестности p_c . Вероятность протекания $P(p)$ определяется как вероятность того, что жидкость, первоначально заполнившая один из случайно выбранных узлов, способна побывать в любом другом. Кинетическая вероятность равна наибольшему значению p , при котором возникает протекание в бесконечной решетке. Масса или число узлов $M(L)$ наибольшего кластера растет с увеличением размера решетки $L \rightarrow \infty$

$$M(L) \sim \begin{cases} \ln L, & p < p_c \\ L^D, & p = p_c \\ L^E, & p > p_c \end{cases} \quad (14)$$

Ниже p_c кластер, простирающийся по всей решетке, не существует, т.е. размер наибольшего кластера намного порядков меньше L^E . На пороге протекания размер растет $\sim L^D$, $D < E$ — фрактальная размерность. Значение $p_c = 1/2$ для тре-

угольной решетки равно критическому значению степени превращения в ПК-3. Статистическое самоподобие кластеров состоит в том, что кластер в целом остается подобным себе при увеличении его размера. Самоподобие обусловлено постоянством фрактальной размерности и сохраняется при пространственной ренормировке. Для треугольной решетки ее масштаб можно изменить в $b = \sqrt{3}$, группируя занятые узлы и заменяя исходные ячейки размером $b^2 = 3$, в которых занято большинство узлов, одним занятым узлом. Такое преобразование подобия означает, что исходный кластер, содержащий две или три поры, превращается в огрубленной решетке в занятый, а кластер без занятых и с одним занятым узлом преобразуются в пустой. В результате ренормировки образуется новая решетка с концентрацией занятых узлов p' . Поскольку узлы в исходной решетке заполняются независимо, вероятности найти ячейку с тремя и двумя заполненными узлами равна p^3 и $3p^2(1-p)$ соответственно, так что заполнение огрубленной решетки равно

$$p' = p^3 + 3p^2(1-p). \quad (15)$$

Огрубление можно проводить многократно, причем при каждом шаге ренормировки значения p и p' связаны (15). При $p = p_c = 1/2$ ренормировка не изменяет условия протекания, (p_c — неподвижная точка ренормировки). Две другие неподвижные точки соответствуют пустой и полностью заполненной решетке ($p' = 0$ и $p' = 1$). Если $0 < p < p_c$, концентрация занятых узлов уменьшается, а при $p_c < p < 1$ растет после каждого шага, так что достаточное число шагов описывает переходы в $p' \rightarrow 0$ и $p' \rightarrow 1$ при $p < p'$ и $p > p'$ соответственно. Эту процедуру можно применить и к ПК-3, чтобы получить золь с низкой плотностью ($p' \sim 1/N$) и плотный гель ($p' \sim 1$).

Статистическое самоподобие внутреннего кластера при $p = p_c$ означает, что его масса удовлетворяет при больших L/b скейлинговому соотношению

$$M(L) = b^D M(L/b). \quad (16)$$

Поскольку левая часть в (16) не зависит от b , масса кластера — однородная функция, и ее единственной формой является степенная функция

$$M(L) \sim L^D. \quad (17)$$

Распределение конечных кластеров не имеет характерного масштаба, т.е. является степенным. Если на кластер, состоящий из n -узлов, наложить квадрат со стороной L , то масса внутри квадрата

зависит от отношения размера квадрата и радиуса инерции кластера R_g

$$M_n(L) \sim \begin{cases} A(L/R_g)^D, & L \ll R_g(s) \\ s, & L \gg R_g(s). \end{cases} \quad (18)$$

(18) позволяет найти распределение кластеров по размерам в точке $p = p_c$. Если $\langle n(s) \rangle$ — среднее число кластеров, состоящих из s -узлов, то число кластеров из s узлов в $L \times L$ решетке равно $\langle n(s) \rangle L^2$, и вероятность того, что случайно выбранный узел принадлежит s -кластеру равна

$$W(s) = s \langle n(s) \rangle / \sum_{s=1}^N s \langle n(s) \rangle, \quad (19)$$

где сумма равна доле узлов, принадлежащих конечным кластерам. Средняя масса кластера

$$\langle s \rangle = \sum_{s=1}^{L^D} s^2 \langle n(s, L) \rangle / \sum_{s=1}^{L^D} s \langle n(s) \rangle. \quad (20)$$

Поскольку преобразование подобия с коэффициентом b переводит $L \times L$ в $(L/b) \times (L/b)$, которое не изменяет значение p_c , для $s \langle n(s) \rangle$ справедливо соотношение подобия

$$s \langle n(s) \rangle = b^{-2} s' \langle n(s') \rangle, \quad s' = s/b^D \quad (21)$$

где дополнительный множитель b^2 обусловлен нормировкой $\langle n(s) \rangle \sim L^2$. Распределение зависит от отношения s/L^D и справедливо самоподобие

$$\langle n(s) \rangle = s^{-\eta} f(s/L^D) \quad (22)$$

где однородная функция $f(x)$ постоянна при $L \rightarrow \infty$, когда $s/L^D \rightarrow 0$. Из (22) следует, что на пороге протекания

$$\langle n(s) \rangle \sim s^{-\eta}, \quad \eta = 1 + E/D. \quad (23)$$

Средняя длина и средняя масса кластера зависят от размера решетки

$$\begin{aligned} \langle n(s) \rangle &= s^{-\eta} f(s/L^D) = L^{-\eta D} g(s/L^D) = L^{-(D+E)} g(s/L^D), \\ \langle s \rangle &= \sum_{s=1}^{L^D} s^2 \langle n(s, L) \rangle / \sum_{s=1}^{L^D} s \langle n(s) \rangle \sim \\ &\sim L^{2D-E} \int_{1/L^D}^1 \left(\frac{s}{L^D} \right)^2 g(s/L^D) ds / L^D \sim L^{2D-E}, \end{aligned} \quad (24)$$

где учтено, что на пороге протекания

$$\sum_n s \langle n(s) \rangle = p_c. \quad (25)$$

Корреляционная длина определяется квадратом среднего расстояния между узлами конечного

кластера и для гауссова распределения пропорциональна радиусу инерции

$$\xi^2 = 2 \sum_s R_g^2(s) s^2 \langle n(s, p) \rangle / \sum_s (s)^2 \langle n(s, p) \rangle \quad (26)$$

имеет степенную особенность в критической точке и для треугольной решетки подчиняется условию самоподобия (4)

$$\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu}, \quad \xi(p') = b^{-1} \xi(p), \quad (27)$$

$$p' = p_c + 3(p - p_c)/2, \quad p_c = 1/2, \quad b = \sqrt{3}$$

так что критический индекс равен $\nu = 4/3 \approx \ln(\sqrt{3})/\ln(3/2)$. При $p > p_c$ все узлы можно разделить на входящие в состав всех конечных кластеров и только бесконечного кластера (БК)

$$p = p_\infty + \sum_n s \langle n(s) \rangle \sim (p - p_c)^{D-E}. \quad (28)$$

Из (25) и (28) следует, что доля конечных кластеров уменьшается с ростом степени превращения до нуля, чему в теории ЛГХ соответствует переход рыхлого геля в плотный. Когда корреляционная длина приближается к размеру решетки ($\xi \approx L$) на зависимости $p(L)$ в области p_∞ появляется плато $\xi \leq L \leq 2\xi$, разделяющее два участка степенного роста (22) и (27). Многочисленные примеры применения теории протекания приведены в [24]. Заканчивая сопоставление теорий ФС, ЛГХ и протекания в применении к кинетике ПК-3, следует указать, что для описания перехода золя в гель решение УС для открытой системы оказывается недостаточным и его необходимо дополнить анализом не только пространственного роста конечных кластеров, но и кинетики этого роста с образованием гелей с различной плотностью. Как показывает современное состояние теории протекания, решение этой задачи связано с кинетической задачей для конечных систем. Мы не нашли решение этой задачи в текущей литературе, посвященной теории поликонденсации, хотя недавнее рассмотрение кинетики роста сетей полимеров и биополимеров, связанное с бимолекулярными реакциями n -меров с мономерами [25–28], указывает на ее актуальность.

В этой статье, исходя из поставленной задачи, мы заменим открытую систему замкнутой, содержащей при $t = 0$ N мономеров, и рассмотрим свойства замкнутых систем с различными значениями N , когда при всех N и t суммарная масса фаз сохраняется и выходящий поток $J_N = 0$. Во втором разделе рассмотрен рост n -меров конечной длины, переходящий от кинетики, близкой к открытой системе при $n < N$, к образованию N -кластеров. В третьем разделе предложен метод разделения концентраций n -меров в трех фазах и описана кинетика перехода золя в рыхлый и плотный гель. В четвертом разделе рассмотрено последующее

созревание геля, обусловленное превращением рыхлого геля в плотный. Выводы собраны в пятом разделе.

II. РОСТ ЦЕПЕЙ В ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЕ

Кинетику ПК-3 в замкнутой системе описывают N уравнений УС, в правых частях которых учитываются бимолекулярные реакции с участием n и n' -меров, если $n + n' \leq N$. Моменты зависящего от времени распределения концентраций n -меров в замкнутой системе имеют вид

$$M_s(t) = N^{-1} \sum_{n=1}^N n^s P_N(n, t), \quad s = 0, 1, 2, \dots, \quad (29)$$

где нулевой момент равен числу n -меров, отнесенному к N , первый момент, равный их массе, постоянен и равен 1, а второй момент определяет среднюю длину цепи. Чтобы построить $N \times N$ матрицы из элементов $K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t)$, входящих в правые части (29), суммируем три кинетических уравнения для $\dot{P}(n, t)$, $\dot{P}(n', t)$, $\dot{P}(n + n', t)$, в которые они входят, с коэффициентами $n^s, (n')^s, (n + n')^s$, $s = 0, 1, 2$ соответственно

$$M_{nn'}^s(t) = \frac{1}{2} (-n^s - (n')^s + (n + n')^s) K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t). \quad (30)$$

Из (30) непосредственно следует, что матрица $\hat{M}_1$ — нулевая, в согласии с условием сохранения массы. Элементы матрицы $\hat{M}_0$ отрицательны и пропорциональны значениям ядра (2), а $\hat{M}_2$ положительны

$$M_{nn'}^s(t) = \begin{cases} -\frac{1}{2} K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t), & s = 0 \\ 0, & s = 1 \\ nn' K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t), & s = 2 \end{cases}. \quad (31)$$

Складывая столбцы матриц с элементами (30), находим уравнения для зависящих от времени моментов распределения n -меров

$$\frac{dM_s}{dt} = \sum_{n=1}^N n^s \dot{P}_n(t) \quad (32)$$

в виде сумм $M_{nn'}^s(t)$

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= -\frac{1}{2} \sum_{n, n'=1}^N K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t), \\ \frac{dM_1}{dt} &= 0, \quad \frac{dM_2}{dt} = \sum_{n, n'=1}^N nn' K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t). \end{aligned} \quad (33)$$

Для ядер (2) суммирования по n и n' в (32) независимы

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_{n=1}^N \theta(n) P_n(t) \right)^2, \\ \frac{dM_2}{dt} &= \left(\sum_{n=1}^N n \theta(n) P_n(t) \right)^2. \end{aligned} \quad (34)$$

Численное решение кинетических уравнений выполнено в кодах MATLAB по программе ODE113. Расчеты проведены на персональном компьютере с рабочей частотой процессора 4 ГГц и оперативной памятью 16 Гб. При $N = 1024$ время расчета составляло ~5 мин. Пользуясь аналитическим решением при $N = \infty$ и численным решением при конечных N , находим зависящие от времени моменты в до- и пост-гелевой области. В отличие от открытой системы, в которой гель-точку определяет первый момент, в замкнутых системах такой точки нет. В достаточно больших замкнутых системах ($N \geq 10^2$) кинетические кривые состоят из трех временных интервалов, относящихся к последовательным переходам из начального состояния N мономеров в промежуточные состояния с широким распределением n -меров, близким к распределению в открытой системе, и переходу из промежуточного в конечное состояние, где основная масса переходит в N -мер. Промежуточное состояние существует в сравнительно узком интервале времени $t \approx t^* > T_0$, а переход в N -мер происходит при $t \sim T_N \gg t^*$. Моменты в этих состояниях равны

$$\begin{aligned} M_0(0) &= 1, \quad M_2(0) = 1 \\ M_0(t^*) &\sim 2N^{-1/2}, \quad M_2(t^*) \sim 2\sqrt{N} \\ M_0(T_N) &\approx N^{-1}, \quad M_2(T_N) \approx N\delta(N-n). \end{aligned} \quad (35)$$

Моменты при $t \sim t^*$ находятся из значений сумм, из которых две первых определяются нижним пределом

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N n^{-5/2} &\approx \sum_{n=1}^{\infty} n^{-5/2} = \zeta(5/2) = 1.341, \\ \sum_{n=1}^N n^{-3/2} &\approx \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} = \zeta(3/2) = 2.612, \\ \sum_{n=1}^N n^{-1/2} &\approx 2N^{1/2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Отличие $M_2(t)$, $t < T_N$ в замкнутых системах с различными N от открытой системы показано на рис. 1. Скачок второго момента в окрестности T_0 становится более резким с ростом N , интервал $t^* - T_0$ сокращается. Изменение кинетики ПК-3 при $t \sim T_N$ и $t \sim t^*$ характеризуют $M_0(t)$ и $M_2(t)$, приведенные на рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе. Уменьшение нулевого момента

(верхняя панель) почти не отличается от открытой системы при $t \leq t^*$, а затем стремится к постоянному значению $\sim 1/N$. $M_2(t)/N$ после скачка при $t \sim T_N$ слабо зависит от N , увеличиваясь до 1. Из (35), (36) и рис. 2 следует, что можно принять в качестве оценки зависящих от N характеристических времен t^* и T_N точки пересечения $M_0(t)$ с постоянными значениями $M_0(t^*) = 2N^{-1/2}$ и $M_0(T_N) \approx N^{-1}$.

$$t^* \approx \sqrt{N}/2, \quad T_N \approx N. \quad (37)$$

Хотя константа скорости роста цепи $K(n, n')$ квадратично увеличивается с ростом длины цепи, сама скорость уменьшается $\sim nn' P(n)P(n')$. Подобно открытой системе, масса геля, образующаяся за время t^* , мала (образуется $\sqrt{N}/2$ связей из N необходимых в геле). Основная масса геля образуется в интервале $[t^*, T_N]$. Начальный участок почти совпадает с зависимостью $M_0(t)$ в открытой системе, а конечный близок к постоянному значению $M_0(\infty) = 1/N$, соответствующему N -меру. Между ними расположена широкая область с промежуточной асимптотикой, которую по аналогии с (9), (15) и (17) можно представить в виде

$$M_0(t, N/\langle n(t) \rangle) \sim \varphi(t) \chi(N/\langle n(t) \rangle) \sim t^{-\gamma} N^{-\tau}. \quad (38)$$

Для открытой системы $\gamma = 1$, $\tau = 0$, для N -мера $\gamma = 0$, $\tau = 1$.

Аналогичная зависимость для второго момента (нижняя панель рис. 2) также состоит из двух медленных участков, разделенных скачком в области гель-точки, где в открытой системе $M_2(T_0) = \infty$. Начальный интервал, как и в открытой системе, относится к медленному росту коротких цепей в золе, а рост после скачка к превращениям в геле.

Зависящие от времени молекулярно-массовые распределения представлены на рис. 3. Верхняя панель относится к моменту времени $t = 1.01$, близкому к гель-точке открытой системы $T_0 = 1$, когда отклонения массовых концентраций n -меров от предсказываемых (6) для золя в сумме не превышают 10^{-2} . Эти отклонения относятся к n -мерам, образующимся в геле и включают не только N -меры, но и широкое распределение n -меров с длиной цепи $n < N$, суммарная масса которых одного порядка с массой N -меров. В согласии с предсказанием теории ЛГХ, обе составляющие распределения одновременно появляются в окрестности T_0 . Средняя панель ($t = 1.1$) показывает, что масса n -меров в золе уменьшаются, а обе составляющие отклонений в замкнутых системах от открытой растут. Нижняя панель ($t = 2 > t^*$), показывает, что в интервале

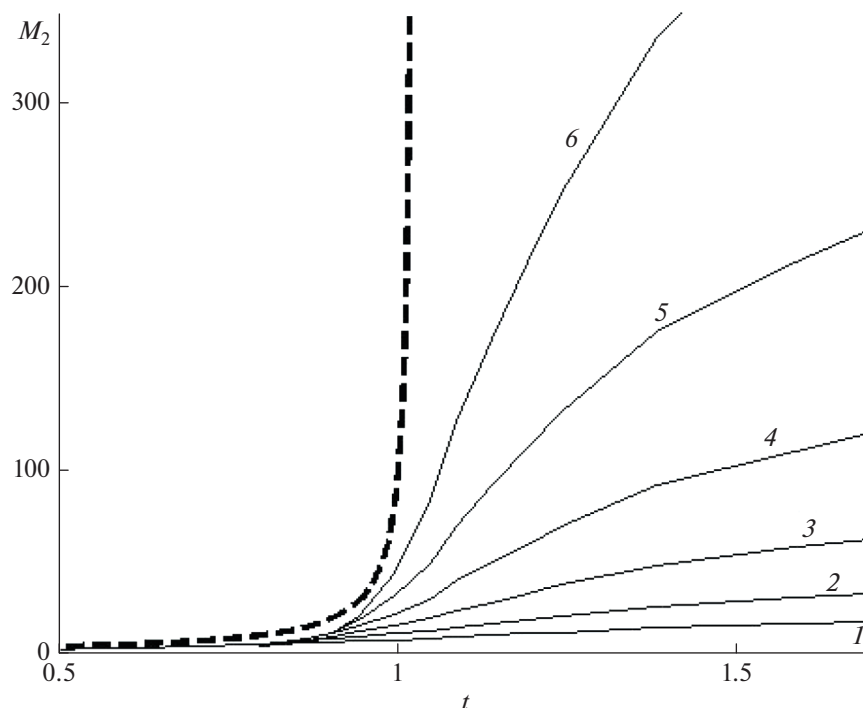


Рис. 1. Изменение со временем второго момента распределения n -меров в фазовом переходе в открытой (пунктир) и закрытых системах с начальным числом мономеров $N = 32, 64, 128, 256, 512, 1024$ (кривые 1–6 соответственно).

$t^* < t < T_N$ концентрации n -меров $n < N$ не растут, а уменьшаются, а концентрация N -меров возрастает. Отношение масс n -меров $n < N$ и N -меров уменьшается с ростом N , что также согласуется с представлениями ЛГХ о переходе рыхлого геля в плотный.

III. ПЕРЕХОД ЗОЛЯ В РЫХЛЫЙ И ПЛОТНЫЙ ГЕЛЬ

Поскольку кинетический расчет показал, что распределения массовых концентраций n -меров состоят из трех хорошо разрешенных по времени интервалов t и n , схематически показанных на рис. 4, появляется возможность разделить концентрации n -меров в трех фазах — золе, рыхлом и плотном геле, предположив, в согласии с первоначальной гипотезой Флори, что ПК-3 в золе соответствует открытой системе, а ПК в рыхлом и плотном геле описываются отклонениями концентраций n -меров $n < N$ и N -меров в замкнутых системах от открытой, в согласии с представлениями теории протекания. Как схематически показано на рис. 4, сравнивая распределения в моменты времени T_0 и t , ввести длину цепи N_1 , такую, что концентрации цепей с длиной $n \leq N_1$ незначительно отличаются от распределения в откры-

той системе ($N = \infty$) и уменьшаются, достигая минимума в точке $n = N_1$. Очевидно, что этот интервал относится к распределению в золе, масса которого постоянна вплоть до гелевой точки и уменьшается при $t > T_0$. В массе золя доминирует вклад коротких n -меров, поскольку первый момент их распределения определяется нижним пределом суммы (36). Минимум $nP_s(n, t)$ при $n = N_1$ появляется в пост-гелевой области при фиксированном значении t , когда уменьшение массы золя компенсирует рост массы геля. Следует отметить, что значение $N_1P(N_1, t)$, по крайней мере на порядок меньше растущих массовых концентраций более длинных n -меров в рыхлом геле, так что точность определения N_1 мало влияет на результаты расчета. Из рис. 3 и 4 следует, что масса геля имеет две составляющих — монотонный рост концентраций n -меров в интервале $N_1 \leq n \leq N - 1$ и увеличение концентрации N -меров. В согласии с моделью ЛГХ, две этих составляющих относятся к рыхлому и плотному гелю соответственно. Из условия сохранения массы в замкнутой системе следует, что массы этих составляющих равны уменьшению массы золя по сравнению с его массой в гелевой точке

$$M = M_s(t) + M_{gs}(t) + M_N(t) = M_s(T_0), \quad (39)$$

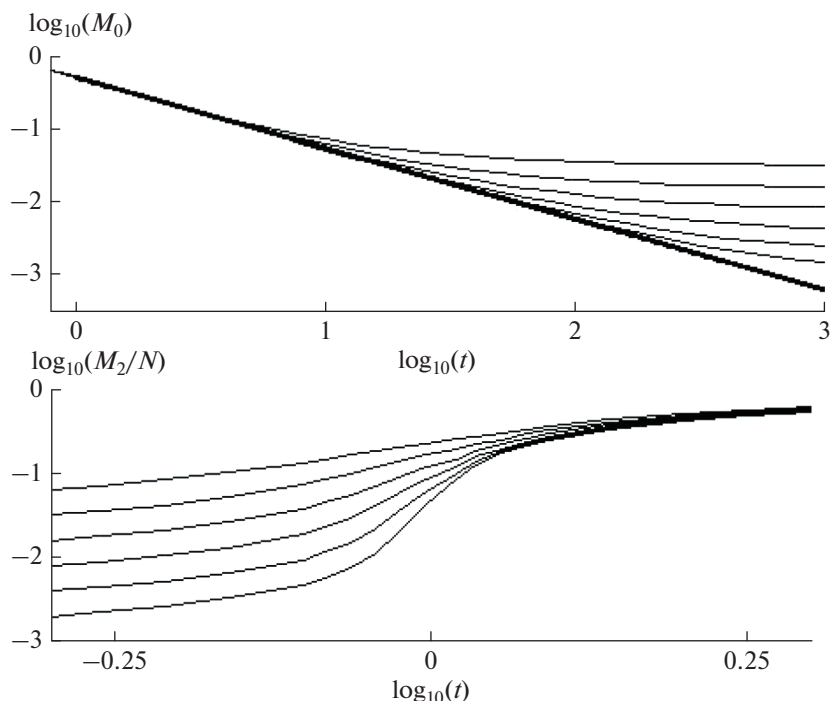


Рис. 2. Зависящие от времени нулевой и первый моменты распределения n -меров в двойном логарифмическом масштабе (верхняя и нижняя панели). Жирная кривая на верхней панели относится к открытой системе, а кривые сверху вниз на обеих панелях — к закрытым системам с начальным числом мономеров $N = 32, 64, 128, 256, 512, 1024$.

где

$$\begin{aligned}
 M_s(t) &= \sum_{n=1}^{N_1} nP(n, t), \\
 M_{gs}(t) &= \sum_{n=N_1+1}^{N-1} nP(n, T_0)(1 - T_0/t), \\
 M_N(t) &= N(P(N, t) - P(N, T_0)).
 \end{aligned} \quad (40)$$

Поскольку все значения непосредственно вычисляются, (40) позволяет разделить суммарную массу на массы трех фаз в произвольный момент времени. Результаты расчета представлены на рис. 5. На панели слева показано изменение масс золя и плотного геля (N -мера), которые незначительно изменяются в исследованном интервале N . На панели справа показано изменение массы рыхлого геля, которое имеет максимум в окрестности скачка M_2 , $t \approx t^*$ и быстро уменьшается при $t > t^*$, когда $M_N > M_S$. Даже $\max(M_{gs}) < 0.2$ при $N \geq 32$. С ростом N максимальная масса рыхлого геля быстро падает, так что его промежуточное образование в переходе золь-плотный гель существенно только в малых агрегатах.

IV. СОЗРЕВАНИЕ ГЕЛЯ

Из рис. 3 следует, что рост N -меров при $t \sim T_N$ происходит, по крайней мере, на порядок быстрее, чем более коротких кластеров. Причина этого эффекта заключена в самой выбранной модели. Поскольку в золе и в рыхлом геле молекулярно-массовое распределение имеет два максимума при малых ($n \sim 1$) и больших ($n \sim N$) длинах цепи, разделенных широкой областью с минимумом при $n \sim N_1$, в правых частях кинетических уравнений доминируют произведения $nn'P_nP_{n'} \sim NP_1P_N$, приводящие к образованию N -меров, которые не способны к рекомбинации. Этот механизм медленного образования (созревания) плотного геля идейно связан с механизмом поверхностного роста агрегатов, ограниченного диффузией мономеров к растущей поверхности [20, 29–31].

Согласно (28), переход рыхлого геля в плотный в теории протекания определяет разность евклидовой и фрактальной размерности. Степенную зависимость средней длины конечных кластеров от степени превращения можно преобразовать в зависимость от времени с помощью соотношения (10). Построенная зависимость $P_N(p)$ согласуется с (28) при $E - D \approx 0.15$ – 0.20 , что согласуется с предсказываемым значением для треугольной решетки, как модели ПК-3.

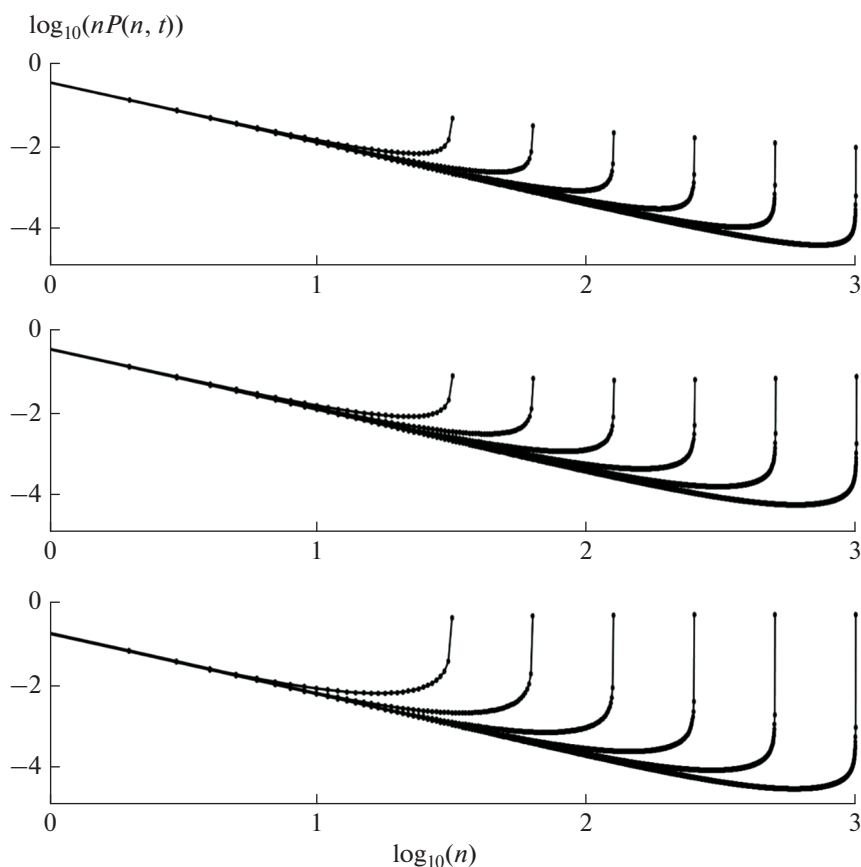


Рис. 3. Зависящие от времени молекулярно-массовые распределения n -меров в пост-гелевой области $t > T_0 = 1$. Панели сверху вниз относятся к моментам времени $t = 1.01, 1.1, 2.0$. Кривые слева направо соответствуют закрытым системам с начальным числом мономеров 32, 64, 128, 256, 512, 1024. Точки на кривых соответствуют целым числам n .

В заключение этого раздела укажем, что метод определения зависящего от времени состава золь и гель фаз, предложенный в этой статье, применимы и к более сложным процессам ПК-3, в которых образуются случайно разветвленные полимерные сети и сети, содержащие малые циклические фрагменты, рассмотренные в предыдущих статьях настоящей серии [32, 33], если одну замкнутую систему заменить распределением систем с различными N .

V. ВЫВОДЫ

1. Представлен сравнительный обзор результатов феноменологической теории Флори–Стокмайера (ТФС), последовательной статистической теории Лифшица–Гросберга–Хохлова (ТЛГХ) и теории протекания (ТП) в применении к кинетике фазового перехода золь–гель в процессе поликонденсации трифункциональных мономеров (ПК-3).

2. Показано, что замена открытой системы с бесконечным начальным числом мономеров ($N = \infty$) замкнутой системой с конечным зна-

чением N позволяет построить кинетическую модель, которая воспроизводит кинетику фазовых переходов золь в рыхлый и плотный гель.

3. Численное решение системы кинетических уравнений баланса для концентраций n -меров с длиной цепи $n \leq N$ демонстрирует наличие трех интервалов времени: начального, в течение которого распределение незначительно отличается от открытой системы, промежуточного с наиболее широким распределением n -меров и средней длиной цепи $\sim N^{1/2}$, в котором концентрации минимальны, и конечного интервала созревания геля, в котором доминирует рекомбинация коротких ($n \sim 1$) и длинных ($n \sim N$) n -меров с образованием N -меров.

4. Предложен метод разделения масс золь, рыхлого и плотного геля, основанный на сохранении суммарной массы и свойствах динамического самоподобия.

5. Показано, что в согласии с ТП, свойства самоподобия позволяют установить связь между

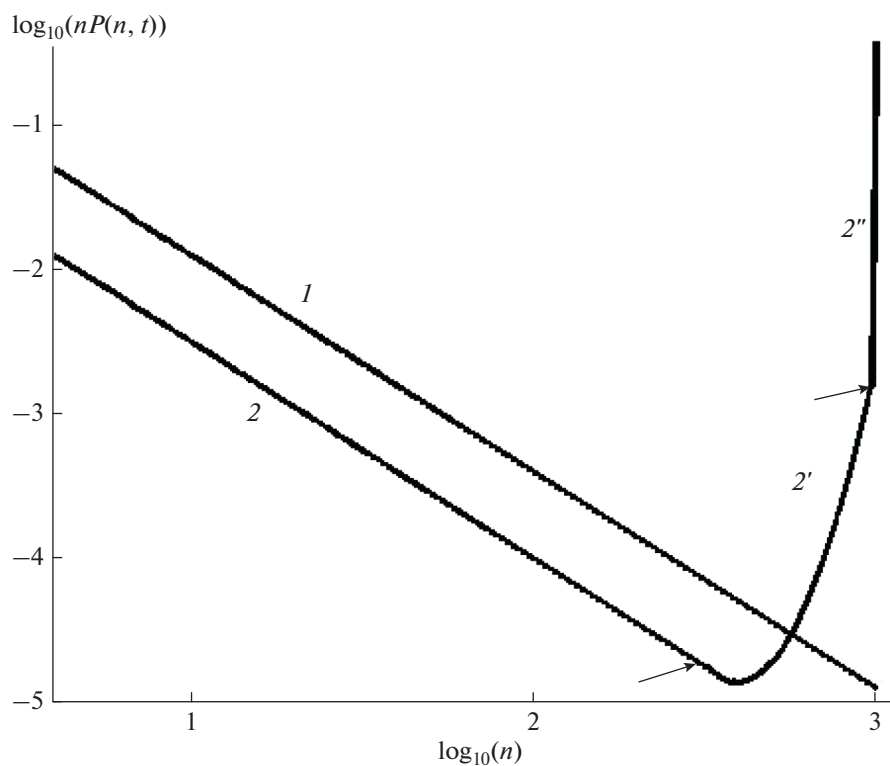


Рис. 4. Схема разделения масс золя (2), рыхлого (2') и плотного геля (2''). Кривая 1 – молекулярно-массовое распределение в гель-точке.

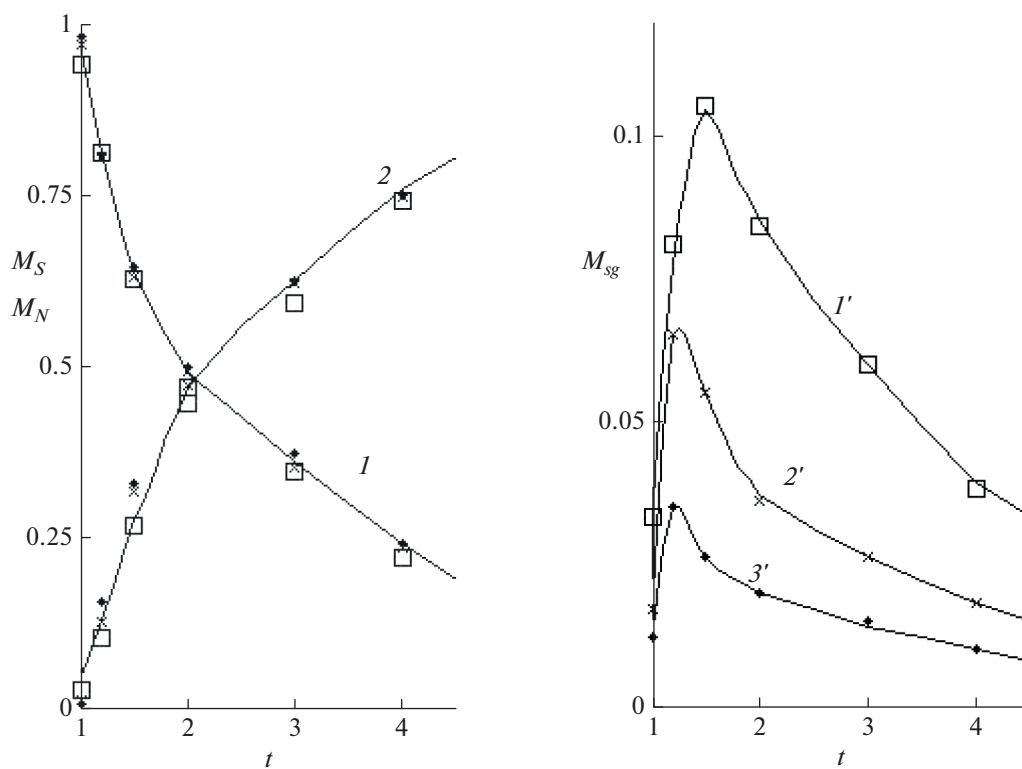


Рис. 5. Зависание от времени массовые доли золя (M_S) и плотного геля (M_N) – кривые 1 и 2 на панели слева и рыхлого геля M_{sg} (панель справа). Кривые 1', 2', 3' относятся к $N = 64, 256, 1024$, для которых рассчитанные значения показаны квадратами, крестами и точками соответственно.

масштабом времени роста цепей и степенью превращения.

6. Показано, что рыхлый гель образуется в промежуточном интервале времени в окрестности геле-точки и затем исчезает в процессе созревания геля. С ростом N максимальная концентрация рыхлого геля уменьшается, так что доминирующим становится переход золь — плотный гель без промежуточной стадии.

7. Предложенный метод применим к более сложным процессам ПК-3, включающим рост случайно разветвленных полимерных сетей и образование сетей с малыми циклическими фрагментами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. 1979. Cornell University Press. Ithaca. N.Y.
2. Stockmayer W.H.J. // Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.
3. Stockmayer W.H.J. // Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 125.
4. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.
5. Jacobson H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1950.
6. Ziff R.M., Stell G.J. // Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3492.
7. Hendricks E.M., Ernst M.H., Ziff R.M. // J. Stat. Phys. 1983. V. 31. P. 519.
8. Davies S.C., King J.R., Wattis J.A.D. // J. Eng. Math. 1999. V. 36. P. 57.
9. van Roessel H.J., Shirvani M. // Physica D. 2006. V. 222. P. 29.
10. Leyvraz F. Phys. Rep. 2003. V. 383. P. 95.
11. Menon G., Pego R.L. SIAM J. // Math. Anal. 2005. V. 36. P. 1629.
12. Wattis J.A.D. // Physica D. 2006. V. 222. P. 1.
13. Laurencot P. // Physica D. 2006. V.222. P. 80.
14. Ерухимович И.Я. // ЖЭТФ 1995. Т. 108. С. 1004.
15. Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R. // Rev. Mod.Phys. 1978. V. 50. P. 683.
16. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
17. Лифшиц И.М. Избранные труды. Электронная теория металлов. Полимеры и биополимеры. 1994. Наука. Москва. № 26, 29.
18. Gillespie D.T. // Annu.Rev. Phys. Chem. 2007. V.58. P. 35.
19. Laurenzi I.J. // J.Chem.Phys. 2000. V. 113. P. 3315.
20. Фракталы в физике. Труды 6-ого международного симпозиума. Триест. Под ред. Пьетронеро Л., Тоттати Э. 1988. Мир. Москва.
21. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
22. Ben-Avraham D., Halvin S. Diffusion and reactions in fractals and disordered systems. 2000. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
23. Cohen R., Halvin S. Complex networks. Structure, robustness and function. 2010. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
24. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. 2018. Taylor-Francis. Philadelphia.
25. Peters B., Bolhus P.G., Mullen R.G., Shea J-E. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 054106.
26. Lu J., Vanden-Eijnden E. // J. Chem.Phys. 2014. V.141. № 041109.
27. Krivov S.V. // J. Chem. TheoryComput. 2018. V. 14. P. 3418.
28. Chiuchiu D., Ferrare E., Pigolotti S. // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 062502.
29. Voorhees P.W. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1992. V. 22. P. 197.
30. Meerson B., Sasorov P.V. // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 3491.
31. Niethammer B., Pego R.L. // J. Stat. Phys. 1999. V. 95. P. 867.
32. Ким И.П., Черняк А.В., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 2. С. 128.
33. Ким И.П., Коткин А.С., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 3.

УДК 541.64:537.3:543.422.27

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОГЕНЕРАЦИИ СПИНОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ БЕЗФУЛЛЕРЕНОВЫХ КОМПОЗИТАХ PBDB-T:IT-M

© 2021 г. Е. И. Юданова^а, *, В. И. Криничный^а, Н. Н. Денисов^а

^аИнститут проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

В работе представлены результаты ЭПР исследования нового органического фотовольтаического композита с нефуллереновым акцептором PBDB-T:IT-M. Определены параметры спектров ЭПР всех спиновых носителей зарядов, как локализованных, так и подвижных, возникающих в композите под действием света, которые хорошо согласуются с полученными ранее литературными данными. Зависимости концентрации спинов всех локализованных и подвижных носителей зарядов от энергии фотонов демонстрируют экстремальный рост в области 2.37 эВ, что совпадает с шириной запрещенной зоны полимерного композита PBDB-T:IT-M. Введение в систему микродобавок фотоактиватора 2,5-дифенилоксазола (PPO) улучшает морфологию композита за счет более интенсивного π - π взаимодействия между компонентами, что способствует увеличению обменного взаимодействия между ними и стабилизации числа спиновых носителей зарядов, в основном локализованных в энергетических ловушках полимерной матрицы. Обменное взаимодействие в композите между полимерами и дифенилоксазолом приводит к двукратному увеличению числа спинов в области энергии близкой к ширине запрещенной зоны композита.

Ключевые слова: безфуллереновые органические солнечные элементы, поляроны, фотоиндуцированный ЭПР (СЭПР), перенос зарядов, рекомбинация зарядов, спиновая релаксация

DOI: 10.31857/S0023119321040161

Проблема синтеза и исследования органических композитов является центральной в создании электронных [1, 2] и спинтронных [3] приборов нового поколения. В полимерных фотовольтаических композитах в качестве акцепторов электронов обычно используются производные фуллерена. Однако фуллереновые акцепторы характеризуются слабым поглощением фотонов в инфракрасной и красной областях оптического спектра, что существенно ограничивает энергопреобразующие свойства таких молекулярных приборов. Более перспективным оказалось использование нефуллереновых акцепторов электронов на основе малых молекул с сопряженной системой π -связей. Одним из наиболее оптимальных доноров электронов полимерных композитов с высокой энергопреобразующей эффективностью объемных гетеропереходов (ОГП) оказался поли[(2,6-(4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен))-альт-(5,5-(1',3'-ди-2-тиенил-5',7'-бис(2-этилгексил)бензо[1',2'-с:4',5'-с']дитиофен-4,8-диона)] (PBDB-T) [4]. На основе этого полимера и 3,9-бис(2-метил-

нон))-5,5,11,11-тетракис(4-гексилфенил)-дитиен[2,3-д:2',3'-д']-с-индадено[1,2-б:5,6-б']дитиофен (IT-M) удалось создать безфуллереновый композит, в котором эффективность преобразования световой энергии в электрическую превышала 12% [5]. Такое увеличение эффективности стало возможным за счет ускорения диссоциации исходных экситонов и более медленной бимолекулярной рекомбинации носителей заряда в ОГП композита PBDB-T:IT-M [5]. Аналогичные параметры были достигнуты и в других солнечных ячейках с инвертированной архитектурой полимера PBDB-T и нефуллереновых акцепторов на основе ITIC и IT-M [5, 6]. Данные устройства отличались хорошей термостабильностью, необходимой для продолжительной службы органических фотовольтаических систем. Полимер PBDB-T также может быть использован в качестве транспортера дырок в широко используемых перовскитных солнечных элементах благодаря оптимальному сочетанию уровней энергии его занятой наивысшей молекулярной орбитали (НОМО) и валентной зоны перовскитов.

Носители заряда (дырки и электроны), возникающие в донорно-акцепторных полимерных системах под действием света парамагнитны. Это позволяет с успехом использовать метод светоиндуцированного ЭПР (СЭПР) для исследования процессов, протекающих в указанных композициях с участием таких спиновых носителей заряда [7, 8]. Например, в работе [9] было проведено исследование композита PBDB-T:ITIC методом СЭПР при частоте регистрации 94 ГГц. Это позволило получить основные слабо анизотропные магнитно-резонансные параметры спиновых ансамблей, возникающих в PBDB-T и ITIC под действием света. Используемый в настоящей работе акцептор IT-M имеет комплементарную PBDB-T структуру и высокую эффективность преобразования света, что является следствием планарной конформации компонентов, приводящей к более интенсивным π - π взаимодействиям между ними. Однако детальных ЭПР исследований этого и других безфуллереновых композитов до настоящего времени проведено не было. Поэтому неясным остается влияние структурных, электронных и магнитных параметров составляющих таких композитов на их эффективные функциональные свойства.

Ранее нами была продемонстрирована возможность существенного улучшения электронных свойств органических солнечных ячеек на основе полимер : фуллереновых ОГП при добавлении в них малых органических молекул 1,2-бензопирона (BP) и 2,5-дифенилоксазола (PPO), проявляющих свойства квази-2D-фотоактиваторов или сцинтилляторов [10, 11]. Было показано, что добавление BP и PPO в композит P3DDT/PCBM улучшает морфологию образцов, что усиливает обменное взаимодействие между спинами подвижных и локализованных носителей заряда и в итоге увеличивает эффективную концентрацию подвижных спиновых носителей заряда. В работе [12] при изучении коллоидных перовскитов CsPbA₃ (A: Cl, Br, I) было обнаружено существенное увеличение радиoluminesцентного квантового выхода в системе при добавлении PPO. Авторы предложили механизм, согласно которому PPO играет ключевую роль в повышении радиoluminesценции нанокомпозитов CsPbA₃ в октане за счет поверхностной гибридизации галогенидных перовскитных нанокомпозитов с PPO в неполярной жидкой среде растворителя. Однако механизмы взаимодействия полимеров с 2D-фотоактиваторами в полимерных композитах требуют дальнейшего изучения.

Настоящая работа посвящена детальному ЭПР исследованию магнитно-резонансных, релаксационных и электронных свойств спинов носителей зарядов, возникающих под действием света различных частот в сополимерном композите с нефуллереновым акцептором PBDB-T:IT-M и ана-

лизу влияния на них микродобавки 2D-фотоактиватора PPO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались PBDB-T и IT-M производства Ossila® (Великобритания) и PPO производства Aldrich® (США). Энергии верхней занятой НОМО и нижней незанятой молекулярных орбиталей LUMO для PBDB-T равны: -5.33 и -3.53 эВ соответственно, а ширина запрещенной зоны E_g этого сополимера равна $E_g = 1.8$ эВ. Эти же параметры для IT-M составляют: -5.50 , -3.35 и $E_g = 2.15$ эВ соответственно [5]. В качестве малой добавки использовался органический фотоактиватор/сцинтиллятор 2,5-дифенилоксазол (PPO) с $E_g = 3.79$ эВ и $E_{LUMO} = -3.31$ эВ [13].

Химические структуры этих компонентов схематически показаны на рис. 1.

Образцы для ЭПР измерений готовили следующим образом. Навеску 10 мг PBDB-T, растворяли в 1 мл хлорбензола. Полученный раствор обрабатывали ультразвуком мощностью 50 Вт в течение 10 мин в ультразвуковой бане DADI DA-968 и прогревали 10 мин при $T = 50^\circ\text{C}$ для лучшего растворения. Затем приготовили раствор IT-M в хлорбензоле в концентрации $C = 10$ мг/мл, и соединили растворы PBDB-T и IT-M так, чтобы отношения компонентов PBDB-T:IT-M было 1 : 1, а концентрация по 10 мг/мл. Образец 1 представляет собой раствор композита без добавок (PBDB-T:IT-M). Образец 2 (PBDB-T:IT-M/PPO) получили путем добавки раствора PPO в хлорбензоле в раствор композита 1 так, чтобы соотношение PPO/полимер составляло 6 вес. %. Полученные растворы 1 и 2 наливали постепенно по каплям $V = 5$ мкл на керамические подложки до полного высыхания. На каждой подложке получали 25 мкл образца. Готовые образцы на керамической подложке дополнительно прогревали 30 мин при 160°C . Для оптических измерений 5 мкл растворов 1 и 2 наносили на кварцевые стекла с последующим удалением растворителя. Ультрафиолетовые/видимые /ближние инфракрасные спектры (UV/VIS/NIR) поглощения пленок композитов были получены на спектрофотометре Specord 250 (Analytik Jena) при $T = 298$ К.

ЭПР измерения проводились с использованием спектрометра ПС-100Х 3-см диапазона (9.7 ГГц) с максимальной мощностью СВЧ излучения 150 мВт и частотой ВЧ синхронного/фазового детектирования 100 кГц. Спектры СЭПР образцов регистрировали при 77 К путем погружения в кварцевую ячейку, наполненную жидким азотом. Отношение сигнал/шум спектров СЭПР увеличивали накоплением сигналов при многократном сканировании. Обработка и моделирование спектров СЭПР проводились с использованием программ

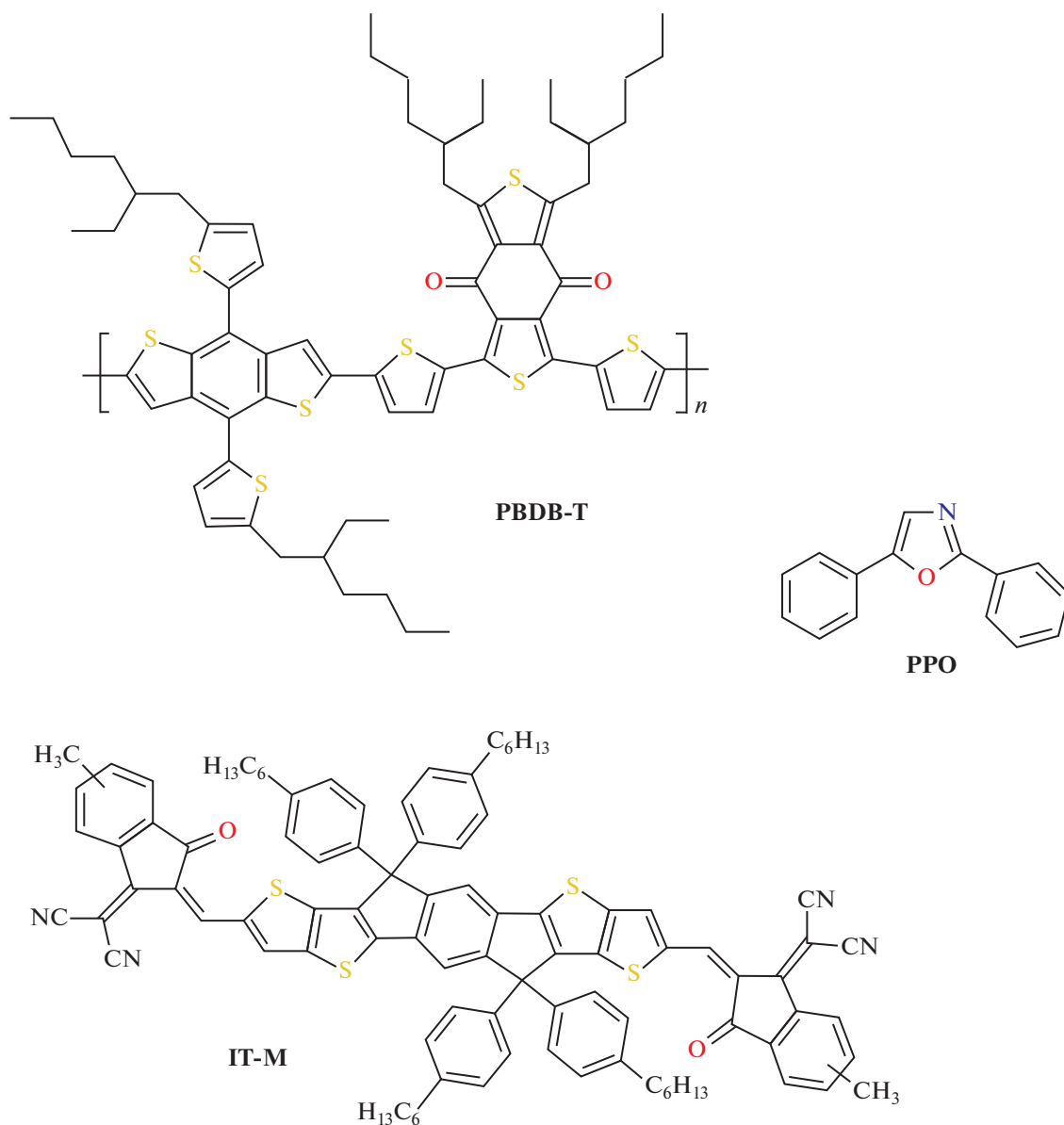


Рис. 1. Химические структуры соединений PBDB-T, IT-M и PPO.

EasySpin и OriginLab. Вклады неспаренных электронов различных носителей заряда в эффективную восприимчивость образца определялись путем разложения его спектров СЭПР на составляющие, как было описано в [14–16]. Парамагнитная восприимчивость χ образца была определена путем двойного интегрирования спектров поглощения индивидуальных спиновых пакетов вдали от условий СВЧ насыщения. Освещение образцов проводилось непосредственно в резонаторе спектрометра с помощью кварцевого световода и источников ахроматического, белого света Luxeon®, мощностью 5 Вт, с цветовой температурой $T_c = 5000$ К, а также почти монохроматического све-

та с энергией фотонов $h\nu_{ph}$: 1.32, 1.46, 1.61, 1.88, 1.97, 2.10, 2.34, 2.48, 2.64, 2.95 и 3.14 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от акцепторов фуллереновых производных, имеющих максимум поглощения в области 400 нм, нефуллереновые акцепторы типа IT-M имеют узкую энергетическую щель в спектре и начинают поглощать при 700 нм в растворе. На рис. 2 приведены спектры поглощения пленок отдельных образцов, изучаемых в данной работе. IT-M имеет полосы поглощения в ультрафиолетовой области (198 и 227 нм), а также сильное поглощение в ВИД-ИК области 500–800 нм, что

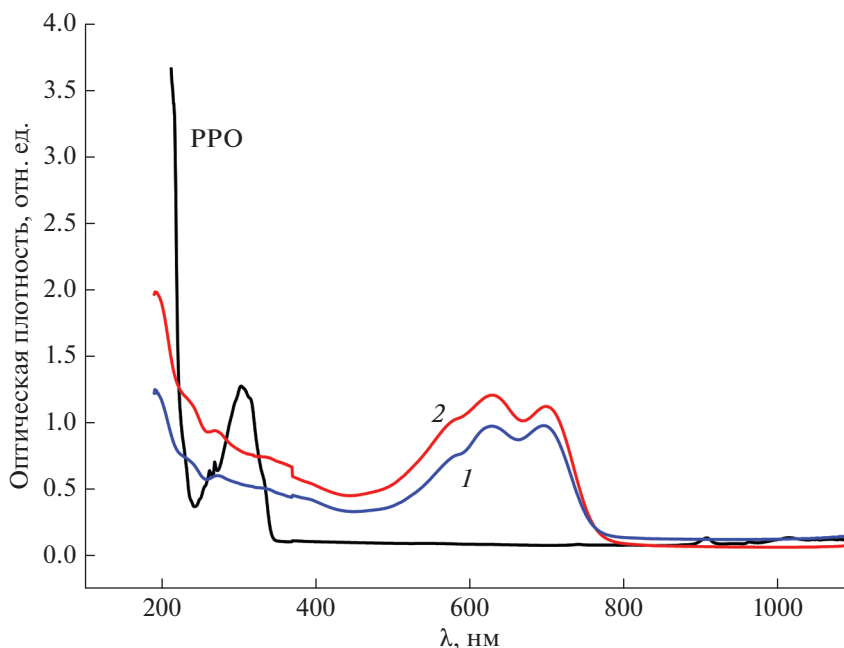


Рис. 2. Спектры поглощения UV/VIS/NIR композитов **1** и **2**, полученные при $T = 298$ K.

приписывают переходу НОМО π – LUMO π^* [5, 17]. PBDB-T проявляет полосы поглощения 250, 360, 580 и 612 нм [18]. Очевидно, что спектры поглощения PBDB-T и IT-M существенно перекрываются в видимой области и комплементарны друг другу. Максимум поглощения для PPO приходится на область 303–305 нм (~ 4.1 эВ) [13]. Из рис. 2 видно, что спектры поглощения композитов **1** и **2** слабо отличаются друг от друга, причем стоит отметить небольшой батохромный сдвиг пиков от PBDB-T и IT-M в композите **2** при добавлении PPO.

При освещении композитов **1** и **2** светом видимого спектра в образцах регистрируется спектр СЭПР (рис. 3), представляющий суперпозицию спектров отдельных спиновых носителей заряда – положительных поляронов на PBDB-T – $P^{+\bullet}$ и анион-радикалов IT-M – $IT-M^{-\bullet}$. Деконволюция эффективных спектров СЭПР позволила разделить значения g -факторов и ширин линий ЭПР ΔB_{pp} от составляющих спектральных вкладов поляронов и анион-радикалов IT-M в изученных композитах. Эти параметры приведены в табл. 1. Следует отметить хорошее соответствие значений параметров ЭПР, полученных нами и величинами, $g_{zz} = 2.0032$, $g_{yy} = 2.0022$, $g_{xx} = 2.0019$, полученными ранее в работе [6] для захваченных ловушками поляронов $P_{лок}^{+\bullet}$ полимера PBDB-T, а также $g_{zz} = 2.0044$, $g_{yy} = 2.0034$, $g_{xx} = 2.0025$, полученных для анион-радикалов IT-M $_{лок}^{-\bullet}$. Были выделены все составляющие спектров СЭПР от подвиж-

ных и локализованных спинов поляронов $P_{моб}$ и $P_{лок}$ и анион-радикалов IT-M в композитах. Моделирование эффективного спектра СЭПР и каждого из его вкладов позволило разделить ширины линии ЭПР, спиновые восприимчивости χ и концентрации спинов для $P_{моб}$, $P_{лок}$ и IT-M $_{лок}$ /IT-M $_{моб}$ (рис. 3). Относительные значения концентрации спинов носителей зарядов были вычислены из спиновых восприимчивостей отдельных компонент моделированного спектра. На рис. 4 приведены зависимости концентрации спинов носителей зарядов, при различных энергиях фотовозбуждения образцов **1** и **2**. Эти зависимости характеризуются пиковым максимумом концентраций для всех составляющих спинов в области 522 нм (2.37 эВ), что близко к значению ширины запрещенной зоны полимерного композита PBDB-T:IT-M. Характерный пик концентраций проявляется для всех спиновых носителей, как подвижных, так и локализованных, однако наибольший рост наблюдается для спинов, локализованных на полимере. При добавлении PPO в композите **2** количество локализованных поляронов возрастает более чем в 2 раза по сравнению с образцом **1** без PPO, в то время как число подвижных поляронов и анион-радикалов IT-M $^{-\bullet}$ изменяется слабо. Механизм влияния 2D-фотоактиватора PPO на образование спинов в композите пока не совсем ясен, поэтому его идентификация требует дальнейших исследований. В этой связи необходимо отметить, что при изучении коллоидных перовскитов CsPbA $_3$ (A: Cl, Br, I) с добавками PPO было обнаружено существенное увеличение ра-

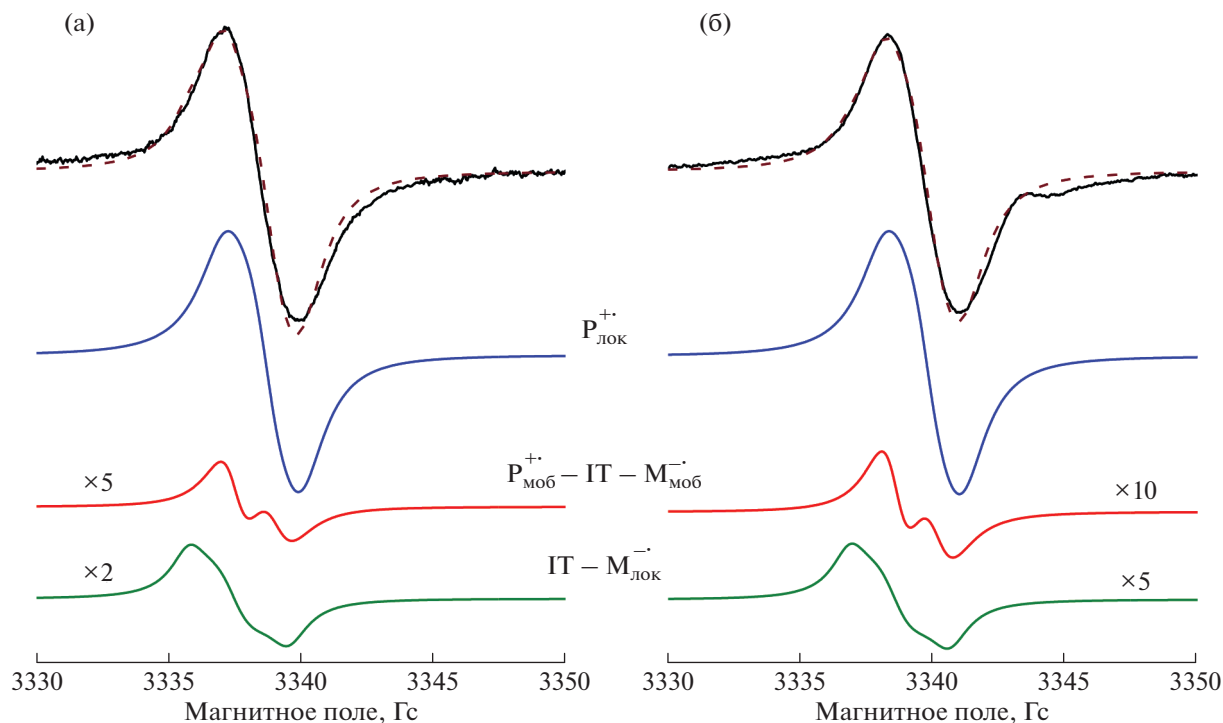


Рис. 3. СЭПР спектры композитов **1** (а) и **2** (б), полученные экспериментально при непрерывном освещении их белым светом с $T_c = 5000$ К при $T = 77$ К, а также рассчитанные с использованием магнитно-резонансных параметров, приведенных в табл. 1. Спектральные вклады захваченных спиновыми ловушками поляронов $P_{лок}^{++}$ и анион-радикалов $IT - M_{лок}^{-}$, а также мобильных пар этих носителей заряда, $P_{моб}^{++} - IT - M_{моб}^{+}$, показаны сплошными линиями.

диолюминисцентного квантового выхода в системе [12], что авторы объясняли поверхностной гибридизацией атомов азота N допанта РРО и Рb перовскита за счет обменного взаимодействия. Такого же обменного взаимодействия можно было бы ожидать между молекулами РРО и PBDB-T и IT-M в композите **2**. Действительно, молекула РРО имеет плоское строение и расширенную π -систему. Она может легко встроиться из раствора при приготовлении композитов между цепочками полимеров и молекулой IT-M, увеличивая перекрывание энергетических зон и образуя Ван-дер-Ваальсовы связи между ними. Расположение уровня энергии наинизшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO) молекулы РРО $E_{LUMO} = -3.31$ эВ, близко к значениям LUMO для IT-M и PBDB-T: -3.35 и -3.53 эВ соответственно. Однако в атоме азота N молекулы РРО существенный вклад в перенос энергии вносят также уровни LUMO, LUMO + 1, и LUMO + 4 [12], которые расположены выше по энергии уровней молекул PBDB-T и IT-M и могут эффективно индуцировать перенос фотонов от РРО к PBDB-T и IT-M по механизму безызлучательного переноса энергии. Для более обоснованных заключений о взаимодействии молекул в композитах мы планируем в дальнейшем провести расчеты методом

функционала плотности. Обменное взаимодействие между РРО и композитом приводит к увеличению числа спинов в области энергии близкой к ширине запрещенной зоны композита более чем в 2 раза. Кроме того добавка молекул РРО улучшает морфологию композита, что было показано в работе [11]. Таким образом, введение микродобавок РРО в композит способствует увеличению числа спиновых носителей зарядов в системе, которые в основном локализуются в энергетических ловушках на полимере.

На рис. 5 приведена кинетика рекомбинации подвижных и локализованных спинов в изучаемых фотовольтаических композитах **1** и **2** при выключении света. Этот процесс определяется числом и пространственным распределением спиновых ловушек, образующихся в ОГП композитов вследствие разупорядоченности их полимерных матриц. Как и в случае других композитов [4, 5], он может быть описан в рамках теории последовательных захватов и высвобождений подвижных носителей заряда высокоэнергетическими ловушками [19]. Согласно этому представлению, взаимодействие носителей заряда с такими ловушками должно приводить к временному изменению их концентрации вида:

Таблица 1. Параметры спектров СЭПР спинов поляронов $P^{+\bullet}$ полимера PBDB-T и анион-радикалов IT-M $^{\bullet-}$ в композите **1**, в третьей строчке приведены параметры для анион-радикала IT-M $^{\bullet-}$ в композите **2**

Носители зарядов	g_{zz}	g_{yy}	g_{xx}	g_{iso}	ΔB_{pp}^X	ΔB_{pp}^Y	ΔB_{pp}^Z	ΔB_{pp}^{iso}
Поляроны в PBDB-T	2.00327	2.00224	2.00146	2.00232	1.42	1.58	1.42	1.47
Анион-радикалы IT-M	2.00401	2.00304	2.00170	2.00292	1.56	1.70	1.56	1.61
PBDB-T: IT-M/PPO	2.00403	2.00299	2.00176	2.00293	1.57	1.73	1.57	1.62

$$n(t) = n_0 \frac{\pi \kappa \delta (1 + \kappa) v_d}{\sin(\pi \kappa)} t^{-\kappa}, \quad (1)$$

где $\kappa = k_B T / E_0$, E_0 – дисперсия энергий ловушек, δ – гамма-функция и v_d – частота прыжковой диффузии полярона при его высвобождении из ловушки. На рис. 5 приведены зависимости, рассчитанные из уравнения (1). Экспериментальные данные, полученные для поляронов, локализованных в матрицах исходного и PPO-модифицированного образцов **1** и **2**, хорошо описываются уравнением (1) с энергиями $E_0 = 0.0566$ и 0.0690 эВ соответственно. Следовательно, процесс рекомбинации долгоживущих спиновых носителей заря-

да, фотоиндуцированных в изученных композитах **1** и **2**, может быть описан в рамках указанной выше модели. Увеличение дисперсии энергии ловушек E_0 при модификации композита допированием PPO должно также свидетельствовать об изменении морфологии его полимерной матрицы. Отметим, что после выключения источника света остаточный сигнал ЭПР со стабилизированными носителями заряда оставался практически неизменным в течение суток при $T = 77$ К. Такой эффект замедления фотодеградации может способствовать улучшению работы энергопреобразующих и аккумулирующих устройств на основе полимерных композитов.

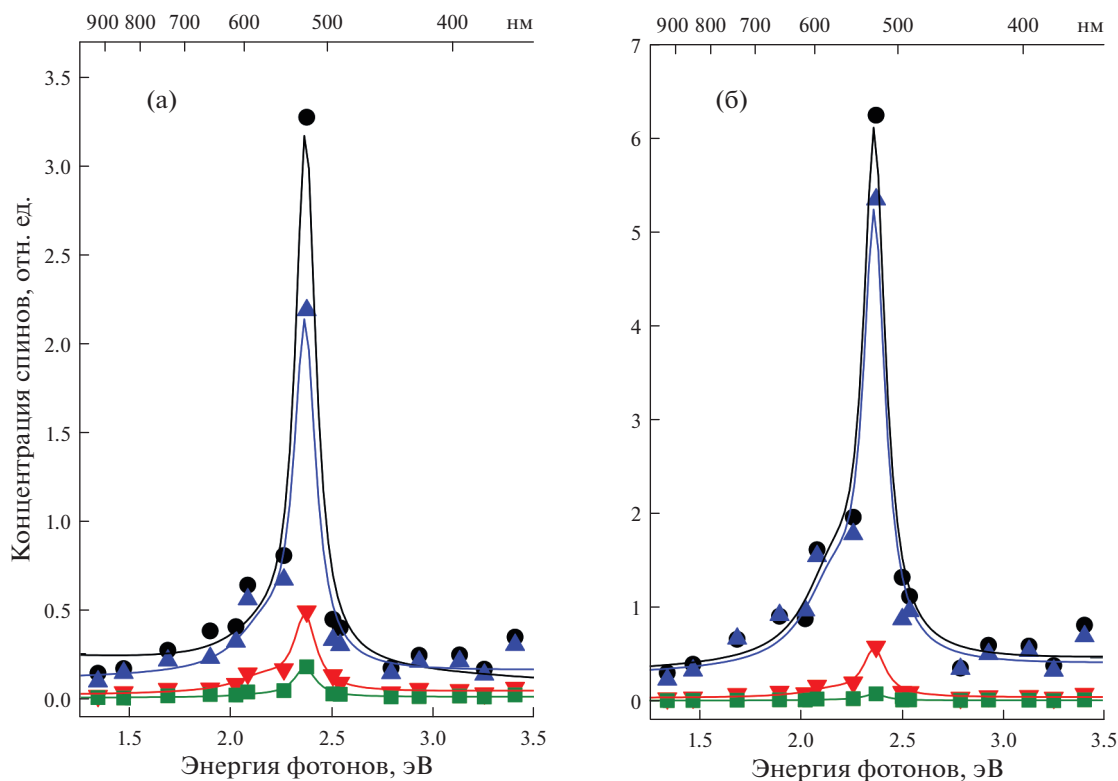


Рис. 4. Зависимости концентраций спиновых носителей заряда в композитах **1** (а) и **2** (б) от энергии источников света при $T = 77$ К: ● — суммарное количество спинов, ▲ — $P_{лок}^{+\bullet}$ поляроны, локализованные на полимере PBDB-T, ▼ — подвижные поляроны $P_{моб}^{+\bullet}$ –IT-M $_{моб}^{+\bullet}$, ■ — локализованные анион-радикалы IT-M $_{лок}^{\bullet-}$.

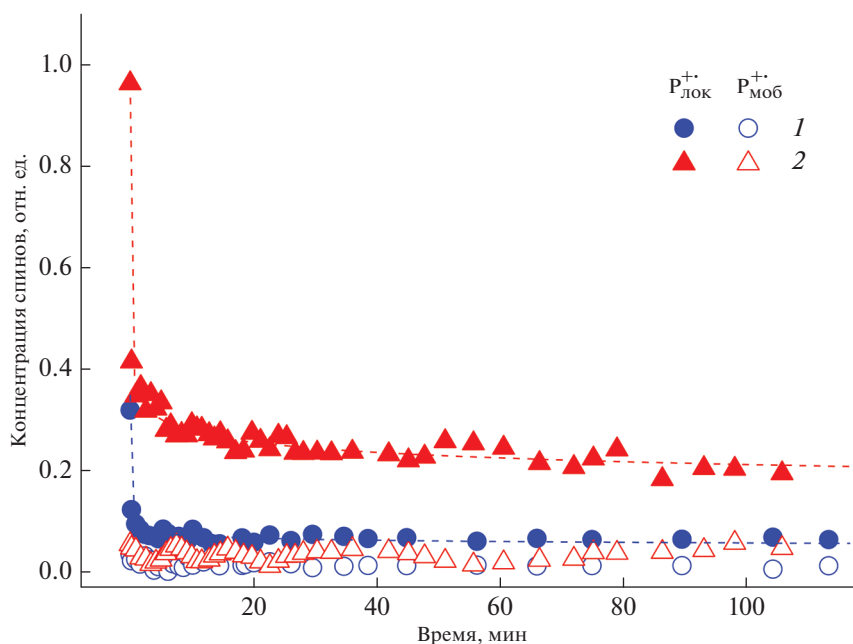


Рис. 5. Кинетика рекомбинации локализованных (заполненные точки) и подвижных (незаполненные точки) поляронов в композитах **1** и **2** после выключения источника белого света с $T_c = 5000$ К при $T = 77$ К. Верхней и нижней линиями показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (1) с $E_0 = 0.0566$ и 0.0690 эВ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено фотоиндуцированное СЭПР исследование нового органического фотовольтаического композита с нефуллереновым акцептором PBDB-T:IT-M. Параметры спектров ЭПР, определенные для всех спиновых носителей зарядов, возникающих в композите, хорошо согласуются с полученными ранее литературными данными. Показана зависимость магнитно-резонансных параметров ЭПР образцов **1** и **2** от энергии возбуждающих фотонов. Зависимости концентрации спинов локализованных и подвижных носителей зарядов от энергии фотонов демонстрируют экстремальный рост в области 2.37 эВ (522 нм), что близко ширине запрещенной зоны полимерного композита PBDB-T:IT-M. Введение микродобавок РРО в композит PBDB-T:IT-M улучшает морфологию композита за счет более интенсивного π - π взаимодействием между ними, что способствует увеличению обменного взаимодействия между компонентами композита и стабилизации в нем числа спиновых носителей зарядов, в основном локализованных в энергетических ловушках полимерной матрицы. Обменное взаимодействие в композите **2** приводит к двукратному увеличению числа спинов в области энергии, близкой к ширине запрещенной зоны композита.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания, номер Госрегистрации № AAAA-A19-119032690060-9 при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-29-20011-мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petty M.C. Organic and Molecular Electronics: From Principles to Practice. 2nd: Wiley-Blackwell. 2018. P. 512.
2. Hu W. ed. Organic Optoelectronics // Wiley-VCH Verlag Weinheim. 2013. P. 507.
3. Meng L., Zhang Y., Wan X., Li C., Zhang X., Wang Y., Ke X., Xiao Z., Ding L., Xia R., Yip H.-L., Cao Y., Chen Y. // Science. 2018. V. 361. № 6407. P. 1094.
4. Weuchao Zhao, Deping Qian, Sunsun Li, Olle Inganäs, Feng Gao, Jianhui Hou // Advanced Materials. 2016. V. 28. P. 4734.
5. Li S., Ye L., Zhao W., Zhang S., Mukherjee S., Ade H., Hou J. Energy-Level // Advanced Materials. 2016. T. 28. № 42. P. 9423.
6. Qi Wang, Shaoqing Zhang, Bowei Xu, Sunsun Li, Bei Yang, Wenxia Yuan, and Jianhui Hou // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 9. P. 4825.
7. Krinichnyi V.I. EPR spectroscopy of polymer : fullerene nanocomposites // Spectroscopy of Polymer Nanocomposites Thomas S., Rouxel D., Ponnammam D. 1. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 202.
8. Niklas J., Mardis K.L., Banks B.P., Grooms G.M., Sperlich A., Dyakonov V., Beauprè S., Leclerc M., Xu T., Yue L., Poluektov O.G. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. T. 15. № 24. P. 9562.

9. *Van Landeghem M., Maes W., Goovaerts E., Van Doorslaer S.* // J. Magnetic Resonance. 2018. Т. 288. С. 1.
10. *Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Denisov N.N., Bogatyrenko V.R.* // Synthetic Metals. 2020. V. 267. P. 116462.
11. *Юданова Е.И., Криничный В.И., Денисов Н.Н.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54(4). С. 269.
12. *Sangeun Cho, Sungwoo Kim, Jongmin Kim, Yongcheol Jo, Ilhwan Ryu, Seongsu Hong, Jae-Joon Lee, SeungNam Cha, Eun Bi Nam, Sang Uck Lee, Sam Kyu Noh, Hyungsang Kim, Jungwon Kwak, Hyunsik Im* // Light: Science & Applications. 2020. V. 9. P. 156.
13. *Silva D.L., De Boni L., Correa D.S., Costa S.C.S., Hidalgo A.A., Zilio S.C., Canuto S., Mendonca C.R.* // Optical Materials. 2012. Т. 34. № 7. С. 1013.
14. *Krinichnyi V.I.* EPR spectroscopy of polymer:fullerene nanocomposites / Ed. by *S. Thomas, D. Rouxel, D. Ponnamma*. Amsterdam. 2016. P. 202.
15. *Poluektov O.G., Filippone S., Martín N., Sperlich A., Deibel C., Dyakonov V.J.* // Phys. Chem. B. 2010. V. 14. № 45. P. 14426.
16. *Юданова Е.И., Криничный В.И., Богатыренко В.Р., Денисов Н.Н., Назаров Д.И.* // Химия Высоких Энергий. 2019. Т. 53. № 3. С. 214.
17. *H. Bin, Zhi-Guo Zhang, L. Gao, S. Chen, L. Zhong, L.i Xue, Ch. Yang and Y. Li.* // J. Am. Chem. Soc. 2016, V. 138. P. 4657.
18. *Wenchao Zhao, Sunsun Li, Shaoqing Zhang, Xiaoyu Liu, and Jianhui Hou* // Adv. Mater. 2017. V. 29. P. 1604059.
19. *Tachiya M., Seki K.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 8. P. 085201.

УДК 541.141.5+547.856.1+547.891.2+544.526.1

ПРОМОТИРОВАННЫЙ ВОДОЙ ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 12-ОКСО-6,12-ДИГИДРОАЗЕПИНО[2,1-*b*]ХИНАЗОЛИНОВ ПРИ КОНКУРЕНТНОМ ОБРАЗОВАНИИ 3Н-АЗЕПИН-2(1Н)-ОНОВ

© 2021 г. А. В. Будруев^а, *, Д. А. Давыдов^а, М. А. Гиричева^а,
А. В. Покровская^а, Г. К. Фукин^б, А. Л. Пронина^а

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23/5,
Нижний Новгород, 603950 Россия

^бИнститут металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: budruev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 06.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

В работе проведена оценка влияния органо-водного растворителя на выходы метилового эфира 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолин-6-карбоновой кислоты и метилового эфира 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты. Установлено, что при низких концентрациях вода конкурирует с этиловым эфиром 2-аминобензойной кислоты в реакции нуклеофильного присоединения, уменьшая выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона и увеличивая выходы 3Н-азепинона. При концентрации воды более 20 мас. % нуклеофильность замещенного анилина увеличивается, способствуя увеличению выходов азепино[2,1-*b*]хиназолинона и уменьшению выходов 3Н-азепинона.

Ключевые слова: 4-хиназолиноны, азепино[2,1-*b*]хиназолиноны, 3Н-азепиноны, арилазиды, нуклеофильность анилинов

DOI: 10.31857/S0023119321040033

Реакционная способность 1,2-дидегидроазепинов **C** [1–10], интермедиатов фотолиза арилазидов, во многом определяет направление и селективность фотохимических реакций ароматических азидов (Схема 1, Path I и II) [11]. Так в нуклеофильных растворителях, таких как вода, эти интермедиаты реагируют с ней с образованием 3Н-азепин-2(1Н)-онов [12–17].

На первый взгляд, при проведении реакции в сухих апротонных растворителях, то есть в отсутствии конкуренции нуклеофилов за электрофильный центр, выходы продуктов присоединения нуклеофильных субстратов к 1,2-дидегидроазепинам будут максимальными. Вероятно поэтому, выходы 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов, полученных при фотолизе арилазидов с 2-аминобензойной кислотой в смеси ТГФ-вода и 1,4-диоксан-вода, были низкие. [13, 17] (Схема 1, Path II).

Однако вода не только конкурирует с замещенными анилинами за реакционный центр, но и увеличивает их нуклеофильность [18–22]. В этом случае увеличение ее концентрации в реакционной смеси может привести не к снижению, а к увеличению селективности присоединения анилинов к 1,2-дидегидроазепинам **C**, то есть к увеличению выходов 2-антранило-3Н-азепинов и, следовательно, азепино[2,1-*b*]хиназолинонов (Схема 1, Path II).

Хотя наш интерес к разработке новых способов получения этих гетероциклов обусловлен хорошо известной фармакологической активностью хиназолинов [23, 24], оценка влияния растворителей и содержания воды в реакционной смеси на выходы продуктов реакций арилазидов актуальна, так как способствует развитию методологии фотохимического синтеза сложных гетероциклических структур из простых реагентов.

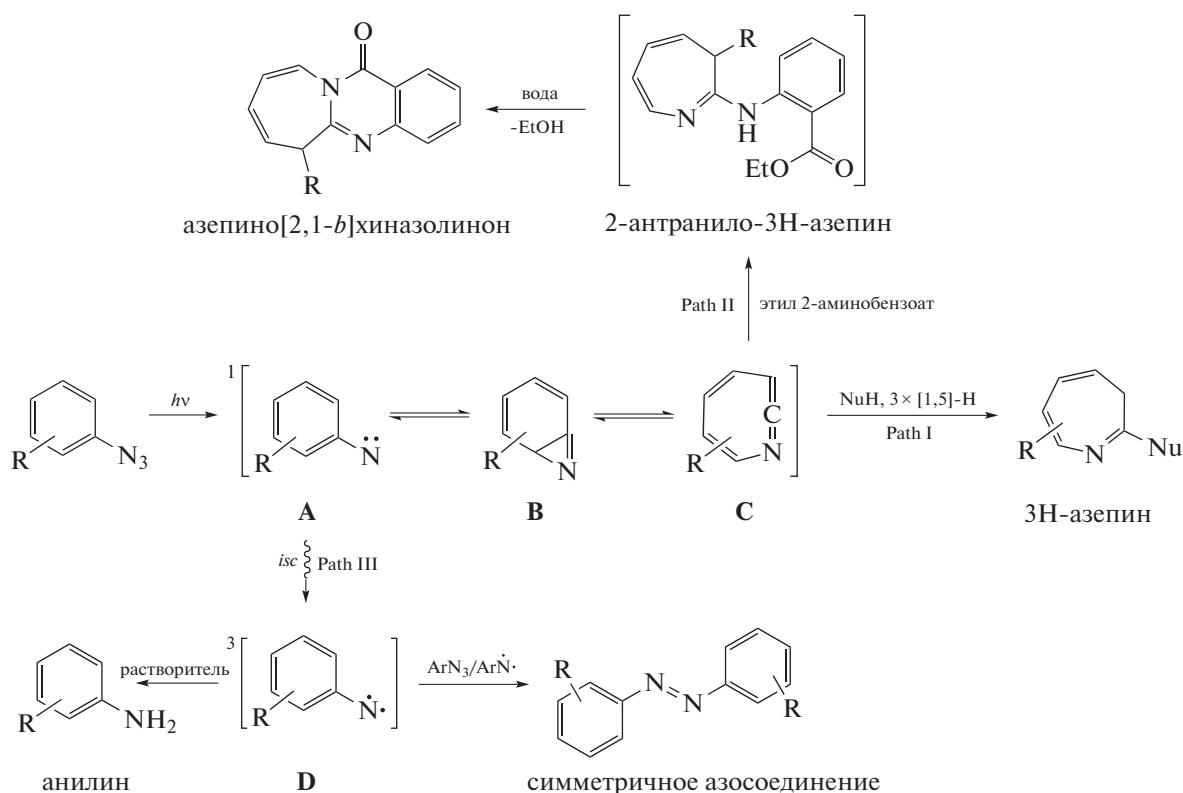
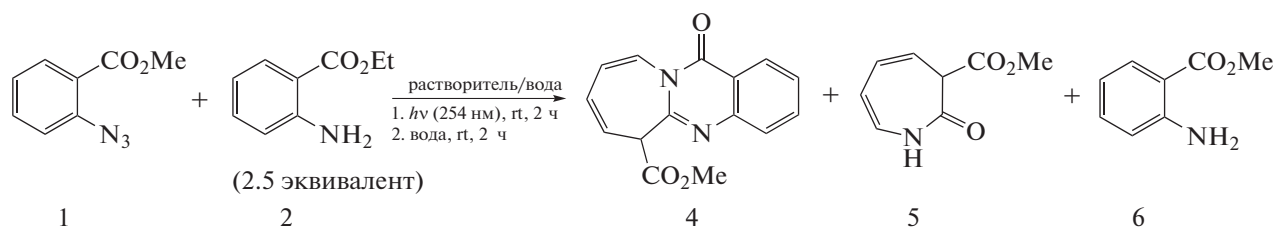


Схема 1. Основные фотохимические реакции ароматических азидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбрали метил 2-азидобензоат **1** и этил 2-аминобензоат **2**, при облу-

чении образующие метил 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолин-6-карбоксилат **4** и метил 3H-азепин-2(1H)-он-3-карбоксилат **5** (Схема 2).



Растворитель = THF, 1,4-диоксан, MeCN, EtOH

Схема 2. Условия фотолиза метилового эфира 2-азидобензойной кислоты с этиловым эфиром 2-аминобензойной кислоты.

Фотолиз проводили в ацетонитриле (марки “О. С. Ч.”, сорт 0), 1,4-диоксане (марки “Х. Ч.”), ТГФ (марки “Х. Ч.”) и этаноле 96%. Все растворители, кроме этанола, сушили и хранили над молекулярными ситами 3 и 4 Å [25].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Varian 400 MR (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 . Масс-спектры записывали на приборе Thermo Electron DSQ II, ионизация ЭУ (70 эВ), прямой ввод. Контроль над степенью

конверсии азидов и накоплением продуктов реакции осуществляли методом ВЭЖХ на приборе Shimadzu LC-20AD.

Синтез 2-азидобензойной кислоты и метилового эфира 2-азидобензойной кислоты **1** проводили по методикам [17, 26].

Методика фотолиза. Метилловый эфир 2-азидобензойной кислоты **1** (10 мг, 56.5 $\mu\text{моль}$) и этиловый эфир 2-аминобензойной кислоты **2** (23.3 мг, 141 $\mu\text{моль}$, 2.5 эквив.) растворяли в 10 мл органи-

водной смеси и при перемешивании 2 ч облучали ртутно-кварцевыми лампами низкого давления ($2 \times \text{БУФ-15}$, 254 нм). Затем к 50 $\mu\text{л}$ фотолитической смеси добавляли 200 $\mu\text{л}$ дист. воды и анализировали на жидкостном хроматографе сразу после смешивания и выдерживания 2 ч.

Метилловый эфир 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолин-6-карбоновой кислоты 4. Навеску 35 мг (0.2 ммоль) азиды **1** и 82 мг (0.5 ммоль, 2.5 эквив.) амина **2** растворяли в 30 мл сухого 1,4-диоксана и при перемешивании облучали в кварцевом сосуде 2 ч. Облученный раствор вливали в 150 мл воды и перемешивали 2 ч. Продукт экстрагировали хлороформом ($4 \times 10 \text{ мл}$), сушили над Na_2SO_4 , сорбировали на 400 мг силикагеля, вносили на колонку с силикагелем, уравновешенную гексаном, и элюировали смесью гексан-этилацетат (8 : 1 v/v). Спектральные данные см. в [17].

Метилловый эфир 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты 5. Навеску 35 мг (0.2 ммоль) азиды **1** растворяли в 10 мл 1,4-диоксана, добавляли 20 мл воды и при перемешивании облучали 1 ч в кварцевом сосуде. Растворитель удалили, смесь продуктов сорбировали на 400 мг силикагеля, вносили на колонку с силикагелем, уравновешенную гексаном, и элюировали смесью гексан-этилацетат (8 : 1 v/v) и затем гексан-этилацетат (5 : 1 v/v). Выход 23 мг (70%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 110°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 8.81 (с, 1H $\text{C}^{\text{sp}^2}\text{H}$, азепин), 6.32–6.15 (м, 2H $\text{C}^{\text{sp}^2}\text{H}$, азепин), 5.99–5.82 (м, 2H $\text{C}^{\text{sp}^2}\text{H}$, азепин), 3.83 (с, 3H, OMe), 3.51 (д.д, 1H, $J = 5.8$, 1.8 $\text{C}^{\text{sp}^3}\text{H}$, азепин). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 169.0 (O=C=O), 164.7 (N=C=O), 126.8, 125.7, 121.1, 114.8 ($\text{C}^{\text{sp}^2}\text{H}$, азепин), 52.9 ($\text{C}^{\text{sp}^3}\text{H}$, азепин), 52.8 (OMe), согласуется с [15]. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 167 $[\text{M}]^+$ (22), 135 $[\text{M}-\text{MeOH}]^+$ (14), 108 $[\text{M}-\text{MeOC(O)}]^+$ (100), 80 (54), 79 (11), 53 (20), 52 (13).

Рентгеноструктурное исследование метилового эфира 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты 5 проводили на дифрактометре Bruker Smart Apex (ω -сканирование, излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 150 \text{ K}$). Кристаллы ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$, молекулярная масса 167.16) моноклинные, пространственная группа $P 2_1/n$, a 4.7284(2) $\text{ \AA}$, b 25.5864(8) $\text{ \AA}$, c 6.9369(3) $\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104.640(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$, V 812.00(6) $\text{ \AA}^3$, Z 4, d_{calc} 1.367 г см^{-3} , μ 0.106 мм^{-1} , $F(000)$ 352.0, $2.80^\circ < \Theta < 27.99^\circ$; получены при перекристаллизации из гексан–этилацетат (8 : 1, v/v) при температуре 12°C.

Интенсивности 14635 отражений (2376 независимых отражений, R_{int} 0.0278) измерены на дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 0.71073 $\text{ \AA}$, температура 100 K). Учет поглощения проводили на программе SADABS

Таблица 1. Выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** от содержания воды в органо-водной смеси

Вода, мас, %	Выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она 5 , %		
	ацетонитрил	ТГФ	1,4-диоксан
0.0	0	0	0
0.1	—	—	32
1.0	38	45	47
10.0	55	60	60
16.0	58	67	69
20.0	61	69	74
30.0	64	73	74
40.0	65	73	69
50.0	67	73	68
72.0	68	71	68

[27]. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по F_{hkl}^2 с анизотропией тепловых параметров для всех неводородных атомов. Атомы водорода были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели “наездника”. Финальные факторы расхожимости: R_1 0.0501 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1488 (уточнены по F_{hkl}^2 для всех независимых отражений), $S(F^2)$ 1.014, $\rho_{\text{max/min}}$ 0.277/–0.186 $\text{ е \AA}^{-3}$. Все вычисления произведены на пакете программного обеспечения SHELXTL [28]. Молекулярная структура соединения **5** построена в программе ORTEP-3 [29]. Полный набор рентгеноструктурных данных для метилового эфира 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты **5** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1953880).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структуру метилового эфира 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты **5** определили методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1) и подтвердили методами масс- и ЯМР спектроскопии, структура азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** была определена ранее [17].

Согласно полученным данным (рис. 2–5, кривая 1) фотолиз смеси азиды **1** и этилового эфира 2-аминобензойной кислоты **2** в сухих растворителях приводил к образованию азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** с выходами 8%. И хотя при облучении в ТГФ и в 1,4-диоксане, содержащих 1 мас. % воды, выходы продукта уменьшались до 2 и 5% соответственно, в целом, выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** росли с увеличением концентрации воды в фотолитической смеси.

Невысокие выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** в этих условиях могли быть обусловлены

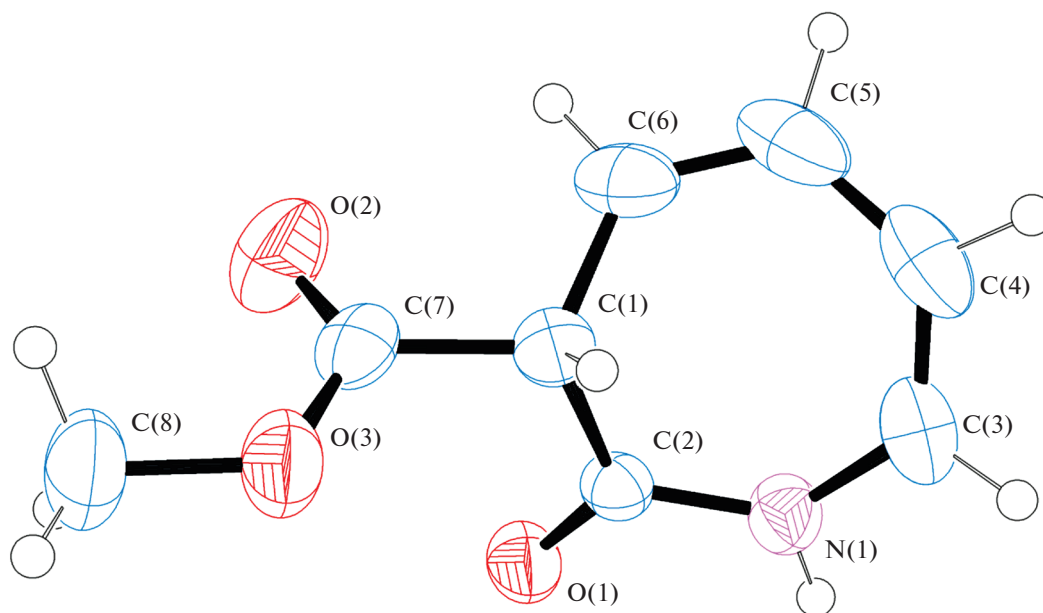


Рис. 1. Молекулярное строение соединения **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

низкой скоростью внутримолекулярной конденсации 2-антранило-3Н-азепинов (Схема 1, Path II). Как было установлено ранее [17], добавка воды к облученному раствору ускоряла внутримолекулярную конденсацию 2-антранило-3Н-азепинов до азепино[2,1-*b*]хиназолинов **4**. Поэтому после облучения в растворы добавляли воду в 4-х кратном избытке к объему реакционной смеси. Растворы выдерживали 2 ч при комнатной температуре и повторно определяли содержание гетероцикла **4**.

Повторный анализ показал, что выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** увеличивались во всех случаях, кроме этанола. Причем увеличение выходов было тем существенней, чем меньше воды было в исходной фотолитической смеси (рис. 2–4, кривая 2). Максимальных выходов азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** достигал при проведении фотолитиза в сухом ТГФ (46%). В 1,4-диоксане и ацетонитриле выходы гетероцикла составили 45 и 32% соответственно. В образцах с близким к предельному для растворимости реагентов содержанием воды выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** составили 28, 32, 37 и 36% в ТГФ, 1,4-диоксане, ацетонитриле и этаноле соответственно.

В смесях этанол–вода добавка воды не приводила к изменению выходов азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (рис. 5, кривая 2), что, по-видимому, связано с конкурентным присоединением этанола к 1,2-дидегидроазепину **С** и уменьшением эффективности образования 2-антранило-3Н-азепина.

Одновременно с содержанием азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** в фотолитических смесях опре-

деляли выходы метилового эфира 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты **5** (Схема 2), продукта присоединения воды к интермедиату **С**. Как и предполагалось, в сухих апротонных растворителях 3Н-азепин-2(1Н)-он **5** не образовывался. Зависимость его выходов от концентрации воды в реакционных смесях имела экстремальный характер (рис. 2–4, кривая 3). В ТГФ и 1,4-диоксане, содержащих 10 масс.% воды, выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** достигали 38 и 17% соответственно, а в ацетонитриле с 20 масс.% воды его выходы составили 10%. При увеличении концентрации воды в растворах выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** уменьшались, и в образцах с предельным для растворимости реагентов количеством воды они составили 8, 4 и 4% для ТГФ, 1,4-диоксана и ацетонитрила соответственно. Выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** в смесях этанол–вода были низкими и не превышали 5% (рис. 5, кривая 3).

Добавка воды в облученные растворы не приводила к изменению выходов соединения **5**.

Увеличение выходов 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** в ряду ацетонитрил, 1,4-диоксан, ТГФ, по-видимому, связано с уменьшением скорости конверсии интермедиата **С** в триплетный нитрен (через бензацирин **В** и синглетный нитрен **А**, Схема 1, Path II) [8]. В этом случае уменьшение доли органического растворителя в реакционной смеси должно приводить к уменьшению концентрации интермедиата **С** и, следовательно, к уменьшению выходов гетероциклов **4** и **5**.

Таким образом, по-видимому, на выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** в органо-водных смесях

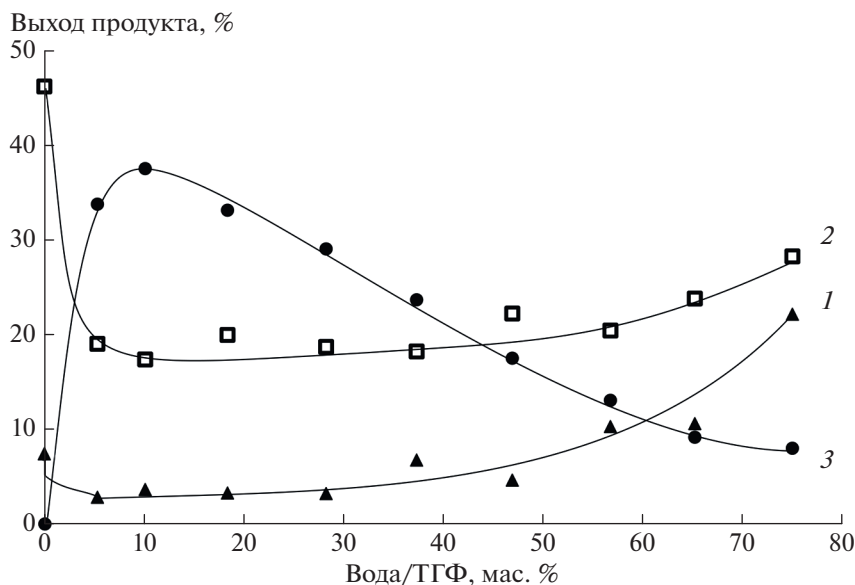


Рис. 2. Зависимость выходов азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (1) и 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** (3) от содержания воды в фотолизной смеси и выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (2) после добавки воды к облученному раствору.

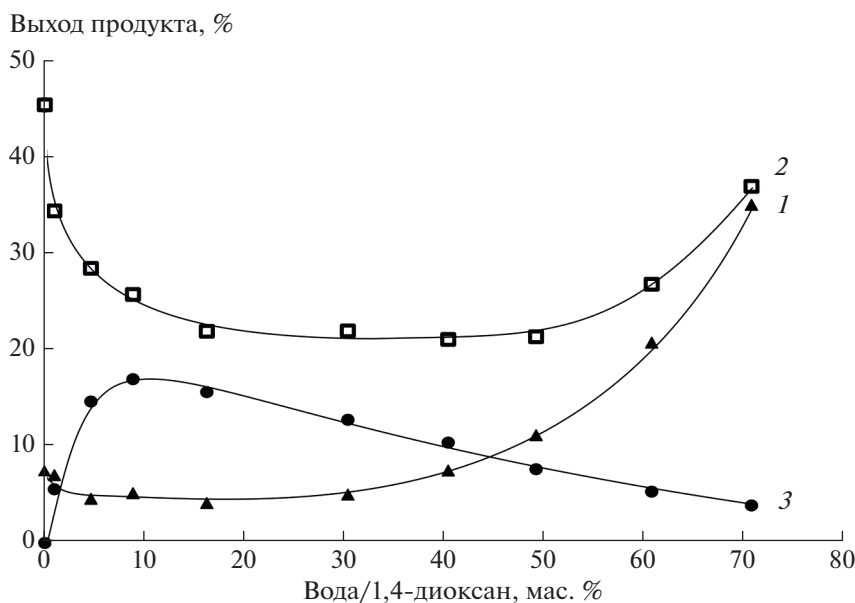


Рис. 3. Зависимость выходов азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (1) и 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** (3) от содержания воды в фотолизной смеси и выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (2) после добавки воды к облученному раствору.

влияло, с одной стороны, содержание воды в реакционной смеси, а с другой стороны — увеличение нуклеофильности анилина **2** в смесях с высоким содержанием воды.

Для проверки этих предположений были определены выходы метилового эфира 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты **5**, образу-

ющегося при фотолизе азиды **1**, в серии органических смесей без добавления этилового эфира 2-аминобензойной кислоты **2**.

Хроматографический анализ облученных растворов показал (табл. 1), что уже незначительное содержание воды в реакционной смеси приводило к образованию 3Н-азепин-2(1Н)-она **5**. Так в

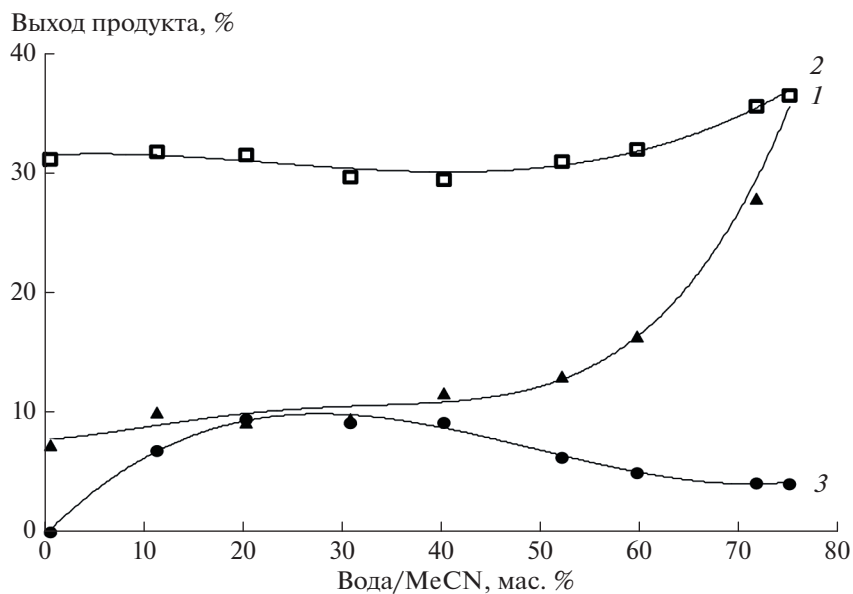


Рис. 4. Зависимость выходов азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (1) и 3Н-азепин-2(1H)-она **5** (3) от содержания воды в фотолитической смеси и выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (2) после добавки воды к облученному раствору.

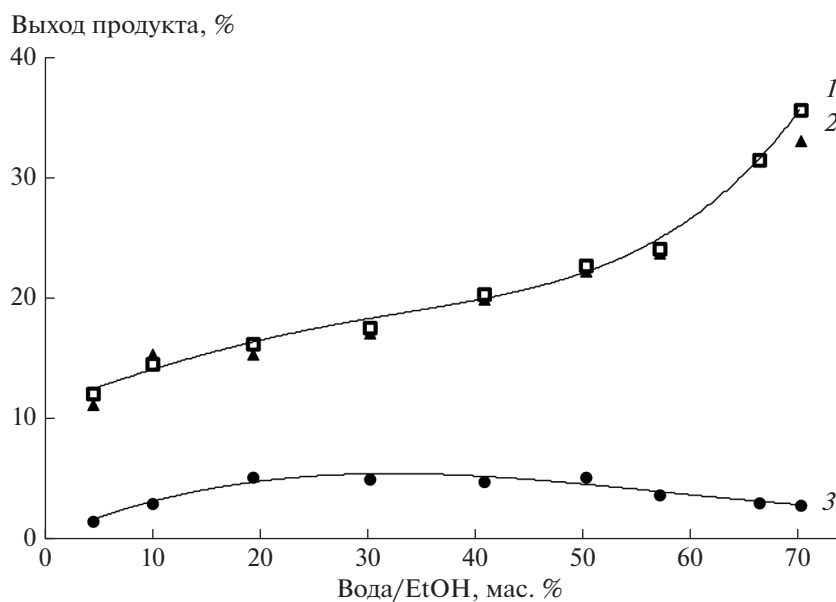


Рис. 5. Зависимость выходов азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (1) и 3Н-азепин-2(1H)-она **5** (3) от содержания воды в фотолитической смеси и выходы азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4** (2) после добавки воды к облученному раствору.

1,4-диоксане, содержащем 0.1 мас. % воды, выходы гетероцикла **5** составили 32%, а при фотолизе в смеси с 20 мас. % воды достигли 74%. Выходы 3Н-азепин-2(1H)-она **5** в органо-водных смесях, содержащих около 70 масс.% воды, снижались до 68%.

В качестве побочных продуктов фотолиза арилазида **1** в органо-водной смеси обнаружены: ме-

тиловый эфир 2-аминобензойной кислоты **6** — продукт реакций триплетных нитренов (Схема 1, Path II), и азепино[2,1-*b*]хиназолинон **4** — продукт реакции амина **6** с интермедиатом С. Их выходы увеличивались с ростом концентрации воды, но не превышали 4 и 2% соответственно.

Таким образом, при фотолизе азида **1** с амином **2** в смесях, содержащих более 20% воды, на вы-

ходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **5** существенное влияние оказывал не столько избыток воды, сколько наличие в реакционной смеси замещенных анилинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при фотолизе метилового эфира 2-азидобензойной кислоты вода промотирует как стадию нуклеофильного присоединения эфира 2-аминобензойной кислоты к образуемому 1,2-дидегидроазепину **С**, так и стадию замыкания пиримидинового кольца азепино[2,1-*b*]хиназолинона **4**. В низких концентрациях вода конкурирует с амином в реакции нуклеофильного присоединения, увеличивая выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **5**. Однако при высоких концентрациях воды нуклеофильность сложного эфира 2-аминобензойной кислоты **2** возрастает, увеличивая выход азепино [2,1-*b*]хиназолинона **4**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doering W.v.E., Odum R. // Tetrahedron. 1966. V. 22. № 1. P. 81.
2. Sundberg R.J., Suter S.R., Brenner M. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 2. P. 513.
3. Schrock A.K., Schuster G.B. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 18. P. 5228.
4. Shields C.J., Chrisope D.R., Schuster G.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 15. P. 4723.
5. Scriven E. Current Aspects of the Solution Chemistry of Arylnitrenes // Reactive Intermediates Springer, 1982. С. 1-54.
6. Scriven E.F., Turnbull K. // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 2. P. 297.
7. Li Y.Z., Kirby J.P., George M.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 24. P. 8092.
8. Gritsan N., Platz M.S. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 9. P. 3844.
9. Azides and nitrenes: reactivity and utility / Scriven E.: Elsevier, 2012.
10. Inui H., Sawada K., Oishi S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 28. P. 10246.
11. Xue J., Luk H.L., Eswaran S. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 22. P. 5325.
12. Purvis R., Smalley R.K., Suschitzky H. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1984. P. 249.
13. Lamara K., Smalley R.K. // Tetrahedron. 1991. V. 47. № 12-13. P. 2277.
14. Budruev A.V., Karyakina L.N., Oleinik A.V. // High Energ. Chem. 2004. V. 38. № 1. P. 20.
15. Bou-Hamdan F.R., Lévesque F., O'Brien A.G. et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2011. V. 7. № 1. P. 1124.
16. Sinjagina D.Y., Budruev A.V. // High Energ. Chem. 2013. V. 47. № 4. P. 162.
17. Budruev A.V., Dzhons D.Y., Faerman V.I. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. V. 52. № 9. P. 694.
18. Brotzel F., Chu Y.C., Mayr H. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. № 10. P. 3679.
19. De K., Legros J., Crousse B. et al. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. № 16. P. 6260.
20. Phippen C.B., Beattie J.K., McErlean C.S. // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 43. P. 8234.
21. Rulev A.Y. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 3. P. 197.
22. Fedotova A., Kondrashov E., Legros J. et al. // C. R. Chim. 2018. V. 21. № 7. P. 639.
23. Nepali K., Bande M.S., Sapra S. et al. // Med. Chem. Res. 2012. V. 21. № 7. P. 1271.
24. Rayees S., Satti N.K., Mehra R. et al. // Med. Chem. Res. 2014. V. 23. № 9. P. 4269.
25. Williams D.B.G., Lawton M. // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 24. P. 8351.
26. Budruev A.V., Karyakina L.N., Oleinik A.V. // High En. Chem. 2003. V. 37. № 1. P. 29.
27. Sheldrick G. // SADABS, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, v. 2014/2; Bruker AXS: Madison, WI.
28. Sheldrick G. // Inc., Madison (WI, USA). 2000. V. 10.
29. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. 2012. V. 45. № 4. P. 849.

УДК 542.87+543.422.3-74

СТОЙКОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГРАФЕНОМ К ФОТООКИСЛЕНИЮ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. В. Н. Василец^{а, *}, Ю. М. Шульга^б, Е. Н. Кабачков^б, А. В. Мележик^с, А. Г. Ткачёв^с

^аФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, просп. Академика Семенова, 1/10, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^сФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет, ул. Ленинградская 1, Тамбов, 392000 Россия

*E-mail: vvasilets@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.02.2021 г.

После доработки 07.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Процесс фотоокисления композитов политетрафторэтилена с графеном под действием монохроматического вакуумного ультрафиолетового излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в присутствии воздуха исследовали методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и контактного угла смачивания. Показано, что введение малых добавок графена (1–10 мас. %) в матрицу политетрафторэтилена приводит к значительному снижению скорости процесса фотодеструкции и, как следствие, к повышению эксплуатационных характеристик полимера в условиях фотоокисления.

Ключевые слова: малослойные графеновые нанопластины, политетрафторэтилен, вакуумное ультрафиолетовое излучение, ИК-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, контактный угол смачивания

DOI: 10.31857/S0023119321040148

ВВЕДЕНИЕ

Получение и исследование полимерных композитов с малослойными графеновыми нанопластинами (МГНП) привлекает в последнее время большой интерес исследователей в связи с возможностью создания новых материалов с уникальными свойствами [1–3]. Установлено, что даже небольшие добавки графена (<10 мас. %) в полимерную матрицу могут значительно изменять механические, тепловые и электрические свойства традиционных полимеров таких как, полипропилен, полиакриловая кислота, политетрафторэтилен и др. [4–8]. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) характеризуется целым рядом уникальных физико-химических свойств, а именно, – высокой термостойкостью, уникальной химической стойкостью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, малой смачиваемостью, низкой адгезией и высокой электрической прочностью [9]. Вместе с тем ПТФЭ имеет достаточно низкую радиационную стойкость и меньшую стойкость к фотоокислению по сравнению с такими полимерами как полистирол и полиэтилен [10]. В последние годы появилось несколько публикаций, в которых показано, что

добавки графен-содержащих материалов могут значительно повысить стойкость к фотоокислению таких полимеров, как полипропилен [11], полианилин [12], нейлон 6 [13]. В частности, скорость фотоокисления на воздухе ультрафиолетовой лампой с длиной волны 365 нм падает почти в 5 раз при добавлении 2 мас. % графена в полипропиленовую матрицу [11], а весовые потери нитей из нейлона 6, уменьшаются с 85% для чистого полимера до 50% для полимера, содержащего 4 мас. % графена, при фотоокислении на воздухе светом с длиной волны 365 нм [13]. В работе [11] кроме анализа содержания кислорода в поверхностном слое композитов полипропилена с графеном было проанализировано влияние добавок графена на вязкость, связанную с молекулярным весом полимера и механическими характеристиками (модуль Юнга, предел прочности, напряжение на разрыв) при фотоокислении композитов ПП светом ртутной лампы с длиной 365 нм в воздухе. Было показано, что добавка 2 мас. % графена в полипропиленовую матрицу в несколько раз уменьшает нежелательные эффекты фотодеструкции и повышает механические характеристики, наблюдающиеся

при фотоокислении такого полимерного композита.

ПТФЭ, кроме других применений, благодаря своей высокой термостойкости и уникальной среди полимеров электрической прочности, широко используется в космическом материаловедении, где большое значение имеет стойкость к вакуумному ультрафиолетовому излучению. Ранее [8] нами было показано, что малые добавки МГНП (2–6 мас. %) в композите ПТФЭ/МГНП приводят к увеличению термостойкости полимера, что проявляется в увеличении температуры плавления, энтальпии плавления, а также степени кристалличности. Такое изменение теплофизических характеристик композита было связано с тем фактом, что нанопластины оксида графена в небольшом количестве, обладая высоким отношением поверхности к объему, служат дополнительными центрами кристаллизации полимера, что и приводит в конечном итоге к увеличению степени кристалличности композита по сравнению с чистым ПТФЭ.

В данной работе методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и контактного угла смачивания исследована стойкость композитов ПТФЭ/МГНП к деструкции под действием монохроматического вакуумного ультрафиолетового излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в присутствии воздуха в зависимости от концентрации МГНП в ПТФЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленок из ПТФЭ использовали водную фторопластовую суспензию марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащую 60 мас. % фторопласта-4, и стабилизатор ОП-7. Малослойные графеновые нанопластины были изготовлены в ООО НаноТехЦентр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание МГНП в пасте 15–16 мас. %. Методы получения МГНП описаны в публикациях [14–16]. Пленки ПТФЭ, содержащие МГНП, получали путем добавления соответствующего объема пасты МГНП в суспензию Ф-4Д с последующим перемешиванием. Далее смесь наносили ровным слоем на стеклянную пластину, сушили и затем отжигали при температуре 370°C в течение 60 мин. Полученные таким образом пленки имели толщину 20 мкм и содержали 0, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. % МГНП.

Облучение пленок ПТФЭ/МГНП производили при остаточном давлении воздуха 2.5 Торр светом резонансной криптоновой лампы КсР-2А, излучающей монохроматическое излучение с длиной волны 123.6 нм на расстоянии 3 см от окошка лампы. В таких условиях 50% ВУФ-излучения погло-

щается кислородом воздуха с образованием атомов О, а остальные 50% попадает на поверхность пленки, что приводит к образованию на ее поверхности фторалкильных радикалов [17]. Таким образом, процесс фотоокисления полимера идет в результате взаимодействия молекул О₂ и атомов О с фторалкильными радикалами на поверхности. Интенсивность лампы в линии с максимумом при 123.6 нм контролировали “солнечно-слепым” фотодиодом ФД-34 (ГОИ, Санкт-Петербург). Она составляла 8×10^{14} квант/(см² с) или 1.3 мВт/см².

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок в диапазоне от 675 до 4000 см⁻¹ были получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 (Перкин-Эльмер, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения UATR на основе кристалла Ge.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра Specs RHOIBOS 150 MCD (Германия). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое излучение рентгеновской трубки с магнети-вым анодом (Mg K α -излучение 1253.6 эВ). Остаточное давление в рабочей камере спектрометра не превышало 3×10^{-9} мбар. Мощность источника рентгеновского излучения составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.1 эВ.

Контактный угол смачивания для воды измеряли на приборе KSV CAM 101 (KSV Instruments, Финляндия). Значение контактного угла смачивания для каждого образца получали усреднением по 5 каплям, каждая из которых имела объем менее 1 микролитра, для предотвращения влияния гравитации на форму капли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны в литературе [18]. Самые сильные полосы обусловлены симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей С–F. Эти полосы поглощения полимера, с максимумами при 1206 и 1151 см⁻¹ отвечают симметричным и антисимметричным колебаниям связи С–F соответственно. На рис. 1 представлены ИК-спектры НПВО исходного ПТФЭ и композитов ПТФЭ/МГНП с содержанием МГНП 0, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. %. Введение МГНП приводит к уширению полос, которые обусловлены колебаниями С–F, фон становится наклонным, а пропускание резко уменьшается особенно при увеличении концентрации МГНП >4 мас. %. Увеличение наклона и значительное

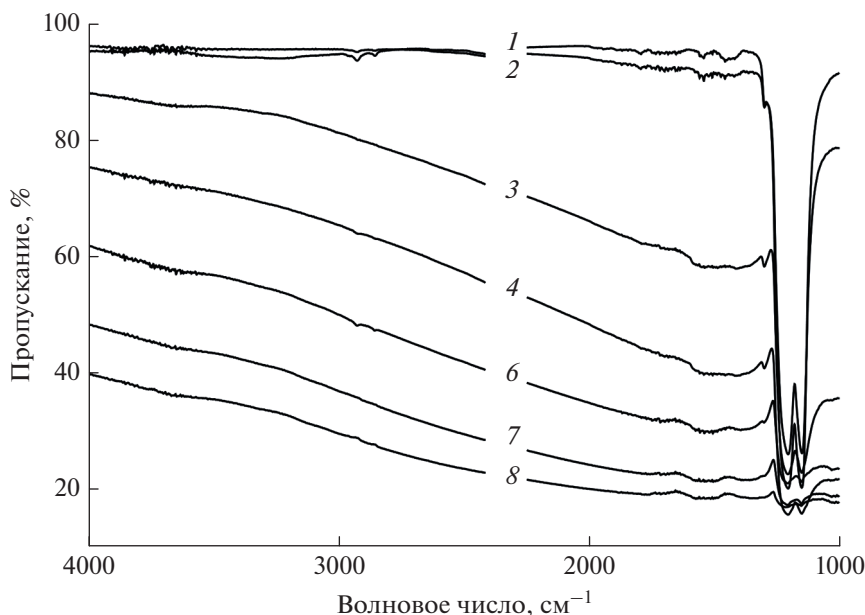


Рис. 1. ИК-спектры НПВО чистого ПТФЭ (1) и композитов ПТФЭ/МГНП с содержанием 2 (2), 4 (3), 6(4), 8(5) мас. % МГНП.

уменьшение пропускания при добавке более 4 мас. % МГНП может быть приписано резкому увеличению проводимости образца, а также связана с тем фактом, что глубина проникновения ИК-излучения в условиях нарушенного полного внутреннего отражения пропорциональна длине волны излучения [18]. Таким образом, при увеличении длины волны излучения происходит рассеивание на большем слое графена, наполняющего ПТФЭ, что, соответственно, приводит к уменьшению пропускания в длинноволновом ИК-диапазоне. Ранее нами было показано, что проводимость композита МГНП/ПТФЭ значительно возрастает при увеличении содержания МГНП [19]. Так, если исходный ПТФЭ является диэлектриком, то при 2 мас. % МГНП проводимость композита составляет 0.00095 См/см, тогда как при 5 мас. % проводимость возрастает уже более, чем в тысячу раз до величины 1.28 См/см.

В процессе фотоокисления чистого ПТФЭ в ИК-спектрах НПВО (рис. 2) появляются пики 1776 и 1881 см^{-1} , приписываемые концевым двойным связям $-\text{CF}=\text{CF}_2$, образующихся при деградации молекулы ПТФЭ, и фторальдегидным группам $-\text{C}(\text{O})\text{F}$, образующимся при фотоокислении поверхностного слоя полимера соответственно [18]. Интенсивности этих пиков растут с увеличением времени ВУФ-облучения в присутствии воздуха.

При добавлении МГНП в ПТФЭ процессы деградации и фотоокисления композиционного полимера существенно замедляется, что проявля-

ется в существенном уменьшении интенсивности пиков 1776 и 1881 см^{-1} , при тех же временах облучения (рис. 3). На рис. 4 представлена зависимость относительной интенсивности пика поглощения с максимумом 1881 см^{-1} , отвечающего окисленным группам $\text{C}(\text{O})\text{F}$ к пику 1206 см^{-1} от концентрации МГНП в полимерном композите. Все образцы были подвергнуты фотоокислению светом 123.6 нм при остаточном давлении воздуха 2.5 Торр в течение 420 мин. Видно, что при концентрации МГНП больше 8 мас. % окисление композита практически прекращается. Отметим, что глубина слоя, анализируемого методом ИК-фурье МН-ПВО с Ge призмой, составляет 0.1–0.5 микронетров. Подтверждение факту замедления фотоокисления было получено также с помощью анализа состава поверхностного слоя полимерного композита методом РФС. Как видно из рис. 5 содержание кислорода, образующегося при фотоокислении в поверхностном слое композита толщиной около 1 нм, измеряемое методом РФС, падает практически в 5 раз при добавлении графеновых нанопластин уже при концентрациях МГНП больше 2 мас. %.

Образование полярных кислородсодержащих групп $\text{C}(\text{O})\text{F}$ при фотоокислении непосредственно на поверхности полимера приводит к увеличению гидрофильности поверхности изначально гидрофобного ПТФЭ и уменьшению контактного угла смачивания. Однако введение графеновой добавки значительно подавляет и этот процесс. Как следует из данных, приведенных на рис. 6,

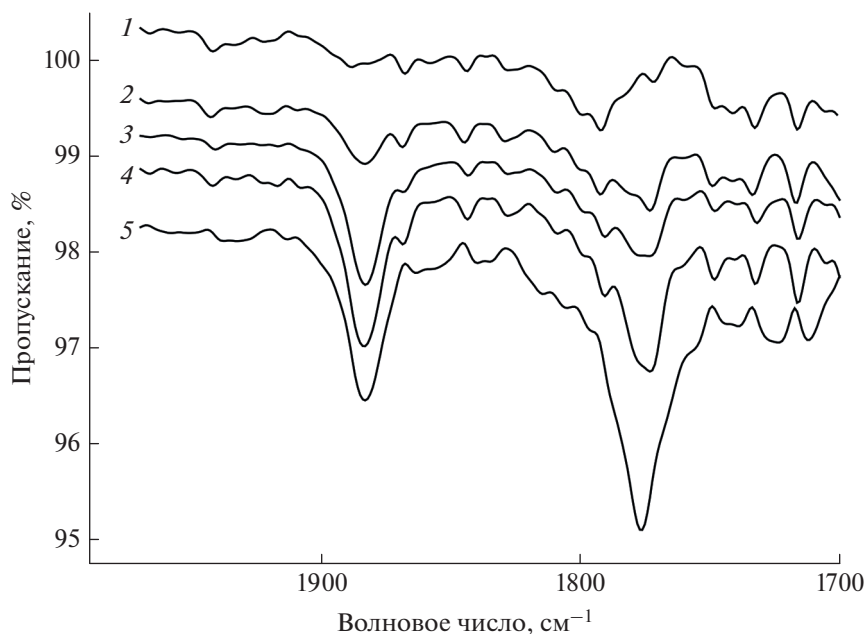


Рис. 2. ИК-спектры НПВО чистого ПТФЭ (1) и ВУФ-облученного в присутствии воздуха (2.5 Тор) в течение 120 (2), 240(3), 360 (4) и 480 (5) мин.

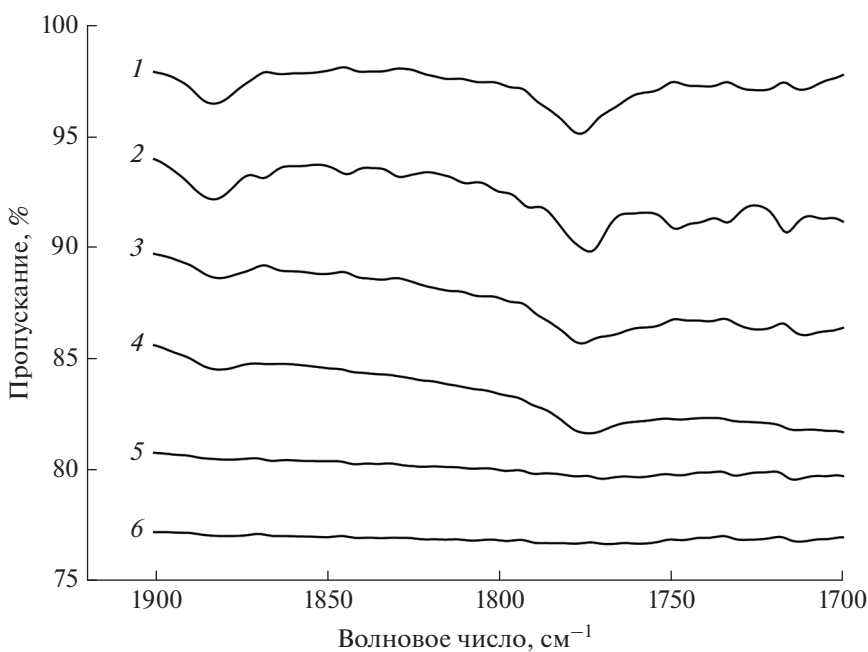


Рис. 3. ИК-спектры НПВО чистого ПТФЭ (1) и композитов ПТФЭ/МГНП, содержащих 2 (2), 4(3), 6(4), 8(5) и 10 (6) мас. % МГНП, ВУФ-облученных в течение 480 мин.

введение МГНП в концентрации 10 мас. % значительно уменьшает эффект гидрофилизации. Если в чистом ПТФЭ угол смачивания при фотоокислении уменьшается на 13° , то при добавлении МГНП в концентрации 10 мас. %, наблюдаемое уменьшение угла смачивания полимерного композита составляет величину всего 1.5° .

Факт увеличения фотостойкости композита ПТФЭ/МГНП можно связать, во-первых, с эффективным бездиссоциативным поглощением ВУФ-излучения непосредственно графеновыми нанопластинами, что приводит к уменьшению общего выхода радикалов, инициирующих фотоокисление. Во-вторых, графеновые нанопласти-



Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности пика поглощения с максимумом 1881 к пику 1206 см⁻¹ от концентрации МГНП в полимерном композите ПТФЭ/МГНП.

ны сами по себе являются ловушкой для радикалов растущей цепи [20, 21], что приводит к ускорению реакций обрыва цепи при фотоокислении и, как следствие, к замедлению фотодеструкции.

ВЫВОДЫ

Таким образом, введение малых добавок МГНП (1–10 мас. %) в матрицу ПТФЭ приводит к значительному снижению скоростей процессов фотодеструкции и фотоокисления а, следовательно, к повышению эксплуатационных характеристик полимера в условиях ВУФ-облучения в присутствии кислорода.

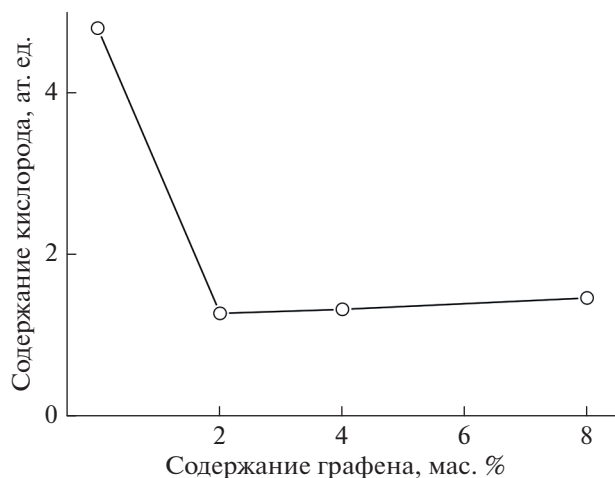


Рис. 5. Зависимость концентрации кислорода в поверхностном слое композита ПТФЭ/МГНП от содержания МГНП (по данным РФС).



Рис. 6. Зависимость уменьшения контактного угла смачивания по воде относительно начального значения, наблюдаемого для чистого ПТФЭ (120°), при ВУФ-облучении композита в течение 420 мин от содержания МГНП в полимерном композите.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана фондом РФФИ (грант № 20-03-00046) и выполнена по теме Государственного Задания (№ государственной регистрации АААА-А18-118112290069-6, АААА-А19-119032690060-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim H., Abdala A.A., MacOsco C.W. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 6515.
2. Li B., Zhong W.H. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 5595.
3. Scaffaro R., Botta L., Maio A., Mistretta M., Mantia F.L. // *Materials (Basel)* 2016. V. 9. P. 351.
4. Gonçalves C., Gonçalves I., Magalhaes F., Pinto A. // *Polymers (Basel)*. 2017. V. 9. P. 269.
5. Botta L., Scaffaro R., Suter F., Mistretta M.C. // *Polymers (Basel)*. 2017. V. 10. P. 18.
6. Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L.T. // *Composites Part A. Appl. Sci. Manuf.* 2007. V. 38. P. 1675.
7. Liu H., Li Y., Dai K., Zheng G., Liu C., Shen C. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 157.
8. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 4. С. 274.
9. Пашин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // *Фторопласты* – Л., “Химия”, 1978. 232 с.
10. Pascale I.V., Herrmann D.B., Miner R. // *J. Mod. Plast.* 1963. V. 41(2). P. 239.
11. Mistretta M.C., Botta L., Vinci A.D., Ceraulo M., La Mantia F.P. // *Polymer Degradation and Stability* 2019. V. 160. P. 35.

12. *Tang X., Tian M., Qua L., Zhu S., Guo X., Han G., Sun K., Hua X., Wang Y., Xu X.* // *Synthetic Metals*. 2015. V. 202. P. 82.
13. *Tian M., Wang Z., Qu L., Wang K., Zhu S., Zhang X., Liu R.* // *International J. Clothing Science and Technology*. 2018. V. 30(6). P. 817.
14. *Melezhyk A.V., Tkachev A.G.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014. V. 5 P. 294.
15. *Melezhyk A.V., Kotov V.A., Tkachev A.G.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 1067.
16. *Melezhyk A.V., Pershin V.F., Memetov N.R., Tkachev A.G.* // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. V. 11. P. 421.
17. *Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А., Мурадян В.Е., Скрылева Е.А., Пархоменко Ю.Н.* // *Химия высоких энергий*. 2012. Т. 46. С. 160.
18. *Krimm S.* // *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer 1960. 303 с
19. *Шульга Ю.М., Мележик А.В., Кабачков Е.Н., Милович Ф.О., Лысков Н.В., Ткачев А.Г., Редкозубов Е.П.* // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 1. С. 1.
20. *Frasca D., Schulze D., Wachtendorf V., Huth C., Schar-tel B.* // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 71. P. 99.
21. *Frasca D., Schulze D., Wachtendorf V., Krafft B., Rybak T., Schar-tel B.* // *Polymers (Basel)*. 2016. V. 8. P. 95.

УДК 514.14

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ НЕСИММЕТРИЧНОЙ БИФОТОХРОМНОЙ СТИРИЛБЕНЗОХИНОЛИНОВОЙ ДИАДЫ С ОКСИМЕТИЛЕНОВОЙ МОСТИКОВОЙ ГРУППОЙ

© 2021 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, Т. Н. Гавришова^а, В. М. Ли^а, С. А. Дозморов^{а, b}, В. И. Козловский^с

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1,
Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

^bФакультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^сФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
в г. Черноголовке, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 13.03.2021 г.

Исследованы фотофизические и фотохимические свойства протонированной формы несимметричной бифотохромной диады **D2**, содержащей в качестве фотохромов производные 3-стирилбензо[*f*]хинолина (**SBQ**). В гидрохлориде диады **D2**·2HCl наблюдается межфотохромный перенос энергии, эффективность которого, по данным флуоресцентной спектроскопии, составляет 92%. Под действием света гидрохлорид **D2**·2HCl подвергается реакции фотоизомеризации **SBQ**-фотохромов. Кроме того, при длительном облучении **D2**·2HCl наблюдаются дополнительные к фотоизомеризации побочные реакции, основными из которых, по данным масс-спектральных исследований, являются разрыв мостиковой эфирной связи CH₂–O между двумя **SBQ** фотохромами и присоединение молекулы этанола к этиленовой группе одного из фотохромов. Эти реакции приводят к деградации диады и препятствуют функционированию ее в качестве фотонного переключателя и молекулярного логического вентиля.

Ключевые слова: диарилэтилен, стирилбензохинолин, фотоизомеризация, флуоресценция, бифотохромная диада, перенос энергии

DOI: 10.31857/S0023119321040045

Ранее нами исследована несимметричная бифотохромная диада **D2**, содержащая два фотохрома — производных 3-стирилбензо[*f*]хинолина (**SBQ**), связанных оксиметиленовой мостиковой группой, схема 1 [1]. Структура диады с продольным сдвигом фотохромов была разработана таким образом, чтобы предотвратить реакцию [2 + 2] фотоциклоприсоединения [2–5], которая является побочной по отношению к реакции фотоизомеризации (ФИ) **SBQ** фотохромов и препятствует использованию диады для моделирования функций фотонных молекулярных логических вентилях (МЛВ). Исследования мультифотохромных систем, способных функционировать в качестве фотонных переключателей и МЛВ, проводятся в последнее время с целью поиска возможной альтернативы современным полупроводниковым средствам обработки информации [6–12].

В результате исследований диады **D2** было установлено [1], что в диаде, действительно, отсутствует реакция межфотохромного [2 + 2] фотоциклоприсоединения, однако наблюдается другая побочная по отношению к ФИ реакция — внутрифотохромной фотоциклизации (ФЦ) одного из фотохромов, которая также препятствует функционированию МЛВ. Поскольку ФЦ происходит с участием бензохинолинового атома азота, было установлено [13], что протонирование этого атома блокирует ФЦ, но сохраняет способность **SBQ** фотохромов к ФИ. В связи с этим мы предположили, что перевод диады **D2** в протонированную форму позволит предотвратить побочную реакцию ФЦ **SBQ2**-фрагмента и устранить этот недостаток диады как фотонного МЛВ.

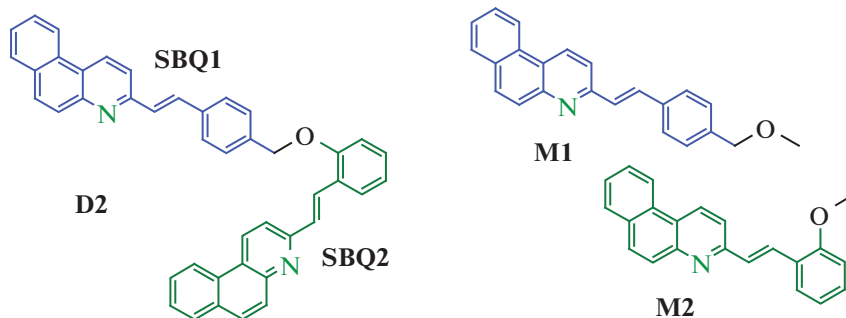


Схема 1. Структура бис-стирилбензохинолиновой диады **D2** и модельных (*E*)-3-(4-метоксиметилстирил)бензо[*f*]хинолина **M1** и (*E*)-3-(2-метоксистирил)бензо[*f*]хинолина **M2**.

Для проверки этого предположения, в настоящей работе исследованы свойства гидрохлорида 3-(*E*)-2-{4-((*E*)-2-бензо[*f*]хинолин-3-ил-винил)феноксиметил}-фенил}-винил)-бензо[*f*]хинолина – бифотохромной диады **D2**, схема 1. Модельными фотохромами для структурных блоков диады SBQ1·HCl и SBQ2·HCl являются гидрохлориды 3-(4-метоксиметилстирил)бензо[*f*]хинолина **M1** и 3-(2-метоксистирил)бензо[*f*]хинолина **M2** соответственно. Здесь и далее SBQ1 обозначает SBQ фотохром с заместителем в положении 4 стирильного фрагмента, а SBQ2 – с заместителем в положении 2 стирильного фрагмента, схема 1.

Исследования показали, что в гидрохлориде диады **D2**·2HCl наблюдаются межфотохромный перенос энергии (ПЭ) и реакция ФИ фотохромов, а при длительном облучении – дополнительные побочные реакции, приводящие к постепенной деградации диады. По данным масс-спектрального анализа, это реакция разрыва мостиковой эфирной связи CH₂–O между двумя SBQ фотохромами, приводящая к разрушению супрамолекулярной структуры диады, а также реакция присоединения молекулы этанола к этиленовой группе одного из фотохромов, обуславливающая разрушение сопряженной π-системы фотохрома и потерю способности к ФИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы модельных стирилбензохинолинов [13] и диады **D2** описаны ранее [1]. Протонированные формы получали путем добавления к 2 мл 2×10^{-5} М раствора субстрата 0.01 мл 12 М раствора соляной кислоты.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400, спектры флуоресценции сняты на спектрофлуориметре фирмы PerkinElmer LS-55 в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН.

Для регистрации масс-спектров использовался масс-спектрометр Orbitrap, Exactive (Ther-

mofisher Scientific Bremen, Германия). Метод ионизации – электроспрей, использовался оригинальный самодельный ионный источник, который описан в [13, 14]. Точность определения *m/z* пиков в масс-спектре составляла не хуже 0.004 Да.

Все исследования выполнены при красном свете при комнатной температуре в воздушно-насыщенных растворах в этаноле с добавлением соляной кислоты в кварцевых кюветах с длиной оптического пути $l = 1$ см. Квантовые выходы флуоресценции измеряли, используя в качестве эталона разбавленный спиртовой раствор антрацена, квантовый выход флуоресценции которого составляет 0.3 [15], точность измерения 15%.

В качестве источника УФ света использовали светодиод LED-408 ($\lambda_{\max} = 408$ нм, FWHM = 15 нм) с интенсивностью действующего света $(0.9\text{--}2.6) \times 10^{-10}$ Эйнштейн см⁻² с⁻¹ (измерена ферриоксидным актинометром). Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидрохлорид диады **D2**·2HCl имеет интенсивную длинноволновую полосу поглощения (ДВП) с максимумом 412 нм и молярным показателем поглощения (МПП) 6.66×10^4 М⁻¹ см⁻¹ и менее интенсивную коротковолновую полосу с максимумом 312 нм (МПП 5.76×10^4 М⁻¹ см⁻¹), рис. 1, спектр 3. Отличие экспериментального спектра диады (рис. 1, спектр 3) от модельного спектра (рис. 1, спектр 4), полученного как сумма спектров гидрохлоридов модельных SBQ (рис. 1, спектры 1 и 2), свидетельствует о некотором взаимодействии двух фотохромных фрагментов диады в S₀ состоянии.

Из сравнения спектров модельных соединений (рис. 1, спектры 1 и 2) следует, что в коротковолновой области до 310 нм оба фотохромных фрагмента диады имеют равное поглощение. В средней области 310–410 нм преобладает поглощение SBQ1, а на спаде ДВП диады в области свы-

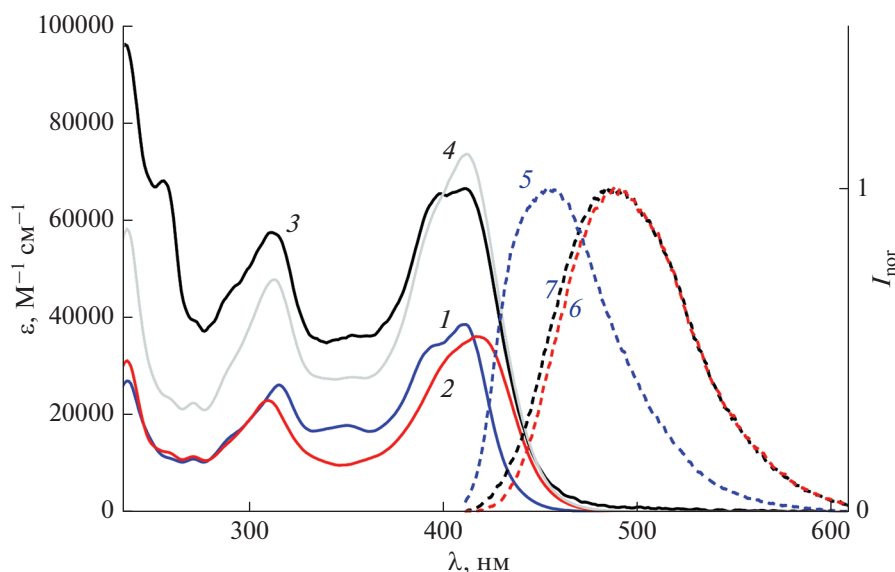


Рис. 1. Спектры поглощения (левая ось) гидрохлоридов: модельных фотохромов (1) $E\text{-M1}\cdot\text{HCl}$ и (2) $E\text{-M2}\cdot\text{HCl}$, EE изомера диады $\text{D2}\cdot 2\text{HCl}$ (3) экспериментальный и (4) рассчитанный как сумма спектров модельных соединений; нормированные по спектру диады спектры люминесценции (правая ось, возбуждение 403 нм): (5) $E\text{-M1}\cdot\text{HCl}$, (6) $E\text{-M2}\cdot\text{HCl}$, (7) $EE\text{-D2}\cdot 2\text{HCl}$.

ше 415 нм преобладает поглощение SBQ2, который имеет батохромно сдвинутый спектр.

Гидрохлориды модельных SBQ проявляют слабую флуоресценцию с максимумами и квантовыми выходами (Φ_f) 456 нм и 0.036 для $\text{M1}\cdot\text{HCl}$, 491 нм и 0.020 для $\text{M2}\cdot\text{HCl}$ [13]. Максимум полосы излучения и квантовый выход флуоресценции гидрохлорида диады $\text{D2}\cdot 2\text{HCl}$ составляют 490 нм и 0.025. Из соотношения спектров поглощения и излучения двух модельных гидрохлоридов следует вывод, что в гидрохлориде диады, как и в нейтральной форме [1], возможен синглет-синглетный ПЭ от $\text{SBQ1}\cdot\text{HCl}$ к $\text{SBQ2}\cdot\text{HCl}$. Действительно, спектр флуоресценции $\text{D2}\cdot 2\text{HCl}$ (рис. 1, спектр 7), практически, совпадает со спектром флуоресценции $\text{M2}\cdot\text{HCl}$ (рис. 1, спектр 6), а различие в коротковолновой части спектра (на приподнятом спаде полосы диады), как и в случае нейтральной диады, можно отнести к остаточному излучению $\text{M1}\cdot\text{HCl}$ (см. ниже).

Спектры поглощения и флуоресценции модельных соединений были использованы для оценки эффективности ПЭ в диаде. Согласно теории Фёрстера [16], константа скорости диполь-дипольного индуктивно-резонансного ПЭ (FRET) определяется уравнением

$$k_{\text{ET}} = (1/\tau_D)(R_0/R)^6,$$

где τ_D — время жизни донора в отсутствии акцептора, R — расстояние между донором и акцептором, R_0 — радиус Фёрстера, расстояние, на котором донор тушится на 50%. Радиус Фёрстера определяется как

$$R_0^6 = 9000(\ln 10)\Phi_D\kappa^2 J/128\pi^5 N_A n^4,$$

где Φ_D — квантовый выход флуоресценции донора в отсутствии акцептора, κ — ориентационный фактор, N_A — число Авогадро, n — показатель преломления среды, J — интеграл перекрытия спектров, который, в свою очередь, определяется как

$$J = \int I_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda,$$

где $I_D(\lambda)$ — нормированный спектр флуоресценции донора ($\int I_D(l)dl = 1$), $\epsilon_A(\lambda)$ — МПП акцептора ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), λ — длина волны (нм).

Рассчитанные интегралы перекрытия для разных донорно-акцепторных пар, а также оценочные значения радиусов Фёрстера, которые рассчитаны с использованием среднеквадратичной величины $\kappa^2 = 2/3$ [16], приведены в табл. 1.

Из этих данных видно, что в гидрохлориде EE изомера диады, содержащем оба SBQ хромофора в *транс*-конфигурации, преобладающим является процесс ПЭ в направлении $E\text{-SBQ1}\cdot\text{HCl} \rightarrow E\text{-SBQ2}\cdot\text{HCl}$, поскольку значения J и R_0 для этой модельной пары (таб. 1, пример 1) существенно больше аналогичных параметров для обратного переноса в направлении $E\text{-SBQ2}\cdot\text{HCl} \rightarrow E\text{-SBQ1}\cdot\text{HCl}$ (пример 2). Для изомеров диады, в которых один из SBQ хромофоров находится в *цис*-конфигурации, параметры ПЭ в направлении $E\text{-SBQ1}\cdot\text{HCl} \rightarrow Z\text{-SBQ2}\cdot\text{HCl}$ в EZ изомере (пример 3) больше, чем для ПЭ в направлении $E\text{-SBQ2}\cdot\text{HCl} \rightarrow Z\text{-SBQ1}\cdot\text{HCl}$ в ZE изомере (при-

Таблица 1. Интегралы перекрывания спектров (J) и радиусы Фёрстера (R_0) для разных донорно-акцепторных пар гидрохлоридов модельных SBQ фотохромов

	Донор	Акцептор	$J/10^{13}$ $M^{-1} cm^{-1} nm^4$	R_0/nm
1	<i>E</i> -M1·HCl	<i>E</i> -M2·HCl	25.1	2.31
2	<i>E</i> -M2·HCl	<i>E</i> -M1·HCl	1.4	1.29
3	<i>E</i> -M1·HCl	<i>Z</i> -M2·HCl	3.5	1.66
4	<i>E</i> -M2·HCl	<i>Z</i> -M1·HCl	1.1	1.25

мер 4), т.е. во всех случаях фрагмент *E*-SBQ1·HCl как донор энергии эффективнее, чем *E*-SBQ2·HCl.

Действительно, как отмечено выше, спектр и квантовый выход флуоресценции гидрохлорида *EE* изомера диады близки к таковым для M2·HCl, т.е. эти параметры обусловлены излучением SBQ2·HCl, отмечен также небольшой вклад SBQ1·HCl в излучение диады. Исходя из разности площадей полос излучения D2·2HCl и M2·HCl в шкале волновых чисел, можно рассчитать, что доля SBQ1·HCl в полосе излучения диады составляет 6%. Из соотношения МПП на длине волны возбуждения (403 нм) следует, что SBQ1·HCl поглощает 53% света, и поскольку для диады $\phi_D = 0.025$, получаем для квантового выхода флуоресценции SBQ1·HCl в D2·2HCl $\phi'_D = 0.0028$.

Полученное значение было использовано для расчета эффективности (квантового выхода) ПЭ в диаде по формуле $\phi_{ET} = 1 - \phi'_D/\phi_D$, где ϕ_D и ϕ'_D –

это квантовые выходы флуоресценции донора (SBQ1·HCl) в свободном состоянии (в M1·HCl) и в диаде (в присутствии акцептора SBQ2·HCl). Используя в качестве ϕ_D значение ϕ_D для M1·HCl (0.036), получаем для гидрохлорида D2·2HCl $\phi_{ET} = 0.92$.

ПЭ приводит к уменьшению фотохимической активности донора энергии в мультифотохромных системах, что препятствует их использованию в качестве фотонных молекулярных переключателей [17]. Однако уменьшение эффективности ПЭ имеет обратный эффект и может, по крайней мере частично, восстановить активность донора. Поскольку в протонированной диаде D2·2HCl эффективность ПЭ от SBQ1·HCl к SBQ2·HCl немного уменьшилась по сравнению с нейтральной формой ($\phi_{ET} = 0.99$) [1], т.е. увеличилась доля негашенного SBQ1·HCl, для этого фотохрома можно ожидать большей фотохимической активности в гидрохлориде диады. Показано, что уменьшение ϕ_{ET} до 0.66 приводит к увеличению активности фотохрома-донора в диаде до такой степени, что диада уже способна функционировать как двухадресный фотонный МЛВ [18] и выполнять другие логические функции, например, контроллера четности [19].

Как отмечено во введении, фотохимические свойства гидрохлоридов модельных фотохромов были исследованы ранее [13]. Оба стирбензохинолина в протонированной форме подвергаются обратной ФИ, схема 2, с квантовыми выходами *транс-цис* (ϕ_{tc}) и *цис-транс* (ϕ_{ct}) ФИ $\phi_{tc} = 0.70$ и $\phi_{ct} = 0.57$ для M1·HCl и $\phi_{tc} = 0.79$ и $\phi_{ct} = 0.71$ для M2·HCl. Дополнительная реакция ФЦ, наблюдаемая в нейтральной форме M2, не протекает в гидрохлориде M2·HCl [13].

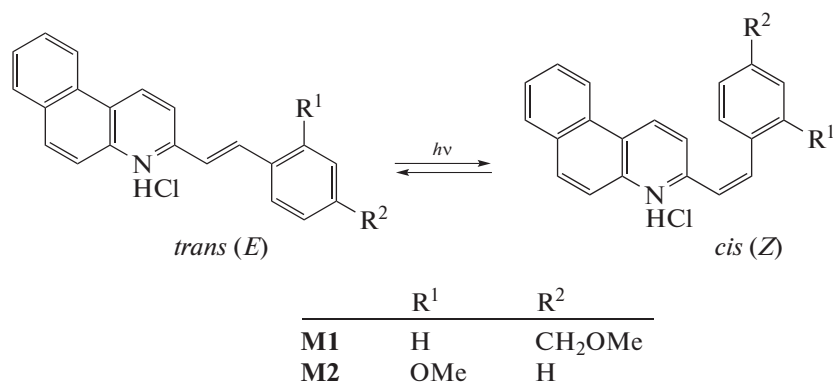


Схема 2. Фотоизомеризация гидрохлоридов производных 3-стирилбензо[*f*]хинолина, показана на примере *s-транс* конформеров.

При облучении гидрохлорида диады D2·2HCl светом 408 нм, вблизи максимума ДВПП, на начальной стадии (0–1200 с) наблюдались спектральные изменения, характерные для реакции

транс-цис ФИ производных SBQ: уменьшение интенсивности полос поглощения *транс*-изомеров в области 300–450 нм с одновременным ростом полос *цис*-изомеров в коротковолновой об-

ласти 230–290 нм, рис. 2. На схеме 3 для гидрохлорида диады **D2**·2HCl показан цикл реакций

ФИ, в которых могут участвовать все четыре изомера диады – *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*.

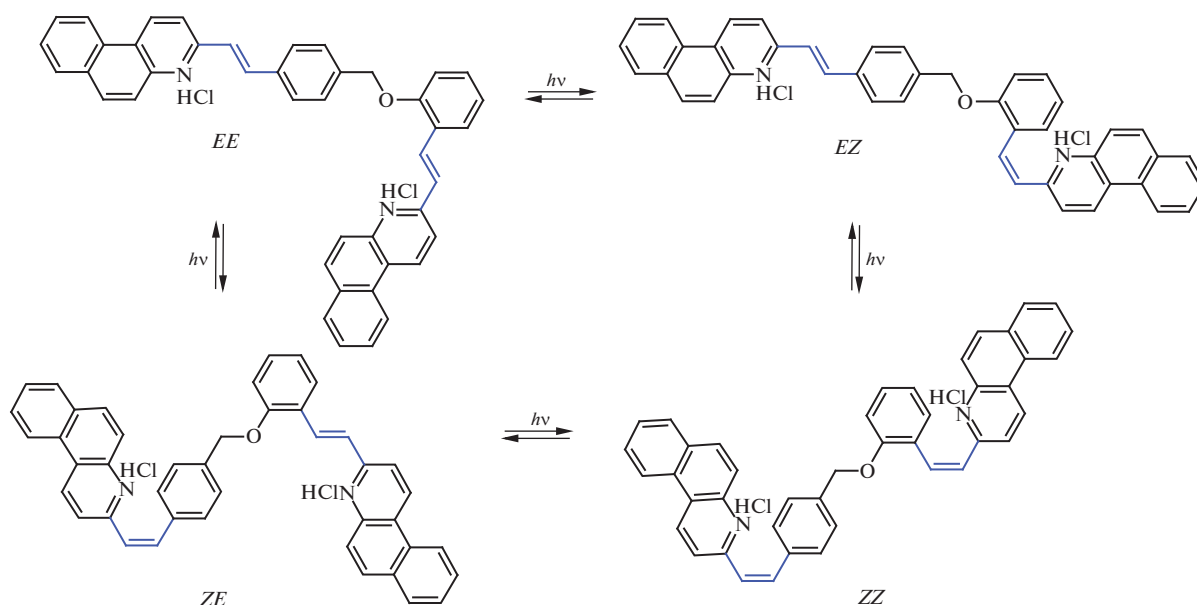


Схема 3. Цикл реакций фотоизомеризации гидрохлорида диады **D2**·2HCl (с фрагментами SBQ фотохромов в форме *s-cis* конформеров).

Спектральные изменения в обратимой реакции ФИ должны прекратиться по достижении фотостационарного состояния (ФС), когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, при этом кинетическая кривая изменения оптической плотности выходит на плато, положение которого определяется соотношением концентраций изомеров в реакционной смеси и зависит от соотношения МПП и квантовых выходов ФИ.

Как видно на рис. 2, при фотолизе гидрохлорида диады **D2**·2HCl после быстрого начального участка падения оптической плотности кинетическая кривая, практически, выходила на плато (вставка, 0–1200 с), однако при дальнейшем облучении поглощение в длинноволновой части спектра продолжало медленно уменьшаться (вставка, 0–47000 с) при одновременном росте в коротковолновой части. Этот факт, а также отсутствие изосбестических точек свидетельствовали о протекании нескольких реакций, кроме ФИ, при облучении гидрохлорида диады **D2**·2HCl.

Вывод о появлении в реакционной смеси дополнительных хромофоров, связанных с протеканием реакций, побочных по отношению к реакции ФИ, подтвердился при анализе спектральных изменений, происходящих при фотолизе **D2**·2HCl, методом главных компонент (МГК, principal component analysis) [20, 21]. Для анализа была взята суммарная матрица, содержащая экспериментальные спектры, снятые при фотолизе

гидрохлорида диады **D2**·2HCl, а также модельные спектры изомеров диады, рассчитанные исходя из спектров гидрохлоридов *транс*- (*E*-) и *цис*- (*Z*-) изомеров модельных фотохромов **M1**·HCl и **M2**·HCl. На рис. 3 показан график счетов, на котором экспериментальные и модельные спектры представлены в общем базисе первых двух сингулярных векторов p_1 и p_2 . Каждая точка на графике соответствует конкретному спектру, при анализе учитывался спектральный диапазон 230–500 нм с шагом 1 нм, т.е. исходная матрица включала 271 значение оптической плотности для каждого спектра.

На рис. 3 точки *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*, отмеченные звездочками и соответствующие модельным спектрам изомеров диады, образуют четырехугольник, который ограничивает область возможных спектральных изменений, связанных с реакциями ФИ двух SBQ фотохромов в диаде. Четырехугольник лежит в одной плоскости, что обусловлено наличием только трех независимых хромофоров, соответствующих трем изомерам диады; спектр четвертого изомера является алгебраической суммой трех других (см. [1]). Поскольку экспериментальный и модельный спектры гидрохлорида диады различаются (см. выше), первая точка на кривой фотолиза на графике МГК не совпадает с точкой *EE*.

На начальном участке графика МГК (рис. 3) спектральные изменения направлены вдоль стороны четырехугольника *EE*–*EZ* и характеризуют пре-

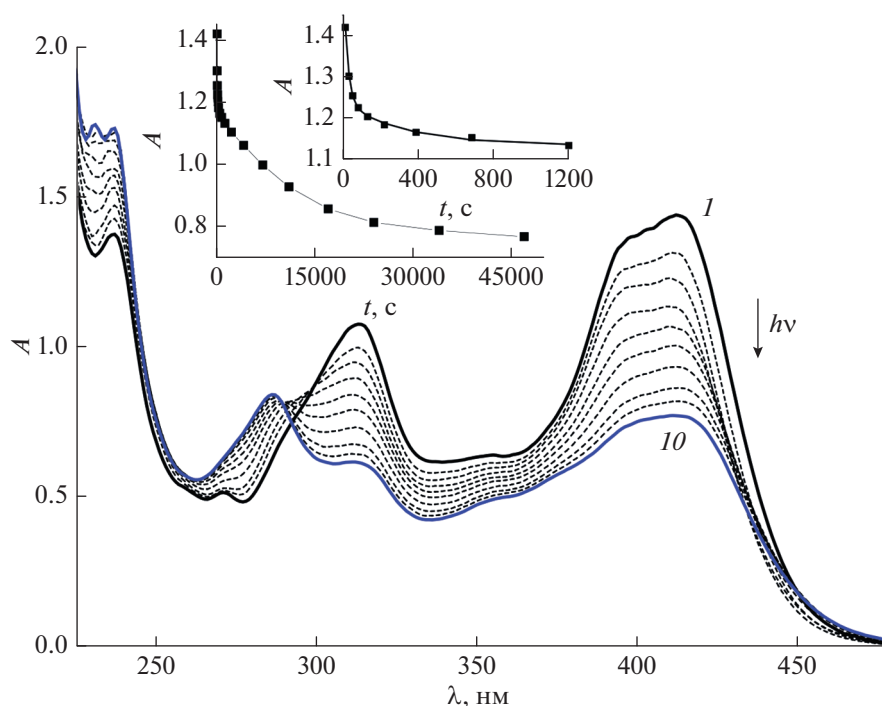


Рис. 2. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора гидрохлорида диады **D2**·2HCl (2×10^{-5} М) светом с длиной волны 408 нм, интенсивность 1.2×10^{-9} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, общее время фотолиза (1)–(10) 47000 с; вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 408 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (до 1200 с, см. текст).

имущественно быструю реакцию ФИ фотохрома **SBQ2**·HCl, поскольку реакция ФИ **SBQ1**·HCl в *EE* изомере диады (приводящая к *ZE* изомеру) значительно потушена в результате ПЭ на **SBQ2**·HCl

и не проявляется в начальный период облучения. Затем, по мере достижения ФС в реакции ФИ **SBQ2**·HCl, начинает спектрально проявляться более медленная реакция ФИ **SBQ1**·HCl (в *EE* и *EZ* изомерах), о чем свидетельствует поворот графика МГК в сторону *ZE* и *ZZ* изомеров.

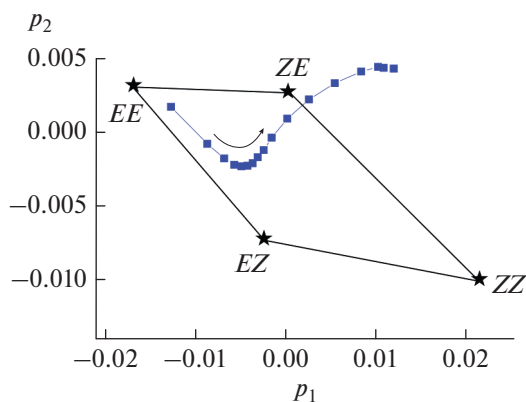


Рис. 3. График счетов — обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе гидрохлорида диады **D2**·2HCl светом 408 нм, экспериментальные спектры представлены в общем базисе первых двух сингулярных векторов p_1 и p_2 . Звездочками отмечены точки, соответствующие модельным спектрам изомеров диады (см. текст), стрелка показывает направление спектральных изменений при фотолизе.

Однако при дальнейшем облучении кривая МГК выходит за рамки четырехугольника на рис. 3, что свидетельствует о появлении в этот период времени в реакционной смеси новых хромофоров, образующихся в дополнительных к ФИ реакциях. В отличие от нейтральной диады [1], при фотолизе гидрохлорида **D2**·2HCl эти другие медленные реакции, по-видимому, не связаны с ФЦ фотохрома **SBQ2**·HCl, т.к. контрольные эксперименты по длительному фотолизу гидрохлорида **M2**·HCl показали, что при увеличении времени облучения до 25 периодов полупревращения спектр реакционной смеси, находящейся в ФС, сохранялся без изменений, т.е. в модельном фотохроме в сравнимых условиях протекала только реакция ФИ.

Для выявления природы побочных реакций и структуры образующихся продуктов реакционной смеси после фотолиза гидрохлорида **D2**·2HCl были исследованы методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (электроспрей). Масс-спектр раствора до облучения содержал толь-

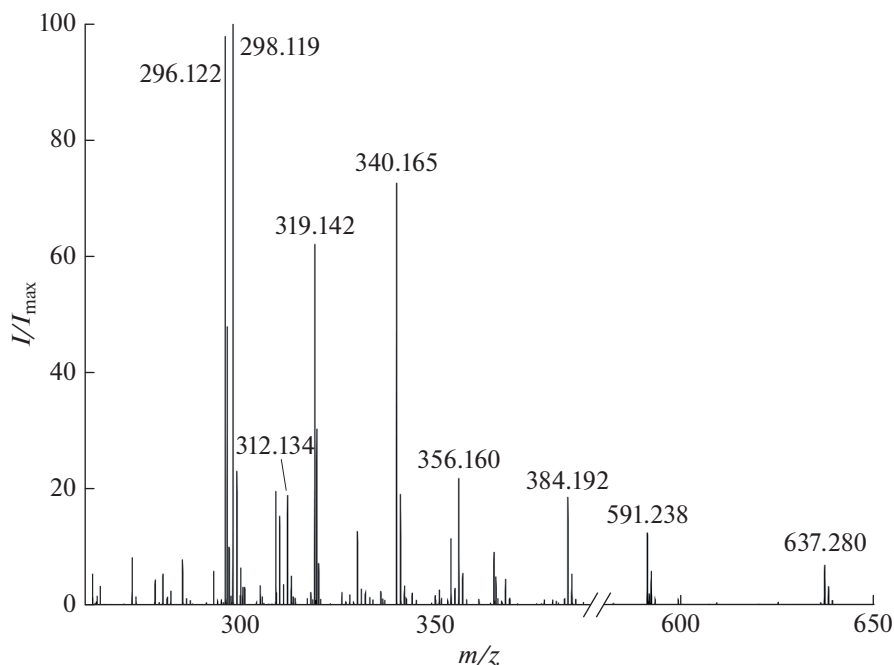


Рис. 4. Масс-спектр реакционной смеси после фотолиза гидрохлорида диады **D2**·2HCl светом 408 нм.

ко пики протонированных форм диады, представленные моно-протонированной формой (однозарядный катион $C_{43}H_{31}N_2O^+$) с $m/z = 591.238$ и ди-протонированной формой (двухзарядный катион $C_{43}H_{32}N_2O^{2+}$) с $m/z = 296.122$. Масс-спектр раствора после облучения показан на рис. 4.

В масс-спектре доминируют четыре основных пика с относительной интенсивностью более 60%. Близкий к максимальному пик двухзарядного иона с $m/z = 296.122$ (97.9%) и его углеродные изотопы с $m/z = 296.623$ (48.0%) и $m/z = 297.125$ (10.1%) принадлежат ди-протонированной форме диады; в спектре также присутствует пик моно-протонированной формы с $m/z = 591.238$ (12.5%).

Самый интенсивный пик с $m/z = 298.119$ (100%) соответствует катиону с брутто-формулой $C_{21}H_{16}NO^+$ (теоретическое значение $m/z = 198.1232$, см. схему 4), что можно приписать протонированному гидроксипроизводному $SBQ2-OH \cdot H^+$. Это соединение образуется в результате разрыва мостиковой эфирной связи CH_2-O , соединяющей два SBQ фотохрома диады. При гомолитическом разрыве связи образуются два радикала, $SBQ1-CH_2^{\cdot}$ и $SBQ2-O^{\cdot}$, которые после диффузии из клетки растворителя и отщепления атомов водорода от соседних молекул этанола должны дать в равном соотношении метил-производное $SBQ1-CH_3$ с метильной группой в положении 4 стирильного фрагмента и гидроксипроизводное $SBQ2-OH$ с гидроксильной группой в положении 2 стирильного фрагмента (ср. со структурами

модельных соединений, схема 1). Протонированная форма $SBQ1-CH_3 \cdot H^+$ имеет $m/z = 296.144$, однако такой пик отсутствует в масс-спектре, из чего можно сделать вывод, что связь CH_2-O диссоциирует по гетеролитическому механизму без образования радикалов.

При гетеролитическом разрыве связи CH_2-O формально образуются катион $SBQ1-CH_2^+$ и анион $SBQ2-O^-$. Анион при протонировании дает $SBQ2-OH$, молекулярный пик которого является максимальным в масс-спектре, а катион в реакции с нуклеофилом может образовать или производное бензилового спирта $SBQ1-CH_2OH$, если нуклеофилом является молекула воды, или соответствующий простой эфир $SBQ1-CH_2OEt$, если нуклеофилом является молекула этанола. Протонированное производное бензилового спирта имеет брутто-формулу $C_{22}H_{18}NO^+$, а протонированный эфир — $C_{24}H_{22}NO^+$, соответствующие пики с $m/z = 312.134$ (19.0%) и $m/z = 340.165$ (72.7%) наблюдаются в масс-спектре, причем последний является одним из основных, рис. 4. Как видно, суммарная интенсивность этих пиков близка к интенсивности пика $SBQ2-OH \cdot H^+$, в соответствии с теоретически необходимым соотношением 1 : 1, что подтверждает предположение о гетеролитическом разрыве мостиковой связи в диаде.

Вероятно, гетеролитический разрыв связи происходит по механизму нуклеофильного замещения и облегчается в протонированной форме $SBQ2$ -фрагмента диады, поскольку в возбужден-

ном состоянии за счет мезомерного эффекта кислорода положительный заряд в значительной степени локализуется на этом атоме, что облегчает нуклеофильную атаку на соседний бензильный атом углерода с разрывом связи $\text{CH}_2\text{—O}$.

Таким образом, основной канал фотоинициированной деструкции гидрохлорида диады **D2**·2HCl — это гетеролиз связи $\text{CH}_2\text{—O}$, схема 4, путь А. При этом образуются производные двух SBQ-фотохромов, близкие по структуре модельным соединениям **M1** и **M2**, в которых полностью сохраняются π -системы фотохромов. Очевидно, что фотодеструкция диады по пути А сла-

бо проявляется в спектре поглощения — в той степени, в которой спектр диады отличается от суммы спектров отдельных SBQ фотохромов (см. выше). В то же время анализ спектров поглощения реакционной смеси свидетельствует о постепенном исчезновении хромофорной системы SBQ и появлении новых хромофоров. В результате побочных реакций происходит сдвиг спектра поглощения в коротковолновую область, из чего можно сделать вывод, что новые хромофоры имеют меньший размер системы сопряженных π -связей по сравнению с SBQ фотохромами.

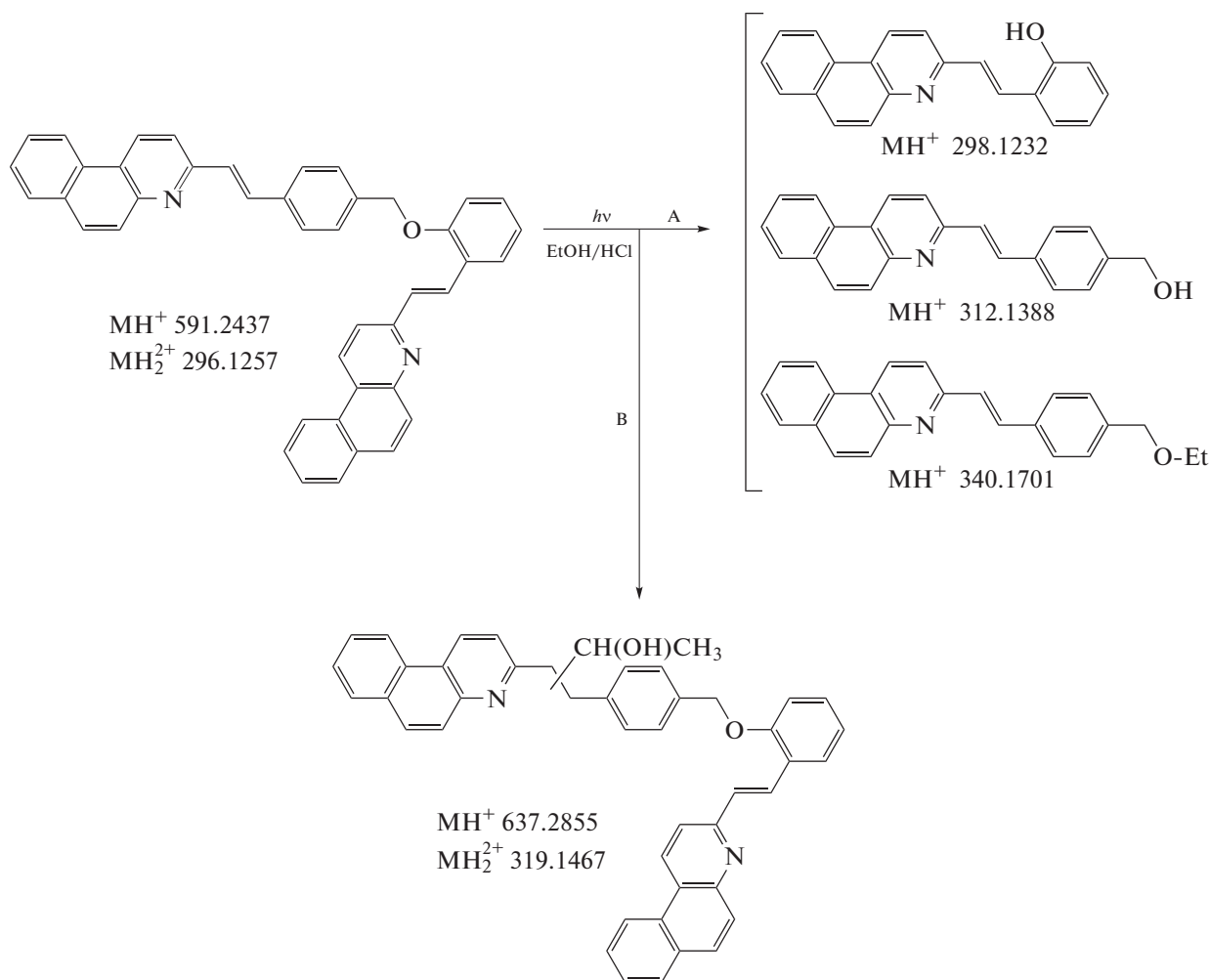


Схема 4. Основные пути фотоинициированной деструкции гидрохлорида диады **D2**·2HCl, приведены рассчитанные значения m/z протонированных молекулярных ионов, SBQ фотохромов показаны в форме *s-цис* конформеров *транс*-изомеров.

Реакция, приводящая к уменьшению π -системы SBQ-хромофора — это присоединение молекулы этанола по этиленовой связи. При этом происходит разрыв цепи сопряжения, общая π -система SBQ-хромофора разделяется на две меньшие π -системы — бензохинолина и бензола, образуется

производное алкилбензохинолина и спектр поглощения смещается гипсохромно. Ранее такая реакция наблюдалась для некоторых производных SBQ [22]. Аддукт диады с этанолом имеет брутто-формулу $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$, пики протонированной формы с $m/z = 637.280$ (7.0%) и дипротонированной

формы с $m/z = 319.142$ (62.1) наблюдаются в масс-спектре, рис. 4. В сумме это дает второй по выходу продуктов канал деструкции диады, схема 4, путь В, сравнимый с гетеролизом мостиковой группы при использованном времени фотоллиза.

В масс-спектре отсутствует пик аддукта диады с двумя молекулами этанола, из чего можно сделать вывод, что этанол присоединяется только к одному из SBQ-фотохромов диады. На основании исследования SBQ-фотохромов с разными заместителями в стирильном фрагменте [22], предположительно, активным является SBQ1-фотохром, как показано на схеме 4, путь В. На схеме также учтено, что, в зависимости от механизма присоединения, могут образовываться изомерные продукты — производные алкилбензохинолина, которые имеют одинаковые π -системы и молекулярные массы, поэтому неразличимы ни в спектрах поглощения, ни в масс-спектрах.

Формально, пики (ковалентно-связанного) аддукта диады с этанолом можно было бы отнести к кластерам (ассоциатам, связанным водородной связью) протонированных форм диады с молекулой этанола, однако эти пики отсутствуют в спектре нефотолизованной диады, что противоречит такому отнесению.

В масс-спектре наблюдаются довольно интенсивные пики с $m/z = 356.160$ (21.9%) и 384.192 (18.7%), рис. 4, которые соответствуют катионам $C_{24}H_{22}NO_2^+$ и $C_{26}H_{26}NO_2^+$ соответственно. Такой состав должны иметь, например, дегидрированные вторичные продукты присоединения этанола к этиленовой группе первичных продуктов SBQ1- CH_2OH и SBQ1- CH_2OEt . Присоединение молекулы этанола к фотохрому, содержащим SBQ1-фрагмент, согласуется с высказанным выше предположением, что этанол присоединяется к SBQ1-фотохрому в диаде. Остается неясным, на какой стадии происходит дегидрирование и какова структура этих соединений. Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, данные масс-спектрометрического анализа, в совокупности с данными спектрофотометрического анализа позволяют выявить два основных канала фотоинициированной деструкции гидрохлорида диады **D2**·2HCl. Первый канал (схема 4, путь А) — это гетеролитический разрыв мостиковой связи CH_2-O между двумя SBQ фотохромами, приводящий к разрушению супрамолекулярной структуры диады. Второй канал (схема 4, путь В) — это присоединение молекулы этанола, предположительно, к SBQ1-фотохрому, что приводит к деструкции фотохромной π -системы и гипсохромному сдвигу спектра поглощения.

Поскольку в начальный период облучения (0–1200 с) в диаде протекает, практически, только реакция ФИ фотохромов (схема 3), кинетику спектральных изменений в этот период времени можно описать упрощенной системой дифференциальных уравнений (1)–(4) (см. подробнее [1]):

$$dc_{EE}/dt = (\varphi_{ct1}\epsilon_{c1}c_{ZE} + \varphi_{ct2}\epsilon_{c2}c_{EZ} - (\varphi_{tc1}\epsilon_{t1} + \varphi_{tc2}\epsilon_{t2})c_{EE})I_0F, \quad (1)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{ct1}\epsilon_{t1}c_{EE} - (\varphi_{ct1}\epsilon_{c1} + \varphi_{tc2}\epsilon_{t2})c_{ZE} + \varphi_{ct2}\epsilon_{c2}c_{ZZ})I_0F, \quad (2)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\varphi_{tc2}\epsilon_{t2}c_{EE} - (\varphi_{tc2}\epsilon_{c2} + \varphi_{tc1}\epsilon_{t1})c_{EZ} + \varphi_{ct1}\epsilon_{c1}c_{ZZ})I_0F, \quad (3)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\varphi_{tc1}\epsilon_{t1}c_{EZ} + \varphi_{tc2}\epsilon_{t2}c_{ZE} - (\varphi_{ct1}\epsilon_{c1} + \varphi_{tc2}\epsilon_{c2})c_{ZZ})I_0F, \quad (4)$$

где ϵ_i — МПП изомера i на длине волны облучения, c_i — концентрация этого изомера, I_0 — интенсивность действующего света, $F = (1-10^{-A})/A$ — фотокинетический фактор, A — оптическая плотность, представляющая собой сумму поглощения всех компонентов реакционной смеси. При выводе уравнений (1)–(4) приняты следующие упрощения: предположено, что, независимо от изомера диады, реакция *транс-цис* ($E \rightarrow Z$) и *цис-транс* ($Z \rightarrow E$) ФИ SBQ1·HCl происходит с квантовыми выходами φ_{tc1} и φ_{ct1} , соответственно, а ФИ SBQ2·HCl — с квантовыми выходами φ_{tc2} и φ_{ct2} .

Систему дифференциальных уравнений (1)–(4) решали численно путем минимизации среднеквадратичной ошибки оптической плотности $\Delta A = (\Sigma(A_{calc} - A_{exp})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} — оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием уравнений (1)–(4), A_{exp} — измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m — число экспериментальных точек на кинетической кривой. В расчетах учитывался процесс ПЭ от SBQ1·HCl к SBQ2·HCl, который в *EE* изомере диады происходит с $\varphi_{ET} = 0.92$ (см. выше). Для *EZ* изомера диады было использовано меньшее значение $\varphi_{ET} = 0.5$, поскольку при переходе акцептора энергии SBQ2·HCl из *транс*- в *цис*-форму интеграл перекрытия и радиус Фёрстера уменьшаются, табл. 1.

Аппроксимация экспериментальных точек на начальном участке кинетической кривой (0–1200 с) дала значения квантовых выходов $\varphi_{tc1} = 0.054$, $\varphi_{ct1} = 0.19$, $\varphi_{tc2} = 0.38$, $\varphi_{ct2} = 0.81$, аппроксимирующая кривая показана на вставке на рис. 2 (диапазон 0–1200 с). Как следует из полученных данных, гидрохлорид бифотохромной диады **D2**·2HCl имеет сравнительно высокие квантовые выходы ФИ фотохромов и способен функционировать как фотонный двухадресный МЛВ по ме-

ханизму реакции ФИ, однако наличие побочных реакций, приводящих к деструкции диады, препятствует такой функции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при протонировании несимметричной бифотохромной диады **D2**, содержащей два разных стирилбензохинолиновых (SBQ) фотохрома, наблюдаются батохромные сдвиги спектров поглощения и флуоресценции. В гидрохлориде диады **D2**·2HCl, как ранее в нейтральной диаде **D2**, зафиксирован перенос энергии между SBQ-фотохромами, эффективность которого уменьшилась от 99% в нейтральной форме до 92% в протонированной диаде. Под действием света гидрохлорид **D2**·2HCl подвергался реакции фотоизомеризации SBQ-фотохромов. Кроме того, при длительном облучении **D2**·2HCl зафиксированы побочные реакции, в основном, связанные с гетеролитическим разрывом мостиковой связи CH₂—O между двумя SBQ фотохромами, вызывающим деструкцию супрамолекулярной структуры диады, и присоединением молекулы этанола к SBQ1-фотохрому, приводящим к деструкции π-системы фотохрома. Эти реакции препятствуют функционированию диады в качестве фотонного МЛВ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственных заданий программы фундаментальных исследований Российской Академии наук на 2013–2020 гг. № Государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 и № Государственной регистрации АААА-А18-118112690060-9, с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозморов С.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 25.
2. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I. // ChemistrySelect. 2016. V. 1. P. 36.
3. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
4. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 10651.
5. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федулова Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 206.
6. Szacilowski K. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3481.
7. Будыка М.Ф. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 154.
8. Gust D., Andreasson J., Pischel U., Moore T.A., Moore A.L. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 1947.
9. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Li V.M. // Nanotechnol. Russ. 2012. V. 7. P. 280.
10. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 181.
11. Erbas-Cakmak S., Kolemen S., Sedgwick A.C., Gunnlaugsson T., James T.D., Yoon J., Akkaya E.U. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2228.
12. Tzeli D., Petsalakis I.D. // J. Chem. 2019. 6793490.
13. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозморов С.А., Козловский В.И. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 13.
14. Kozlovski V.I., Brusov V.S., Sulimenkov I.V., Pikhtev A.R., Dodonov A.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 780.
15. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
16. Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G., Valeur B., Wirz J. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1444.
17. Perrier A., Maurel F., Jacquemin D. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 1173.
18. Budyka M.F., Li V.M. // ChemPhysChem. 2017. V. 18. P. 260.
19. Будыка М.Ф., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 354.
20. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 436.
21. Pomerantsev A.L., Chemometrics in Excel, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014.
22. Будыка М.Ф., Ли В.М., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 185.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54

РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОТРАБОТАВШИХ ПЛАСТИКОВ

© 2021 г. А. С. Вчерашняя^а, М. В. Михайлова^а, А. В. Шапагин^а,
А. А. Потеряев^а, В. Ю. Степаненко^а, А. В. Пономарев^а, *

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Исследовано изменение адгезионных характеристик пленок и порошков полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида и поликарбоната в результате облучения 3 МэВ ускоренными электронами на воздухе. Радиолитическое окисление формирует полярные группы на поверхности пластика и, тем самым, повышает гидрофильность поверхности. При дозе 100 кГр, контактный угол снижается на 6° у поливинилхлорида и на 20° у полиэтилена. Радиационно-индуцируемое улучшение адгезии вызвано главным образом увеличением полярной составляющей поверхностной энергии. Для полипропилена адгезия возрастает в 2.5 раза. Использование облученного порошка полипропилена в эпоксидных композициях улучшает их деформационно-прочностные показатели.

Ключевые слова: радиолиз, окисление, пластмассы, полимерные отходы, адгезия, композиты

DOI: 10.31857/S002311932104015X

ВВЕДЕНИЕ

Неуклонный рост потребления синтетических пластиков и малый срок эксплуатации многих из них приводит к чрезмерному накоплению пластмассовых отходов на мусорных полигонах и в окружающей среде [1, 2]. Низкий процент переработки пластиковых отходов, в том числе неразделимых полимер-содержащих композиций, существующими методами побуждает к поиску новых и совершенствованию уже имеющихся путей их утилизации [3–5]. Радиационная химия предоставляет широкие возможности для модифицирования пластиков [3, 6, 7]. Одним из наиболее продвинутых и перспективных радиационно-химических направлений является создание прочных композиционных материалов (КМ) с включением полимеров. Особый интерес вызывают материалы, пригодные для масштабного строительства [8, 9]. Отработавшие пластики могли бы включаться в бетон и асфальт, а также служить основой полимерных матриц для формования бетонных и железобетонных изделий.

Однако наиболее распространенные пластики являются несовместимыми друг с другом и со многими строительными материалами из-за больших различий в химических и структурных свойствах [10, 11]. Формование полимер-полимерных КМ из

гомогенных смесей может приводить к образованию структурно-фазовых неоднородностей в процессе химического отверждения или изменения температуры [12–14]. Физико-механические свойства композиционных гетерогенных систем определяются адгезионными свойствами на межфазной границе [12, 15]. Радиолиз дает возможность осуществлять прививку и преднамеренное поверхностное окисление пластиков, что увеличивает совместимость различных полимеров и наполнителей друг с другом [11]. В частности, радиолитическое окисление пластиков на воздухе, увеличивает их плавучесть в воде и окрашиваемость органическими красителями и солями металлов [16]. В настоящей работе исследуется изменение поверхностной энергии и адгезионных свойств синтетических пластиков при облучении в аэробных условиях, а также влияние облученного порошка полипропилена на деформационно-прочностные характеристики эпоксидной композиции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались обезжиренные пленки и порошки (с размером частиц 0.1–1 мм) полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полистирола (ПС), полиэтилентерефталата (ПЭТ), поливинилхло-

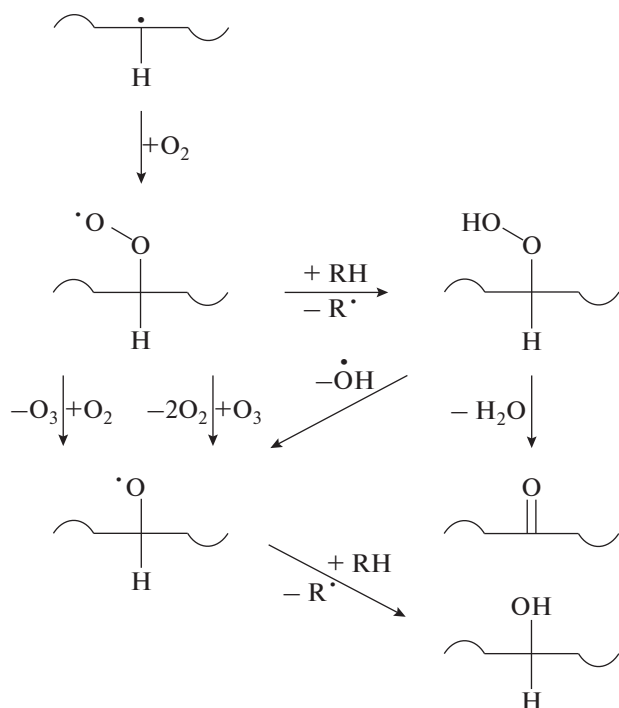


Рис. 1. Схема взаимодействия кислорода с макрорадикалами на поверхности полиолефина.

рида (ПВХ) и поликарбоната (ПК), используемые при изготовлении пищевой упаковки. Также исследовался наружный полиэтиленовый слой молочной упаковки TetraPak. Для обезжиривания использовался этанол. При изготовлении модельных композитов, порошки добавлялись в эпоксидную композицию, включающую эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 и отверждающий агент полиэтиленполиамин (ПЭПА). Отверждение длилось 8 ч при стехиометрическом содержании ПЭПА 10 мас. % и температуре 293 К.

Образцы облучали при комнатной температуре на воздухе ускоренными электронами, генерируемыми линейным ускорителем LINS-03-350 (энергия 3 МэВ), при средней мощности дозы 0.1–0.2 кГр/с. Для дозиметрии использовали пленочные дозиметры СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000).

Исследования поверхностной энергии проводили методом “сидячей капли” на приборе Easy Drop (Германия) с использованием в качестве тестовых жидкостей воды, диметилсульфоксида и трикрезилфосфата с поверхностным натяжением 72.8, 44.0 и 40.9 мН/м, соответственно. Полярную и дисперсионную составляющие поверхностной энергии рассчитывали из уравнения Оуэнса–Венда [17, 18]. Оценку изменения температур фазовых переходов и энтальпии плавления проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 (Германия) при

скорости нагрева 10 К/мин в диапазоне от 293 до 573 К.

Деформационно-прочностные и адгезионные исследования образцов проводили на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия) при скорости 5 и 50 мм/мин. Адгезиограммы получали при отслаивании исследуемых объектов от тестовой адгезионной поверхности. Измеряемыми адгезионными показателями служили напряжение разрушения композиционных образцов и деформация при растяжении. Морфологические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Philips SEM-500 (Нидерланды) при ускоряющем напряжении 15 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важной характеристикой взаимодействия жидкости с поверхностью пластика служит смачиваемость. В частности, исходные полиолефины, ПЭ и ПП, являются гидрофобными — их контактный угол с водой около 90°. Гидрофобность обусловлена отсутствием полярных групп и, соответственно, отсутствием диполь-дипольного взаимодействия между водой и поверхностью полиолефина. В свою очередь, радиолитический процесс окисления пластика в аэробных условиях способен формировать на его поверхности различные кислородсодержащие полярные группы, прежде всего, пероксидные, карбонильные и гидроксильные (рис. 1). Это обусловлено неизбежным присоединением кислорода к макрорадикалам, продуцируемым излучением на поверхности пластика. Наряду с кислородом, в окислении участвует озон [19] и молекулы атмосферных примесей (например, влага и окислы). Окисление зачастую сопровождается передачей радикального центра на соседние алкильные группы или макромолекулы (RH на рис. 1), что способствует увеличению степени окисления.

Вследствие окислительных процессов адгезионные свойства поверхности повышаются. Как видно из рис. 2, с ростом поглощенной дозы ионизирующего излучения происходит уменьшение контактного угла воды на поверхности пищевой полиэтиленовой пленки (а) и внешнего полиэтиленового слоя ТетраПак (б). При дозе 100 кГр, контактный угол почти на 20° меньше, чем для необлученных образцов, что свидетельствует о радиационно-индуцируемой гидрофилизации поверхности ПЭ. Аналогичный радиолитический эффект характерен и для других пластиков, обладающих разной исходной гидрофильностью (табл. 1). Соответственно, облучение на воздухе наиболее распространенных пластиков увеличивает их смачиваемость водой.

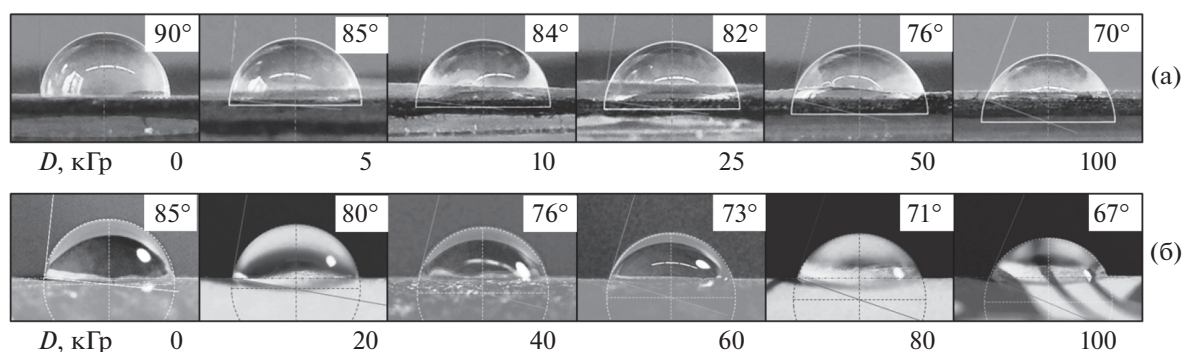


Рис. 2. Изменение контактного угла воды на поверхности пищевой полиэтиленовой пленки (а) и внешнего полиэтиленового слоя ТетраПак (б) в зависимости от поглощенной дозы D .

Рост поглощенной дозы приводит, прежде всего, к повышению полярной составляющей γ^D поверхностной энергии пластиков (табл. 2), т.е. к порождению сильных взаимодействий, включая способность к образованию водородных связей. В свою очередь, дисперсионная составляющая γ^D , характеризующая силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия полимера с полярной жидкостью, сравнительно слабо меняется с дозой. Таким образом, наблюдаемый рост поверхностной энергии пластиков обусловлен, главным образом, увеличением поверхностной концентрации полярных групп. В случае ПЭТ, дисперсионная составляющая поверхностной энергии несколько снижается, что указывает на небольшое уменьшение степени кристалличности и плотности поверхности из-за частичной деструкции полимера. Эти явления в ПЭТ согласуются с результатами калориметрии — при дозе 100 кГр температура стеклования и плавления ПЭТ на 8–9 градусов меньше, чем у необлученного образца, а энтальпия плавления ниже примерно на 29% (снижение с 54.9 до 39.2 Дж/г). В свою очередь, образцы ПЭ и ПП демонстрируют меньшие изменения калориметрических показателей с ростом дозы. Доза до 100 кГр мало влияет на прочностные характеристики ПЭ и ПЭТ, тогда как облученный ПП становится хрупким. В частности, при толщине пленки 25 мкм радиационно-индуцированная хрупкость ПП препятствует измерению его предела прочности.

Таблица 2 свидетельствует о существенном увеличении адгезионных характеристик ПЭ, ПП и ПЭТ вследствие радиолитиза. Для пленок ПЭ и ПЭТ адгезия возрастает в среднем на 30 и 16%, соответственно, тогда как для ПП наблюдается рост адгезии почти в 2.5 раза. Улучшение адгезионных характеристик находится в хорошем согласии с увеличением энергетических характеристик поверхности.

Введение полимерного порошка в эпоксидную смолу и ее последующее отверждение приво-

дит к получению более пластичной системы, что проявляется в снижении модуля упругости и росте удлинения при разрушении. По сравнению с необлученным порошком, введение облученных частиц способствует улучшению деформационно-прочностных показателей получаемой эпоксидной композиции. Наибольший эффект оказывает введение облученных частиц ПП (рис. 3). Напряжение разрушения и деформация при разрушении для такой эпоксидной композиции существенно возрастают. Увеличение концентрации облученных частиц ПП с 5 до 10 мас. % приводит к росту разницы в прочностных показателях по сравнению с необлученным порошком, при этом характер разрушения не изменяется. Рисунок 4 выявляет существенное изменение межфазного взаимодействия между частицами ПП и эпоксидного компонента в случае добавки облученного ПП. Вследствие малой адгезии, поверхность исходного ПП сравнительно легко отделяется от поверхности эпоксидного компонента с выявлением пустот. В свою очередь, облученный ПП оказывается неотделимым от эпоксидного материала. Такое поведение подтверждает увеличение адгезионных харак-

Таблица 1. Контактные углы воды на поверхности исходных и облученных пластиков

Полимер	Доза, кГр		
	0	50	100
ПП	92	85	77
ПС	83	73	64
ПЭТ	66	62	55
ПВХ	67	65	61
ПК	63	61	56

Таблица 2. Поверхностная энергия γ , ее полярная γ^P и дисперсионная γ^D составляющие, температура плавления, максимальная $A_{\max}$ и средне-взвешенная A_{mit} адгезия для исходных и облученных пластиков

Полимер	Доза	γ	γ^P	γ^D	T_m	$A_{\max}$	A_{mit}
	кГр	мДж/м ²			К	Н/м	
ПЭТ	0	40.4	9.4	31.0	532.5	177.8	158.0
	100	48.9	26.0	22.9	526.2	204.3	183.0
ПП	0	27.6	1.5	26.0	437.3	89.0	68.0
	100	33.4	5.4	28.0	426.8	183.7	171
ПЭ	0	31.1	2.5	28.6	400.0	127.9	85.7
	100	37.2	7.8	29.4	—	146.4	111.0

теристик на межфазной границе облученного полиолефина и эпоксидной матрицы.

В месте разрушения композиционного материала, модифицированного необлученным порошком ПП (рис. 5), наблюдаются полые каналы и протяженные частицы полиолефина, легко отслаиваемые и выдернутые из эпоксидной матрицы. То есть, частицы необлученного ПП имеют слабую связь с эпоксидной основой. В свою очередь, облученные частицы ПП оказываются прочно интегрированными в слой эпоксидного полимера и разру-

шение такого композита возможно лишь с разрывом частиц ПП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидно, улучшение деформационно-прочностных характеристик композиционного материала в присутствии облученных полимерных частиц обусловлено более высокими энергетическими характеристиками поверхности частиц и, как следствие, их более высокими адгезионными свойствами, что вызывается радиолитическим образованием кислородсодержащих полярных групп на поверхности полимера. Такой эффект может быть использован для инкапсулирования огромного объема полимерных отходов в строительные материалы типа бетона, асфальта, отделочных покрытий и т.д., обеспечивая при этом улучшение свойств этих материалов. Адгезионное модифицирование пленок и порошка пластиков в аэробных условиях может быть реализовано по цепному механизму (рис. 1) и, соответственно, не требует чрезмерно высокой поглощенной дозы излучения. Оценки, полученные в работе [20] указывают, что себестоимость электронно-лучевой обработки полимерных отходов при дозе 100 кГр и мощности пучка 800 кВт составляет не более 10 долларов за 1 тонну, что позволяет рассчитывать на экономическую эффективность окислительного модифицирования пластиковых отходов при получении вторичного сырья для синтеза композиционных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

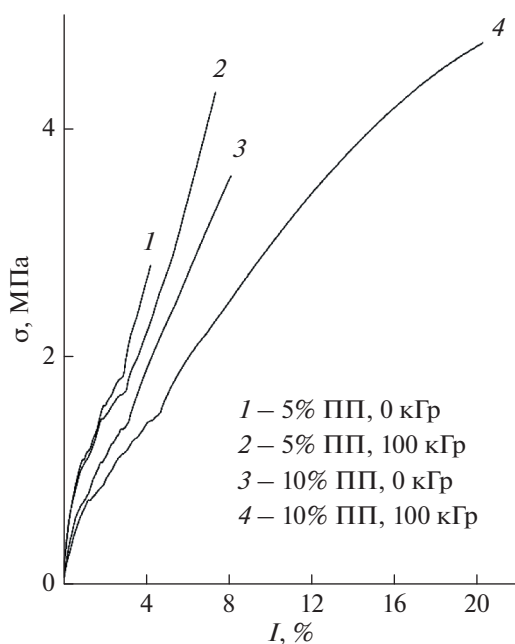


Рис. 3. Деформационно-прочностные зависимости при растяжении эпоксидных материалов с содержанием 5 и 10 мас. % исходных и облученных дисперсных частиц ПП; σ – напряжение, l – удлинение.

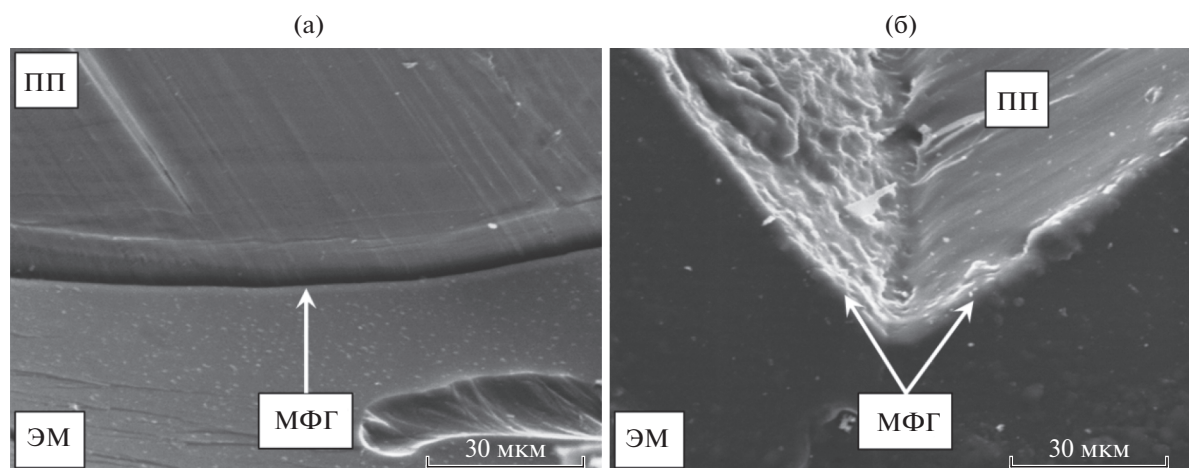


Рис. 4. СЭМ-изображение межфазной границы (МФГ) необлученной (а) и облученной 100 кГр (б) дисперсной частицы ПП в эпоксидной матрице (ЭМ).

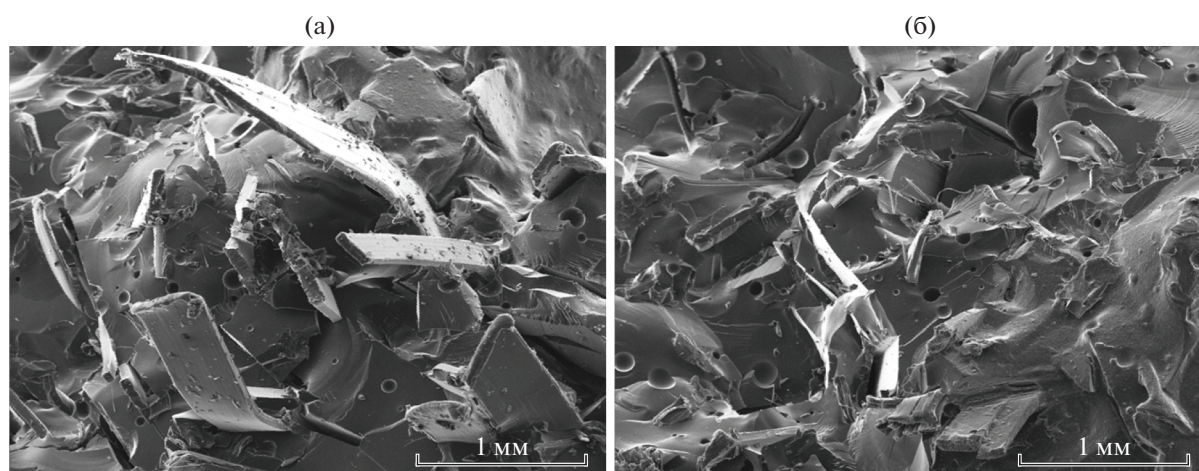


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности излома композитного материала, модифицированного необлученными (а) и облученными 100 кГр (б) частицами ПП.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы АААА-А18-118011190130-0 РАН и международной программы МА-ГАТЭ “Recycling of Polymer Waste for Structural and Non-Structural Materials by using Ionizing Radiation”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacArthur E., McKinsey & Company // The New Plastics Economy — Rethinking the future of plastics, Foundation report, World Economic Forum, 2017. http://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf
2. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. // Sci. Adv. 2017. V. 3. e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
3. Ponomarev A.V. // High Energy Chem., 2020. V. 54(3). P. 194–204. <https://doi.org/10.1134/S0018143920030121>
4. Gorbarev I.N., Vlasov S.I., Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 158. P. 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.016>
5. Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2019. V. 53(5). P. 365–370. <https://doi.org/10.1134/S0018143919040052>
6. Пономарев А.В., Ершов Б.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. 54. № 6. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S0044185618060207>
7. Kabanov V.Ya., Feldman V.I., Ershov B.G., Polikarpov A.I., Kiryukhin D.P., Apel' P.Yu. // High Energy Chem. 2009. 43. 1–18. <https://doi.org/10.1134/S0018143909010019>

8. *Schaefer C.E., Kupwade-Patil K., Ortega M., Soriano C., Büyüköztürk O., White A.E., Short M.P.* // Waste Management. 2018. V. 71. P. 426.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.033>
9. *Saikia N., deBrito J.* // Construction and Building Materials. 2012. V. 34. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.066>
10. *Ochoa-Putman C., Vaidya U.K.* // Applied Science and Manufacturing. 2011. V. 42(8). P. 906–915.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.019>
11. *Güven O.* // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.-04.10.2019. Vienna, Austria. 2019.
12. *Shapagin A.V., Budylin N.Y., Chalykh A.E., Solodilov V.I., Korokhin R.A., Poteryaev A.A.* // Polymers. 2021. V. 13(1). P. 35.
<https://doi.org/10.3390/polym13010035>
13. *Brantseva T.V., Solodilov V.I., Antonov S.V., Gorbunova I.Y., Korokhin R.A., Shapagin A.V., Smirnova N.M.* // J. Applied Polymer Science. 2016. V. 133(41). P. 44081.
<https://doi.org/10.1002/app.44081>
14. *Korokhin R.A., Shapagin A.V., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatina D.V., Gorbatkina Y.A.* // Polymer Bulletin. 2020,
<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03174-8>
15. *Korokhin R.A., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatina D.V., Gorbatkina Y.A., Shapagin A.V., Lebedeva O.V., Bamborin M.Y.* // Polymer Bulletin. 2020. V. 77(4). P. 2039–2057.
<https://doi.org/10.1007/s00289-019-02841-9>
16. *Ponomarev A.V., Chulkov V.N., Bludenko A.V.* // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.-04.10.2019. Vienna, Austria. 2019.
17. *Owens D.K., Wendt R.C.* // J. Apply. Polym. Sci. 1969. V. 13(8). P. 1741–1747.
<https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
18. *Kloubek J.* // Advances in Colloid and Interface Science. 1992. V. 38. P. 99–142.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80044-x](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80044-x)
19. *Woods R.J., Pikaev A.K.* // Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing, New York: Wiley–Interscience. 1994.
20. *Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Vcherashnaya A.S., Mikhailova M.V.* // Enhancing the recycling of polymer waste through radiation technology approaches. Report of IAEA Consultancy Meeting. 27–29.10.2020, Vienna, Austria. 2020.

УДК 544.552;544.558

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАБОТАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2021 г. Хтет Ко Ко Зау^а, *, Т. М. Васильева^а, Йе Хлаинг Тун^а, Аунг Чжо У^а, Т. Г. Шикова^б

^аМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9,
Московская обл., Долгопрудный, 141700 Россия

^бИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: htetkokoza536@gmail.com

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Проведено сравнение химического состава и свойств полиметилметакрилата и полиэтилентерефталата после их обработки в различных видах низкотемпературной плазмы кислорода. Установлено, что в результате обработки на поверхности полимеров формируются кислородсодержащие функциональные группы, содержание которых зависит от типа плазмы, а также определяет увеличение гидрофильности полимерной поверхности. Обсуждаются преимущества гибридной плазмы, генерируемой при одновременном воздействии на плазмообразующий газ ВЧ-разряда и пучка высокоэнергетических электронов при обработке полимеров.

Ключевые слова: ВЧ-разряд, электронно-пучковая плазма, гибридная плазма, гидрофильность, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат

DOI: 10.31857/S0023119321040136

В настоящее время органические полимеры и материалы на их основе широко используются в промышленности, автомобиле-, авиа-, судостроении и различных сферах жизни человека, таких как медицина и фармакология [1–3]. Обладая ценными для применения объемными физико-химическими характеристиками (низкая плотность, высокие эластичность и удельная прочность, устойчивость к коррозии и др. [4]), полимеры часто не имеют желательных поверхностных свойств. Из-за, как правило, низких значений поверхностной энергии полимеры плохо смачиваются водой и другими растворителями, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов, различным подложкам и покрытиям, биологически активным молекулам, эукариотическим клеткам и тканям организма человека. По этой причине при использовании полимеров и пластмасс часто необходима их предварительная модификация и функционализация, при этом разработка новых процессов и аппаратов для эффективных технологий инженерии полимерных поверхностей приобретает большое научное и коммерческое значение [5–7].

Одним из наиболее перспективных способов модификации поверхности полимеров является воздействие на них низкотемпературной плазмы (НТП). По экологическим характеристикам плазменная обработка полимеров значительно выигрывает в сравнении с традиционными химическими методами, основывающимися на применении кислот, гидроксидов, щелочноземельных металлов и их соединений [8–11]. При этом возможны также нежелательные изменения объемных свойств и структуры полимерных материалов. Последнее определяет и еще одно важное преимущество НТП: плазмохимическое воздействие, затрагивает только тонкие поверхностные слои на глубину порядка 10 нм, что, однако, вполне достаточно для последующих технологических операций [11–13].

Наиболее изучено влияние на полимеры низкочастотных, ВЧ- СВЧ-разрядов, а также разрядов постоянного тока низкого давления. Весьма перспективной альтернативой газоразрядным реакторам являются пучково-плазменные системы [14–16]. Показано, что плазмохимические реакторы, реакционная зона которых представляет

Таблица 1. Параметры генерации различных типов НТП, использованных для модификации полимеров

Параметр	Величина
Ускоряющее напряжение (U)	30 кВ
Ток пучка (I_b)	1–10 мА
Режим сканирования ЭП	Концентрические окружности с диаметром 10 см
Состав и давление (P_m) плазмообразующей среды	O ₂ , 1.5 Торр
Мощность ВЧ-разряда (N_{RF})	25 Вт
Расстояние между выводным окном и образцом	250 мм
Время обработки (τ)	5 мин
Температура материала (T_s)	40°C

собой электронно-пучковую плазму (ЭПП) могут успешно применяться для обработки сложных высокомолекулярных природных соединений, используемых в качестве сырья или полупродуктов для последующего получения из них сорбентов, фитостимуляторов и других продуктов [15, 16].

При одновременном воздействии на плазмообразующую среду двух (или более) ионизаторов генерируется так называемая гибридная плазма (ГП). В настоящем исследовании для формирования достаточно больших плазменных объемов в качестве ионизаторов были использованы электронный пучок (ЭП) в комбинации с ВЧ-разрядом емкостного типа с частотой 13.56 МГц (ВЧЕ-разряд).

В работе [17] показано, что ЭП способен эффективно управлять размерами реакционного объема газоразрядной плазмы и его локализацией в пространстве, потоками активных частиц плазмы, падающими на поверхность обрабатываемого материала, температурой материала и плазмы, а также важными для организации процесса обработки параметрами. При этом сохраняется, а в ряде случаев усиливается, реакционная способность газоразрядной плазмы, обусловленная присутствием ей высокими концентрациями возбужденных частиц. Наличие в ГП интенсивных потоков быстрых электронов пучка, лишь частично деградировавшего при прохождении через достаточно плотный плазмообразующий газ, может привести к нежелательным изменениям в структуре и химическом составе поверхностных слоев материала, в частности стимулировать сшивку полимерных молекул [18].

Задачей настоящего исследования было сравнение химического состава и гидрофильных свойств поверхности полиметилметакрилата (ПММА) и полиэтилентерефталата (ПЭТ), прошедших обработку в ВЧ-разряде, ЭПП и ГП. При этом планировалось экспериментально подтвердить гипотезу о том, что в пучково-плазменных реакторах можно реализовать условия, когда потоки высо-

коэнергичных электронов не приводят к нежелательным изменениям в структуре и химическом составе обрабатываемых полимеров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы промышленно выпускаемых ПММА и ПЭТ обрабатывали в плазмохимическом реакторе, конструкция и принцип работы которого подробно описаны в работе [17]. В этом реакторе возможно получать достаточно большие устойчивые объемы плазмы ВЧ-разряда, а также электронно-пучковой и гибридной плазмы. Все эксперименты выполняли в плазмообразующей среде кислорода спектроскопического класса при давлении $P_m = 1.5$ Торр; остальные параметры, важные для описания режимов обработки, приведены в табл. 1.

Нагрев образца контролировали во время обработки бесконтактным ИК-пирометром Optris LS (Optris GmbH, Германия). Требуемая температура процесса поддерживалась за счет регулировок тока электронного пучка I_b .

Состав поверхности полимеров исследовали методом Фурье-ИК спектроскопии МНПВО с помощью спектрометра Avatar Nicolet 360. В качестве элемента МНПВО использовался кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением, угол отражения 45°. Экспериментально был подобран режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований. Разрешение составляло 2 см⁻¹. Интерпретацию спектров выполняли в соответствии с [19–21].

Химический состав поверхностей ПЭТ и ПММА исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра Theta Probe (Thermo Scientific, США) с монохроматическим AlK α -излучением (1486.6 эВ). Калибровка энергетической шкалы спектрометра проводилась по линии Au4f_{7/2} с энергией связи 84.0 эВ. Интерпретацию РФЭС-спектров выполняли в соответствии с [22–25].

Таблица 2. Энергии связи C1s и O1s и состав поверхности ПЭТ и ПММА до и после обработки в различных типах низкотемпературной плазмы

Пик		Контроль		ВЧ		ЭПП		ГП	
		BE, эВ	Содержание элемента, %	BE, эВ	Содержание, %	BE, эВ	Содержание элемента, %	BE, эВ	Содержание элемента, %
ПЭТ									
C1s	A	283.57	59.19	283.55	23.19	283.49	25.72	283.51	24.81
	B	285.13	8.43	285.17	13.08	284.69	7.71	284.89	7.44
	C	—	—	285.94	6.80	285.57	13.18	285.63	12.40
	D	287.54	8.37	287.60	16.30	287.56	15.20	287.60	15.09
O1s	A	530.71	13.92	530.88	18.96	530.87	19.23	530.84	19.89
	B	532.32	7.44	532.18	21.67	532.18	18.97	532.18	20.38
ПММА									
C1s	A	283.44	43.80	283.54	29.54	283.29	35.55	283.42	31.43
	C	284.99	18.01	285.03	17.81	284.94	17.72	285.00	18.14
	D	287.31	12.26	287.43	16.17	287.21	14.71	287.20	16.37
O1s	A	530.63	13.31	530.87	19.86	530.68	19.22	530.80	19.35
	B	532.20	12.63	532.21	16.62	532.07	12.80	532.10	14.71

Гидрофильность полимеров была охарактеризована путем измерения статического краевого угла смачивания для дистиллированной воды (θ_w) методом падающей капли и с помощью вычисления свободной поверхностной энергии (SFE) γ_{tot} по методу Owens и Wendt [26]. Использовали оптический прибор CAM101 фирмы KSV Instruments LTD (Финляндия), полярной компонентой являлась вода (θ_w , γ_{pol}), а неполярной — дийодометан (θ_{DM} , γ_{disp}). Во избежание деградации свойств плазменно-модифицированной поверхности все упомянутые измерения проводили сразу после обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее существенные изменения в ИК-спектрах ПЭТ и ПММА после плазменной обработки были обнаружены в диапазоне волновых чисел $\nu = 3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, в котором появилась широкая полоса поглощения, характеризующая валентные колебания связей O—H, что предполагает увеличение кислородсодержащих групп на поверхности полимеров. Также отмечалось снижение интенсивности полосы поглощения $\nu = 1712\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C=O в сложноэфирных группах) и нарастание интенсивности пика $\nu = 1686\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C=O в карбоксильных группировках).

В табл. 2 представлен элементный состав и относительные атомные концентрации C и O на поверхностях полимеров до и после их обработки в различных типах кислородной НТП. Данные таб-

лицы показывают, что в результате плазмохимической обработки ПЭТ и ПММА заметно изменилось соотношение атомов C/O по сравнению с исходными образцами. При этом содержание атомов углерода в поверхностном слое обоих полимеров снижалось, в то время как количество атомов кислорода возрастало. Так, в случае ПЭТ после плазменной обработки соотношение C/O уменьшалось с 3.56 (контрольный образец) до 1.61, 1.47 и 1.46 после модификации в ВЧ-разряде, ЭПП и гибридной плазме соответственно. Для контрольного образца ПЭТ пик C1sA (углеродные атомы ароматического кольца) составлял примерно 59% общего количества углерода, тогда как на пики C1sB и C1sD (атомы углерода в метиленовых и сложноэфирных группах) приходится 8.43 и 8.37% соответственно. После плазменной обработки площадь пика C1sA уменьшается, а пиков C1sB и C1sD, наоборот, возрастает. На поверхности ПММА после плазмохимической модификации также увеличивалось содержание кислорода: соотношение C/O составило 2.85 (исходный образец), 1.74, 2.12 и 1.93 (образцы, обработанные в ВЧ-разряде, ЭПП и гибридной плазме соответственно).

Полученные данные свидетельствуют о формировании на полимерных поверхностях новых кислородсодержащих функциональных групп. Причем, как видно из табл. 2, интенсивность окислительных процессов зависит от типа НТП, в котором проводилась обработка: максимальный эффект наблюдался при обработке ПЭТ и ПММА в ВЧ-разряде. Модификация в гибридной плазме не при-

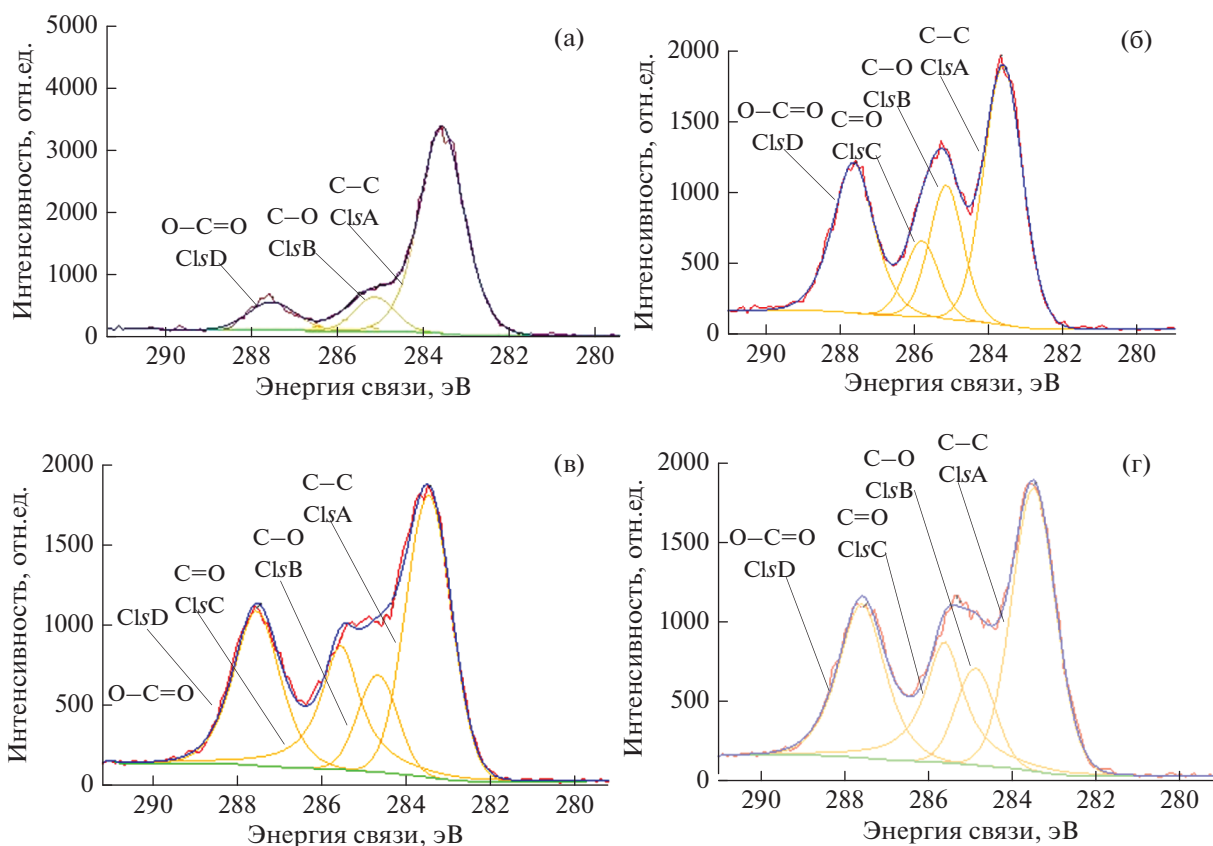


Рис. 1. C1s спектры образцов ПЭТ до и после плазмохимической обработки: (а) необработанный ПЭТ; (б) ПЭТ, обработанный в плазме ВЧ-разряда; (в) ПЭТ, обработанный в ЭПП; (г) ПЭТ, обработанный в гибридной плазме.

водила к дополнительному окислению полимерной поверхности.

Для более детального анализа изменений функциональных боковых групп в результате НТП-обработки C1s спектры образцов ПЭТ были преобразованы с помощью программного обеспечения XPSPEAK (рис. 1). В контрольном образце ПЭТ были выделены три характерных пика с энергиями связи (BE) 283.57, 285.13 и 287.54 эВ, которые могут быть соотнесены со связями C–C ароматического кольца, C–O и O=C–O соответственно (рис. 1а). Эти пики сохранялись и на РФЭС-спектрах всех трех плазменно-модифицированных образцов, однако их интенсивность снижалась приблизительно в 2 раза по сравнению с необработанным ПЭТ.

Кроме того, при анализе спектров НТП-обработанных ПЭТ обнаружен дополнительный пик (пик ClsC на рис. 1б–г), который может принадлежать углероду функциональной группы C=O [27]. После плазмохимического воздействия у образцов ПЭТ также значительно возрастала интенсивность пиков, соответствующих связям C=O (O1sA) и C–O (O1sB) на O1s спектрах.

C1s и O1s спектры ПММА приведены на рис. 2 и 3. Сравнение данных C1s спектров до и после плазменной обработки выявило увеличение площади пика ClsD (O–C=O), которое достигало 35 и 47% при модификации ПММА в ГП и ВЧ-разряде и может быть следствием образования групп карбоновых кислот [23, 24, 28]. Площадь пика ClsA, связанного с углеродом, входящим в состав метиловых и метиленовых групп после НТП-воздействия, напротив, снижалась на 15–25%. В то же время площадь пиков, соответствующих группам C–O (O1sA) и C=O (O1sB), увеличивалась у всех образцов после модификации. У исходного ПММА площадь каждого из этих пиков составляла ~50% от площади общего пика O1s. Однако после обработки в НТП относительные площади и интенсивности пиков ClsA и O1sB различались в 1.2–1.5 раза, причем доля пика, соответствующего группе C=O, была выше, чем у пика C–O группы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при обработке C–C связи на поверхности полимера разрушаются и затем вступают в реакции с активными формами кислорода, нарабатываемыми в НТП, формируя свободные карбонильные группы, а также группы –COOH. Содерж-

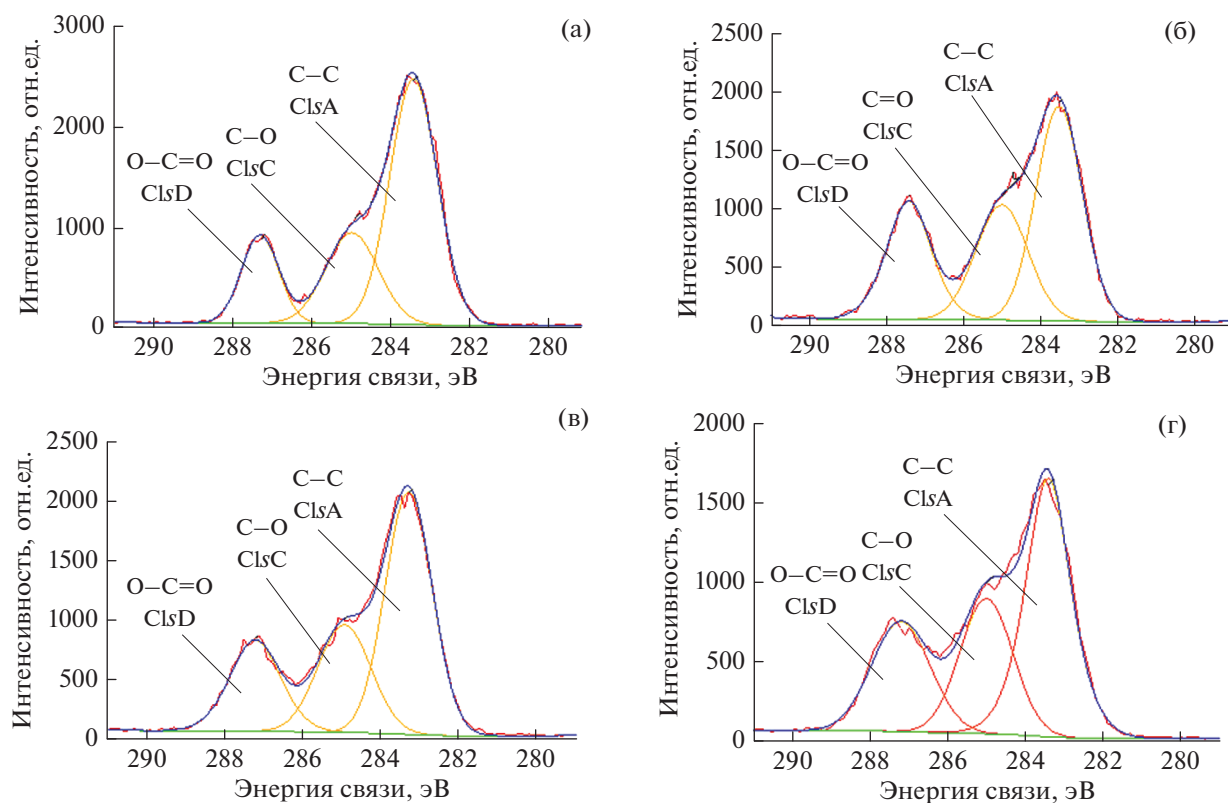


Рис. 2. Cls спектры образцов ПММА до и после плазмохимической обработки: (а) необработанный ПММА; (б) ПММА, обработанный в плазме ВЧ-разряда; (в) ПММА, обработанный в ЭПП; (г) ПММА, обработанный в гибридной плазме.

жание кислородсодержащих группировок зависит от типа НТП, используемого для модификации.

В табл. 3 приведены значения краевых углов смачивания (θ_w и θ_{DM}) и SFE для исходных и плазмохимически модифицированных образцов. Во всех случаях обработка в НТП кислорода повышала гидрофильность ПЭТ и ПММА. Улучшение гидрофильных свойств главным образом происходило за счет увеличения полярной компоненты γ_{pol} . Степень повышения гидрофильности полимера коррелировала с содержанием полярных групп на его поверхности, а наиболее заметные изменения наблюдались в результате воздействия ВЧ-разряда и гибридной плазмы. При этом обработка в ВЧ-разряде и гибридной плазме оказалась одинаково эффективной.

Таким образом, в исследованном диапазоне условий генерации плазмы использование ЭП в комбинации с газоразрядной плазмой не приводит к дополнительному изменению химического состава и смачиваемости ПЭТ и ПММА по сравнению с обработкой ВЧЕ-разрядом. Это позволяет сохранить, а в некоторых случаях и несколько усилить, эффект воздействия плазмы ВЧ-разряда. Инжекция ЭП в реакционный объем создает

целый ряд технологических возможностей и преимуществ гибридной плазмы, которая:

1. Обладает более высокой устойчивостью реакционного объема к контракции при повышении давления плазмообразующего газа (что целесообразно с точки зрения улучшения технико-экономических и эксплуатационных характеристик плазмохимических реакторов) вплоть до значений, при которых ВЧ-разряд филаментируется или вообще не горит;

2. Создает возможность практически безынерционно управлять свойствами и геометрией реакционного объема и, в частности, контролируемым образом локализовать зоны горения ВЧ-разряда на поверхности обрабатываемого полимера. Это позволяет получить на полимерных поверхностях области, физико-химические и/или функциональные свойства, которых скачкообразно (структурированные паттерны) или плавно (градиентные материалы) изменяются в пределах одного образца.

Экспериментальные результаты, подтверждающие такие возможности, можно найти в наших работах [14, 17].

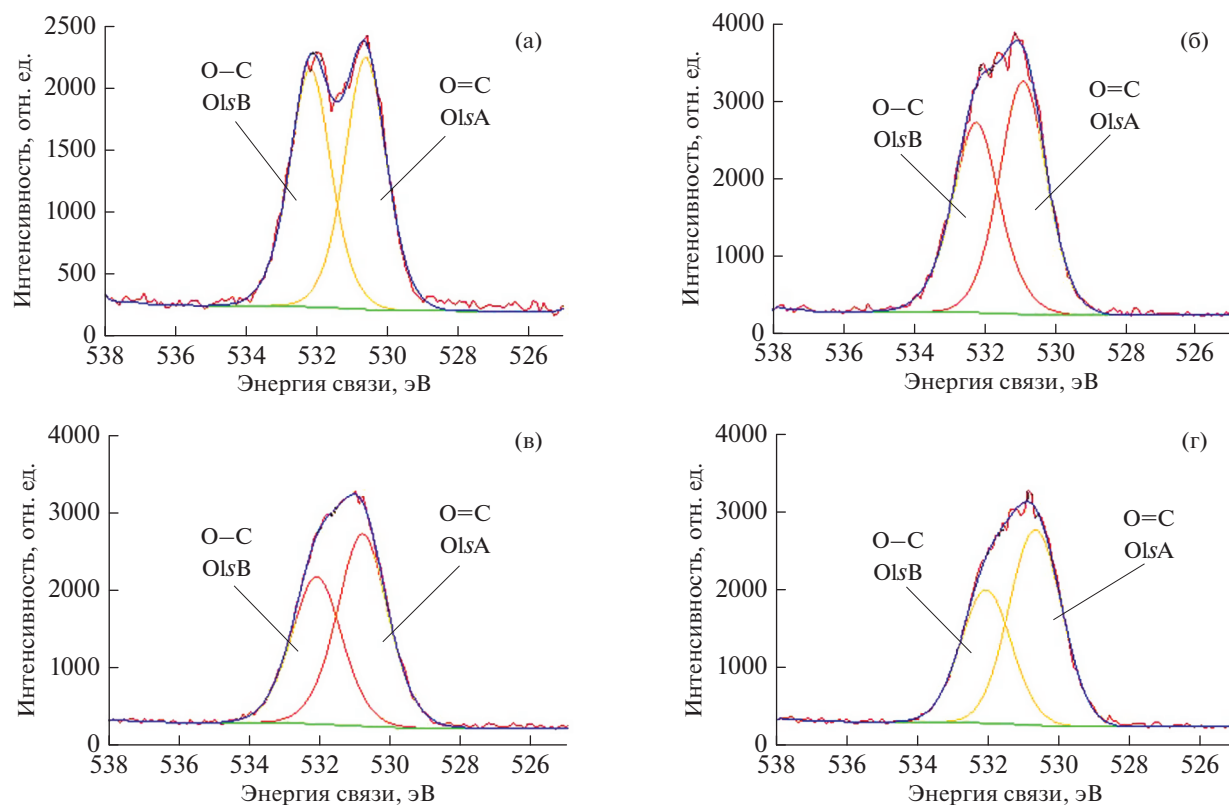


Рис. 3. O1s спектры образцов ПММА до и после плазмохимической обработки: (а) необработанный ПММА; (б) ПММА, обработанный в плазме ВЧ-разряда; (в) ПММА, обработанный в ЭПП; (г) ПММА, обработанный в гибридной плазме.

Таблица 3. Изменения гидрофильных свойств поверхности ПЭТ и ПММА до и после обработки в различных типах низкотемпературной плазмы

Образец	θ_{wz} , град.	θ_{DM} , град.	γ_{pol} , мДж/м ²	γ_{disp} , мДж/м ²	γ_{tot} , мДж/м ²
ПЭТ					
Контроль	80.6 ± 0.2	40.2 ± 1.5	3.3	38.4	42.7
ВЧ	27.3 ± 0.6	36.3 ± 1.8	30.1	40.2	70.4
ЭПП	44.9 ± 0.1	42.8 ± 0.3	19.1	45.8	64.9
ГП	26.8 ± 0.4	36.8 ± 0.2	30.3	41.3	71.6
ПММА					
Контроль	94.9 ± 0.2	67.2 ± 0.5	3.1	14.2	17.3
ВЧ	40.1 ± 0.2	62.3 ± 0.9	45.8	18.9	64.7
ЭПП	54.3 ± 0.1	68.8 ± 0.3	34.9	12.5	47.4
ГП	44.8 ± 0.4	61.5 ± 0.2	43.2	17.5	60.7

Данные представлены в виде среднее значение $\pm$ стандартное отклонение. Все результаты достоверные по сравнению с контролем (необработанный полимер) ($p < 0.05$).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант РФФИ_Аспирант, проект 19-38-90009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maitz M.F. // Biosurf. Biotribol. 2015. V. 1. № 3. P. 161.
2. Ibanez J.G., Rincón M.E., Gutierrez-Granados S. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 9. P. 4731.
3. Sun H-S., Chiu Y-C., Chen W-C. // Polym. J. 2017. V. 49. P. 61.
4. Xu X., He L., Zhu B. et al. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 807.
5. Kusano Y. // J. Adhes. 2014. V. 90. № 9. P. 755.
6. Bhattacharya A., Misra B.N. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 8. P. 767.
7. Sazali N., Ibrahim H., Jamaludin A.S. et al. // IOP Conf. Ser., Mater. Sci. Eng. 2020. V. 788. P. 012047.
8. Wen C.-M., Lin, C.-H. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2021. V. 49. № 1. P. 162.
9. Homola T., Wu L.Y., Černák M. // J. Adhes. 2014. V. 90. № 4. P. 296.
10. Väänänen R., Heikkilä P., Tuominen M., et al. // AUTEX Res. J. 2010. V. 10. № 1. P. 8.
11. Park C.-S., Jung E.Y., Kim D.H. et al. // Materials. 2017. V. 10. № 11. P. 1272.
12. Černák M., Kováčik D., St'ahel P. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2011. V. 53. № 12. P. 124031.
13. Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M. et al. // Plasma Process Polym. 2019. V. 16. P. e1800118.
14. Vasiliev M., Vasilieva T. Beam plasmas: materials production. In: Encyclopedia of Plasma Technology / Ed. Shohet J.L.: Taylor & Francis Inc., USA, 2016. P. 152.
15. Vasilieva T.M., Naumova I.K., Galkina O.V. et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2020. V. 48. № 4. P. 1035.
16. Vasilieva T., Goñi O., Quille P. et al. // Processes. 2021. V. 9. P. 103.
17. Vasiliev M., Vasilieva T., Hein Aung Miat // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52. № 33. P. 335202.
18. Chapiro A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1995. V. 105. № 1–4. P. 5.
19. Накониси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
20. Riau A.K., Mondal D., Yam G.H.F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 39. P. 21690.
21. Drobot M., Trandabat A., Pislaru M. // Acta Chemica IASI, 2019. V. 27. № 1. P. 128.
22. Vandencastele N., Reniers F. // J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena. 2010. V. 178–179. P. 394.
23. Gonzalez E. II, Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F. // Plasma Process. Polym. 2010. V. 7. № 6. P. 482.
24. Gonzalez E. II, Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F. // Langmuir. 2008. V. 24. № 21. P. 12636.
25. Nisol B., Reniers F. // J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena. 2015. V. 200. P. 311.
26. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741.
27. Shen M., Wang L., Chen F. et al. // J. Clean. Prod. 2015. V. 92. P. 318.
28. Gonzalez E. II, Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. № 6. P. 823.

УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

КОНТАКТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2021 г. М. С. Пискарев^а, *, А. В. Зиновьев^а, Е. А. Скрылева^б, Б. Р. Сенатулин^б, А. К. Гатин^с, А. С. Кечекьян^а, М. А. Караханян^д, А. Б. Гильман^а, **, А. А. Кузнецов^а

^аИнститут Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^сФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^дООО “ЭЛЕКТРОХИМПЛАСТ”, ул. Нижегородская, 70, Москва, 109052 Россия

*E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Исследованы контактные свойства, химическая структура и морфология поверхности пленок полипиромеллитимида, модифицированных в разряде постоянного тока на катоде и аноде. Показано существенное улучшение смачиваемости, увеличение работы адгезии, полной поверхностной энергии и ее полярного компонента, сохраняющиеся в течение длительного времени при хранении пленок на воздухе при комнатных условиях. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии изучено изменение химической структуры модифицированных в плазме пленок и показано образование на поверхности кислород- и азотсодержащих групп. Исследование пленок методами атомно-силовой микроскопии свидетельствует об изменении морфологии поверхности и увеличении ее шероховатости. Модифицирование пленок в плазме приводит к существенному улучшению их адгезионных свойств.

Ключевые слова: полипиромеллитимид, разряд постоянного тока, модифицирование на аноде и катоде, смачиваемость, химическая структура, морфология поверхности пленок, адгезионные свойства

DOI: 10.31857/S0023119321040100

Благодаря сочетанию высокой термостойкости, хороших электроизоляционных и механических свойств, полиимидные материалы находят широкое применение при производстве кабельно-проводниковой продукции, в микроэлектронике, авиастроении, а в последнее время в таких перспективных областях, как производство гибких печатных плат, жидкокристаллических дисплеев и в качестве межслойной изоляции интегральных схем [1, 2]. Для обеспечения высокой адгезии поверхности к напыленным слоям металлов, например, Cu, Ag и др., необходимыми условиями являются хорошие контактные и адгезионные свойства поверхности полимерного материала [1, 3].

Поверхность пленок полиимидов имеет гидрофобный характер, величина краевого угла смачивания по воде (θ_v) для пленок полипиромеллитимида составляет 70° – 82° в зависимости от условий их получения [3]. Для улучшения контактных и адгезионных свойств полиимидов используют различные методы модифицирования, которые позволяют придать поверхности полимеров свойство гидрофильности [1]. Известны химические методы, например, воздействие раствором гидроксида калия на пленку Upilex-S [4] или газообразным SO_3 и концентрированной H_2SO_4 при малом времени контакта (~ 30 с) на пленку Upilex 50S [5]. В результате таких воздействий происходят химические реакции и на поверхности полимера образуется значительное количество полярных групп, обеспечивающих высокие адгезионные свойства. Следует отметить, что указанные выше методы являются “мокрыми” и в них используют

живания по воде (θ_v) для пленок полипиромеллитимида составляет 70° – 82° в зависимости от условий их получения [3]. Для улучшения контактных и адгезионных свойств полиимидов используют различные методы модифицирования, которые позволяют придать поверхности полимеров свойство гидрофильности [1]. Известны химические методы, например, воздействие раствором гидроксида калия на пленку Upilex-S [4] или газообразным SO_3 и концентрированной H_2SO_4 при малом времени контакта (~ 30 с) на пленку Upilex 50S [5]. В результате таких воздействий происходят химические реакции и на поверхности полимера образуется значительное количество полярных групп, обеспечивающих высокие адгезионные свойства. Следует отметить, что указанные выше методы являются “мокрыми” и в них используют

агрессивные химические соединения, применение которых минимизируют в современных микроэлектронных технологиях [1, 2]. Кроме того, воздействие раствора КОН приводит к изменению химической структуры достаточно толстого слоя пленки Upilex-S — глубина обработки при 5 мин воздействия составляет ~ 0.5 мкм [4].

В настоящее время одним из наиболее эффективных, технологичных, экологически чистых и используемых на практике в микроэлектронике методов модифицирования контактных и адгезионных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы [6–8], позволяющее изменять свойства тонкого приповерхностного слоя материала [9]. Толщина модифицированного слоя полимеров, определенная экспериментально, составляет от 3 до 50 нм [10–12] в зависимости от природы полимера, вида использованного разряда и условий воздействия.

Известно, что обработка в различного типа разрядах и использование разных газовых сред позволяет изменять контактные свойства полиимидных пленок в очень широком интервале — придавать им свойства гидрофильности [13–16] или увеличивать гидрофобность [17]. Например, обработка пленки KaptonTM в разряде частотой 20 кГц (ток 150 мА, давление рабочего газа 13.3 Па, время 3 мин) позволила уменьшить $\theta_{\text{в}}$ от $74.7^\circ \pm 0.3^\circ$ до $11.4^\circ \pm 0.9^\circ$ в атмосфере Ag и до $9.6^\circ \pm 0.5^\circ$ в атмосфере O_2 [13]. Модифицирование полиимидной мембраны Matrimid 5218 в ВЧ-разряде в атмосфере CF_4 (13.56 МГц, мощность 80 Вт, давление 2.66 Па, время 1–4 мин) приводило к увеличению $\theta_{\text{в}}$ от 70° до 120° [17].

В результате модифицирования на поверхности гидрофилизованных полиимидных пленок наблюдали увеличение количества кислород- и азотсодержащих групп и увеличение шероховатости, обеспечивающих высокие адгезионные свойства пленок при незначительном изменении их толщины, что, несомненно, важно при получении печатных плат, жидкокристаллических дисплеев и межслойной изоляции интегральных схем [13–16].

Данная работа посвящена изучению процесса модифицирования пленок полипиромеллитимида в разряде постоянного тока. Этот метод не использовался ранее для модифицирования полиимидных материалов, в то время как он позволяет разделить воздействие активных частиц плазмы — ионов и электронов, и получить поверхность, характеризующуюся высокой степенью гидрофильности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали пленки полипиромеллитимида (ППИ) марки ПМ-1 (Россия) толщиной 50 мкм, которые по своей структуре идентичны по-

лиимиду марки KaptonTM. Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, которые подробно описаны нами ранее [18]. Пленки предварительно обезжиривали этиловым спиртом, сушили при комнатных условиях и хранили в эксикаторе. Образцы размером 5×5 см² помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный атмосферный воздух, давление в системе составляло $p = 15$ Па, ток разряда $I = 50$ мА, время обработки варьировали от 10 до 60 с.

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), которые измеряли с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям — деионизованной воде ($\theta_{\text{в}}$) и глицерину ($\theta_{\text{глиц.}}$) (погрешность $\pm 1^\circ$). Измерения проводили непосредственно после модифицирования пленок и после хранения в течение 14 сут на воздухе при комнатных условиях. Величину работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов рассчитывали по методике [19] на основании полученных экспериментально величин θ .

Изменения химической структуры пленок изучали методом рентгенофотополупроводниковой спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали с помощью спектрометра PHI5500VersaProbeII с монохроматическим излучением $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов — двойная (с помощью электронной и ионной пушки), диаметр области анализа — 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ и $\text{N}1s$ — по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (E), проводили по $\text{Au}4f$ — 84.0 эВ и $\text{Cu}2p3$ — 932.6 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по E пика спектра $\text{C}1s$ — CN ароматических углеводородов 284.7 эВ [20], погрешность определения энергий связи ± 0.1 эВ.

Морфологию поверхности образцов пленок изучали с помощью атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с использованием стандартных кантилеверов марки HA-NC (НТ-МДТ, Россия) с радиусом закругления острия иглы 10 нм. Измерения проводили в полуконтактном режиме с построением топографии и фазового контраста поверхности. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) опреде-

ляли с использованием программного обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

Адгезионные испытания проводили по методике ASTM 1876-01 [21], широко используемой в научных исследованиях. Ранее этот метод был применен нами для изучения адгезионных характеристик пленок политетрафторэтилена и подробно описан в работе [22]. В качестве адгезивов в экспериментах использовали эпоксидную смолу ЭД-20 горячего отверждения и полиуретановый клей (ПУ). Методики склеивания подробно описаны нами в [22]. Испытания по определению сопротивления отслаивания (A) проводили на разрывной машине Hounsfield H1K со скоростью 100 мм/мин. Результат измерений получен усреднением по 10 тестам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная пленка ППИ характеризуется значениями краевых углов смачивания по воде $\theta_{\text{в.}} = 73^\circ$ и по глицерину $\theta_{\text{глиц.}} = 58^\circ$. На рис. 1 представлено изменение $\theta_{\text{в.}}$ от времени обработки для пленок, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2) при токе разряда $I = 50$ мА и давлении рабочего газа (фильтрованный воздух) $p = 15$ Па. Видно, что увеличение времени обработки в плазме приводит к быстрому уменьшению величины краевого угла смачивания в течение первых 30 с, затем с ростом времени воздействия до 60 с кривые постепенно выходят на плато. Следует отметить, что при времени обработки 50 и 60 с, величины $\theta_{\text{в.}}$ для пленок, модифицированных на аноде, становятся несколько меньше, чем на катоде.

В табл. 1 приведены значения $\theta_{\text{в.}}$ и $\theta_{\text{глиц.}}$ для исходных и модифицированных на катоде и аноде в течение 60 с пленок, а также после их хранения в течение 14 сут на воздухе при комнатных условиях. Представлены рассчитанные значения величины работы адгезии (W_a) по воде и глицерину, поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов. Видно, что воздействие

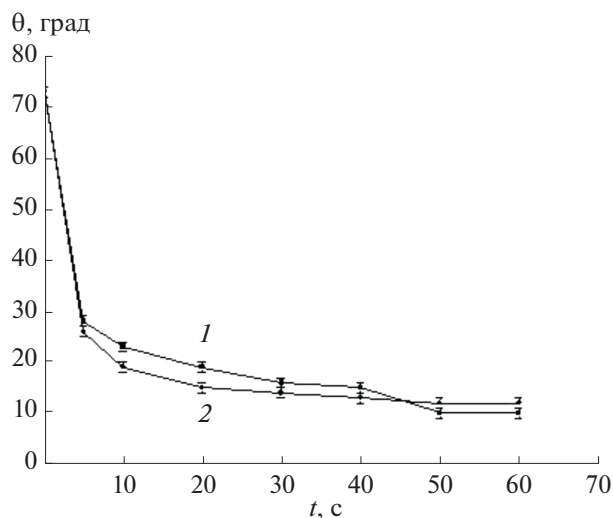


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\text{в.}}$) ППИ пленок от времени обработки в разряде постоянного тока (t) на аноде (1) и катоде (2) ($I = 50$ мА, $p = 15$ Па).

плазмы приводит к практически полному растеканию жидкости — гидрофилизации поверхности полимера, модифицированного как на аноде, так и на катоде, а значения краевых углов смачивания, полученные для пленок, обработанных на катоде и аноде, различаются незначительно. В результате обработки в плазме происходит существенное увеличение работы адгезии, величина γ возрастает в ~ 1.9 раза, а γ^p почти в 6 раз. После хранения пленок в комнатных условиях в течение 14 сут значения $\theta_{\text{в.}}$ и $\theta_{\text{глиц.}}$ в большей степени возрастают у пленок, модифицированных на катоде, однако в обоих случаях поверхность пленок остается гидрофильной ($\theta_{\text{в.}} < 60^\circ$).

В структурной формуле ППИ, представленной на схеме, можно условно выделить 2 части: фраг-

Таблица 1. Величины краевых углов смачивания по воде ($\theta_{\text{в.}}$) и глицерину ($\theta_{\text{глиц.}}$), работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов для исходной, обработанной в плазме на катоде и аноде ($I = 50$ мА, $p = 15$ Па, $t = 60$ с) ППИ пленок и после их хранения на воздухе при комнатных условиях в течение 14 сут

Образец	Время хранения, сут	Угол смачивания, θ , град		W_a , мДж/м ²		Поверхностная энергия, мДж/м ²		
		$\theta_{\text{в.}}$	$\theta_{\text{глиц.}}$	вода	глицерин	γ	γ^p	γ^d
Исходный	—	73	58	94.1	97.0	38.4	9.4	29.0
Обработан на аноде	—	10	9	144.5	126.0	72.2	55.8	16.4
	14	51	40	118.6	112.0	50.0	26.1	23.9
Обработан на катоде	—	12	10	144.0	125.8	71.6	55.0	16.6
	14	59	50	110.3	104.2	43.2	20.7	22.5

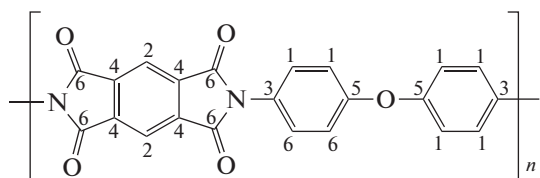
Таблица 2. Справочные значения энергии связи (E) спектров высокого разрешения $C1s$, $O1s$ и $N1s$ для полиимидных пленок марки KaptonTM [20]

E , эВ	$C1s$						$O1s$		$N1s$
	1	2	3	4	5	6	1	2	
	284.7	285.55	285.68	285.76	286.29	288.1	532.03	533.26	

Таблица 3. Атомные концентрации элементов для образцов исходной и обработанных в разряде постоянного тока на катоде и аноде ППИ пленок

Образец	Атомные концентрации, %			Отношение элементов	
	C	O	N	O/C	N/C
Исходный	77.8	16.6	5.3	0.21	0.07
Обработка на катоде	66.0	27.0	7.0	0.41	0.11
Обработан на аноде	68.0	24.0	8.0	0.35	0.12

мент пиромеллитимида (ПМД) и фрагмент оксидианилина (ОДА). Цифрами от 1 до 6 обозначены различные типы атомов углерода в составе полимерной единицы. Справочные значения пиков $C1s$, $O1s$ и $N1s$ приведены в табл. 2 [20].



Пик 1 соответствует 8-ми атомам углерода фенильных фрагментов части ОДА, не связанных с кислородом и азотом; пик 2 — двум атомам углерода ароматического фрагмента ПМД, не связанным с имидными группами; пик 3 — двум атомам углерода фрагмента ОДА, связанным с атомом азота; пик 4 — четырем атомам углерода ароматического фрагмента ПМД, входящими в имидный цикл, пик 5 — двум атомам углерода фрагмента ОДА, связанным с атомами кислорода и пик 6 — четырем атомам углерода карбонильных групп в имидных циклах ПМД. Пики 2–4 расположены очень близко, в диапазоне энергий связи 285.5–285.8 эВ. Сателлиты “встряски” (shake-up), обусловленные переходами $\pi-\pi^*$, в таблице не включены.

Исследования методом РФЭС были проведены для исходной и модифицированных в разряде постоянного тока на катоде и аноде пленок ППИ при $I = 50$ мА и $p = 15$ Па в течение 60 с. Полученные данные представлены на рис. 2, 3 и 4.

В спектре $C1s$ для исходной ППИ пленки (рис. 2а) пики 2–4 представлены одним широким пиком с максимумом в области $E = 285.7$ эВ. В результате разложения его на составные компоненты выделены следующие 4 пика, соответствующие: пик 1 ($E = 284.7$ эВ) — атомам углерода 1 аро-

матических фрагментов; пик 2 ($E = 285.7$ эВ) — атомам углерода 2, 3, 4; пик 3 ($E = 286.4$ эВ) — атомам углерода 5 ароматических фрагментов и пик 4 ($E = 288.6$ эВ) — атомам углерода 6 имидных циклов. В области 290–294 эВ присутствуют сателлиты “встряски” (пики “shake up”), характерные для $\pi-\pi^*$ сопряженных систем.

В спектре $O1s$ исходной пленки (рис. 3а) выделено 2 пика: пик 1 ($E = 532.1$ эВ) во фрагменте ПМД и пик 2 ($E = 533.3$ эВ) во фрагменте ОДА. Также присутствует пики “shake-up” сателлитов в области 536–540 эВ.

В спектре $N1s$ (рис. 4а) исходной пленки присутствует один пик с $E = 400.1$ эВ атомов азота в имидных циклах.

В табл. 3 приведены атомные концентрации (ат.%) элементов C, O и N и их отношения для образцов исходной и обработанных в разряде пленок, а в табл. 4 — параметры спектров высокого разрешения, которые в рамках погрешности совпадают со справочными величинами.

После воздействия плазмы заметные изменения наблюдаются в спектрах $C1s$ пленок ППИ, обработанных на катоде (рис. 2б) и аноде (рис. 2в). Особенно заметны эти изменения у пленок, модифицированных на аноде (табл. 3). Происходит существенное уменьшение интенсивности пика 1 (с 48 до 8%) и увеличение интенсивности пиков 2 (с 35 до 64%) и 4 (с 13 до 22%), сателлиты “встряски” пропадают. Ширина пика 4 на полувысоте (ПШПВ) возрастает от 0.9 эВ до 1.7 эВ. Для пленки, модифицированной на катоде, указанные изменения наблюдались в меньшей степени, а ПШПВ пика 4 увеличилась от 0.9 до 1.2 эВ.

Заметные изменения наблюдаются в структуре пика $O1s$ пленки ППИ, модифицированной на катоде (рис. 3б, табл. 3). В спектре уменьшается интенсивность пика 1 и возрастает интенсивность пика 2. Сателлиты “встряски” присутству-

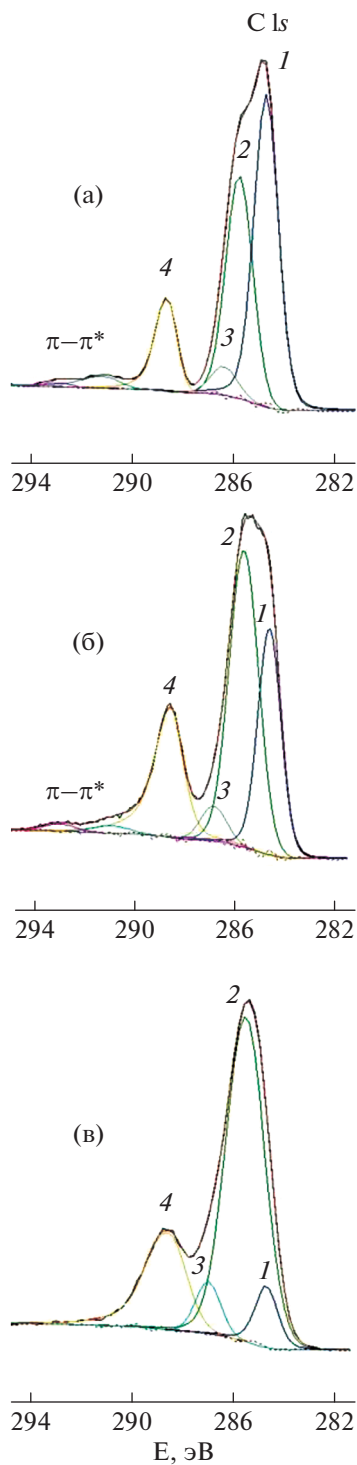


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные C1s спектры исходной ППИ пленки (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 15$ Па, $I = 50$ мА, 60 с) на катоде (б) и аноде (в).

ют, но их интенсивность также меньше, чем в исходном образце. Отношение О/С увеличивается от 0.21 до 0.41. Для пленки, обработанной на

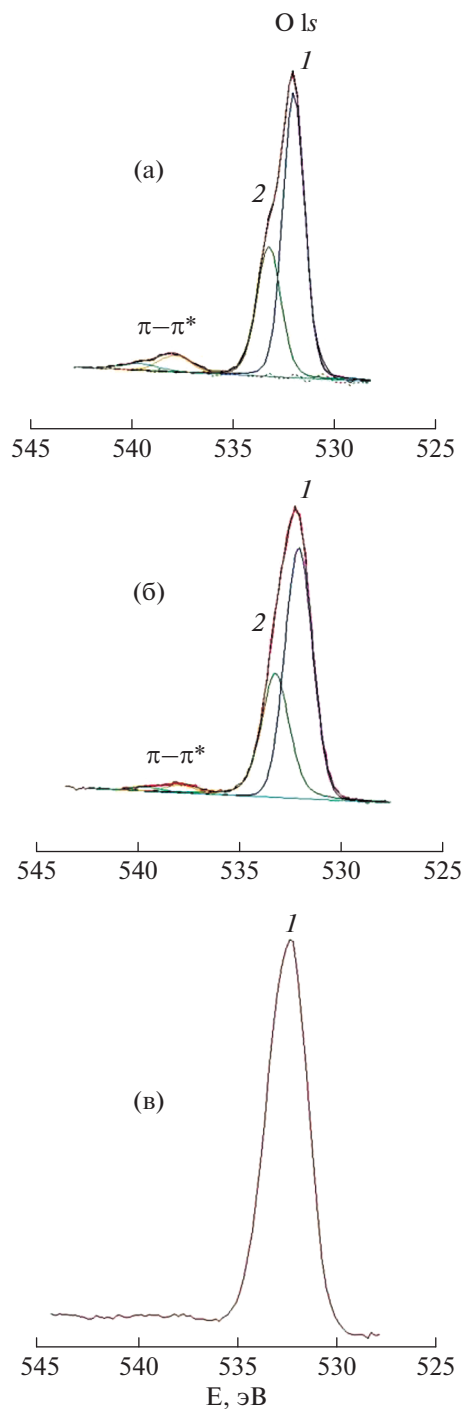


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные O1s спектры исходной ППИ пленки (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 15$ Па, $I = 50$ мА, 60 с) на катоде (б) и аноде (в).

аноде, отношение О/С возрастало до 0.35, при этом спектр O1s полностью терял свои характерные особенности, позволяющие четко выделить два пика с различными энергиями связи, соответствующие двум химическим состояниям кислоро-

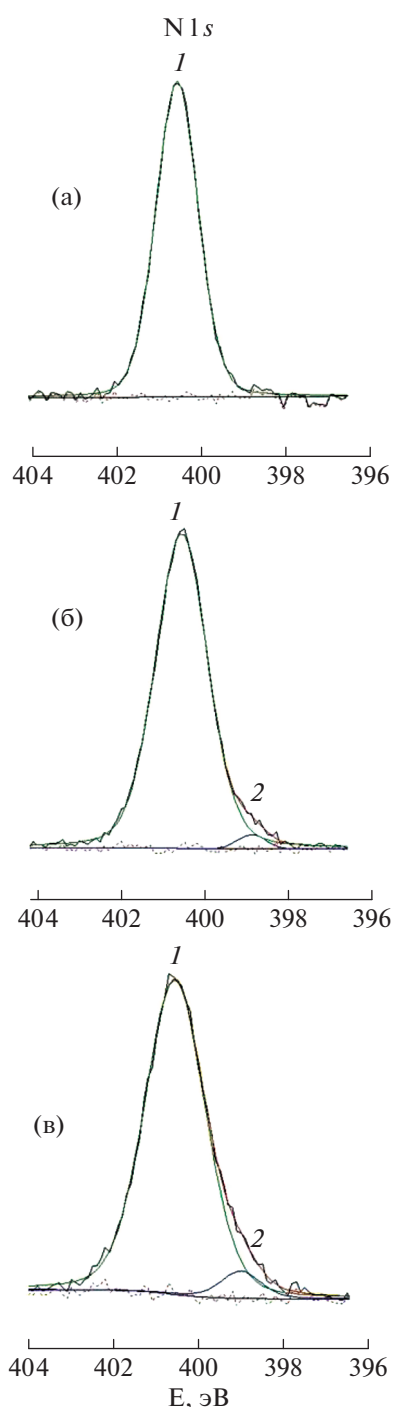


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные N1s спектры исходной ППИ пленки (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 15$ Па, $I = 50$ мА, 60 с) на катоде (б) и аноде (в).

да в структуре полиимида (рис. 3в). Энергия связи спектра O1s после обработки составила 532.5 эВ, что трудно трактовать однозначно, т.к. в этой области могут находиться спектры различных форм кислорода, включая адсорбированные.

В спектрах азота N1s после обработки пленок в плазме и на катоде (рис. 4б), и на аноде (рис. 4в), кроме пика при 400.6 эВ, появляется пик при 399 эВ, соответствующий, по-видимому, группе $-C=N-$ [23], а отношение N/C возрастает от 0.07 до 0.11–0.12.

Таким образом, воздействие плазмы на пленки ППИ, модифицированные в разряде постоянного тока на катоде и аноде, приводит к заметному увеличению на поверхности количества кислород- и азотсодержащих групп, вызывающих существенное увеличение гидрофильности (табл. 1). Образование таких групп может происходить как за счет раскрытия имидных циклов [13–15], так и в результате реакций радиационно-индуцированной окислительной деструкции [24, 25]. Протекание этих реакций под воздействием плазмы связано с высокой поглощенной дозой облучения, локализованной в тонком приповерхностном слое полимера [10].

Было проведено изучение морфологии поверхности исходной и модифицированных в плазме пленок ППИ с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 5 представлено трехмерное АСМ изображение поверхности исходной пленки (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока на катоде (б) и аноде (в) при $I = 50$ мА и $p = 15$ Па в течение 60 с. Расчеты величин средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) показали, что для исходной пленки они составляли 0.51 и 0.89 нм соответственно. После обработки в плазме на аноде наблюдали увеличение R_a и R_{ms} до 0.91 и 1.37 нм, соответственно, а в результате обработки на катоде указанные параметры возрастали до 1.07 и 1.87 нм. Полученные данные свидетельствуют, что воздействие плазмы в обоих случаях приводит к увеличению шероховатости образцов по сравнению с исходными значениями, при этом увеличение шероховатости поверхности более выражено для образцов, обработанных на катоде.

Изучение адгезионных свойств (сопротивления отслаивания, A) было проведено для пар пленок ППИ/ППИ, ППИ/ПЭТФ и ППИ/ПТФЭ. Толщина пленок ПЭТФ составляла 40 мкм, а ПТФЭ 60 мкм. В качестве адгезивов использовали эпоксидную смолу ЭД-20 горячего отверждения и полиуретановый клей (ПУ). Полученные результаты приведены в табл. 5. Видно, что исходные пленки практически не склеивались, тогда как после обработки в плазме величина A возрастала многократно. Для пары полиимидных пленок наблюдали 10-кратное увеличение в случае ЭД-20, а при склеивании с пленкой ПЭТФ – 25-кратное. 30-кратный рост адгезии был найден для пары с ПТФЭ при использовании клея ПУ.

Таблица 4. Параметры спектров высокого разрешения для образцов исходной и обработанных в разряде постоянного тока на катоде и аноде ППИ пленок

Образец	Параметры	C1s				O1s		N1s	
		1	2	3	4	1	2	1	2
Исходный	Е, эВ	284.7	285.7	286.4	288.6	532.1	533.3	400.6	—
	%	48	35	4	13	66	34	100	
Обработка на катоде	Е, эВ	284.7	285.7	286.9	288.6	532.1	533.3	400.6	399.0
	%	28	44	5	23	64	36	98	2
Обработка на аноде	Е, эВ	284.7	285.5	287.0	288.6	532.5		400.6	399.0
	%	8	64	6	22	100		95	5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что обработка полипиромеллитимидных пленок в разряде постоянного тока на катоде и аноде приводит к существенной гидрофиллизации поверхности полимера, сохраняющейся достаточно длительное время. Методом РФЭС показано изменение химической структуры поверхности — образование значительного количества новых кислород- и азотсодержащих групп. С помощью метода АСМ установлены морфологические изменения — увеличение степени шероховатости поверхности пленок по сравнению с исходной. Модифицированные в разряде постоянного

тока пленки обладают высокой адгезией по отношению к различного рода клеям (адгезивам) в парах с полимерами различной химической природы. По-видимому, изменения в поверхностном слое пленок связаны с локализацией высокой суммарной дозы облучения в тонком поверхностном слое толщиной ~20–50 нм, поглощенной образцом при воздействии плазмы [10, 12].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007. Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного

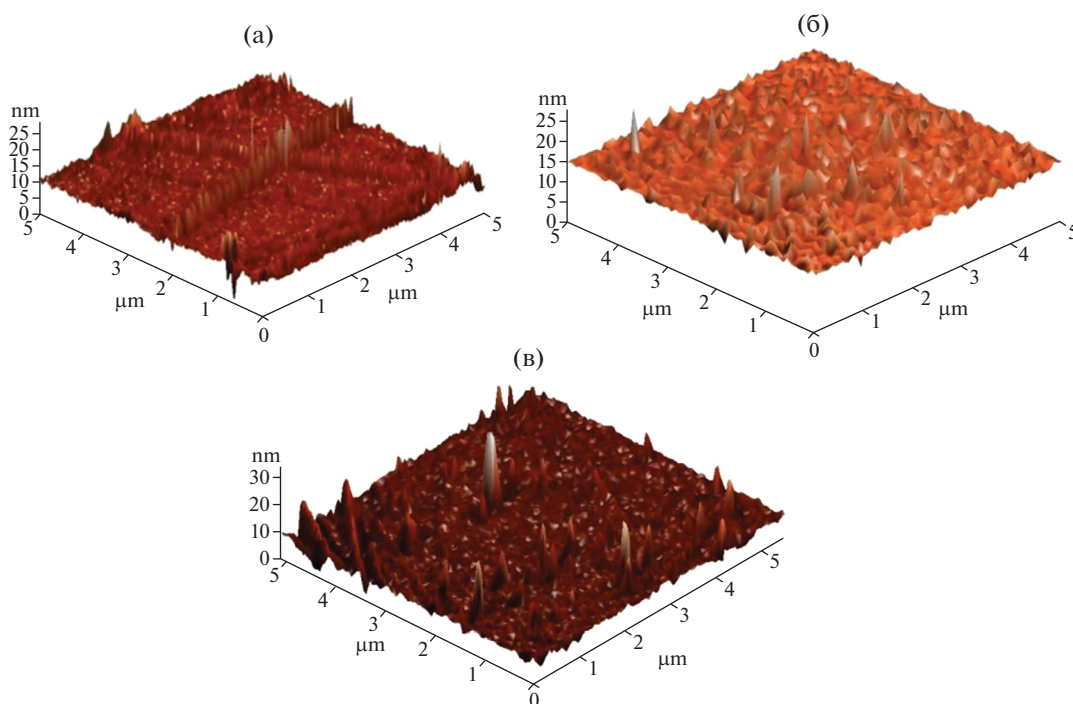
**Рис. 5.** Трехмерное АСМ изображение поверхности исходной ППИ пленки (а) и пленок, модифицированных в разряде постоянного тока ($p = 15$ Па, $I = 0$ мА, 50 с) на катоде (б) и аноде (в).

Таблица 5. Сопротивление отслаивания для исходных и модифицированных на аноде (15 Па, 50 мА, 60 с) ППИ пленок в паре с различными полимерными пленками, полученное в присутствии разных адгезивов

Образец	Клей	Сопротивление отслаивания (Δ), Н/м	
		Исходный образец	Обработан в плазме
ППИ/ППИ	ЭД-20	15 ± 1.2	170 ± 23
ППИ/ПЭТФ		10 ± 1	261 ± 21
ППИ/ПТФЭ	ПУ	10 ± 1	300 ± 27
ППИ/ПЭТФ		142 ± 13	550 ± 47

пользования “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСиС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adhesion in Microelectronics / Eds Mittal K.L., Ahsan T. 2014. Scrivener Publ. LLC. 350 p.
- Ji D., Li T., Hu W., Fuchs H. // Advanced Mater. 2019. V. 31. № 15. 1806070.
- Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, V. 5 / Ed. Mittal K.L. 2009. CRC Press. 424 p.
- Okumura H., Takahagi T., Nagai N., Shingubara S. // J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. 2003. V. 41. № 17. P. 2071.
- Ranuccie E., Sandgren Å., Andronova N., Albertsson A.-C. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 2. P. 1971.
- Cvelbar U., Walsh J., Černák M., de Vries H.W., Reuter S. et al. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 1. 1700228.
- 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., 2019. Amsterdam: Elsevier. 494 p.
- Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M., Uhrlandt D., Šimek M. et al. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 1. 1800118.
- Modification of Polymer Properties / Eds. Jasso-Gastinel F., Kenny J.M. / Fabbri P., Messori M., Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical and Biological Routes. 2016. Cambridge: William Andrew. P. 109.
- Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 325. [Piskarev M.S., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gilman A.B., Kuznetsov A.A. // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 4. P. 299.]
- Corbella C., Pranda A., Portal S., De Los Arcos T. et al. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 6. 1900019.
- Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 76. [Yablokov M.Yu., Sokolov I.V., Malinovskaya O.S., Gilman A.B., Kuznetsov A.A. // High Energy Chem. 2013. V. 47. № 1. P. 32.]
- Tasaka S., Hibi K. // J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. 1992. V. 30. P.1425.
- Гильман А.Б., Шифрина Р.Р., Поганов В.К., Тузов Л.С., Венгерская Л.Э., Григорьева Г.А. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 79.
- Lin Y.-S., Liu H.-M., Tsai C.-W. // J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 2023.
- Lin Y.-S., Liu H.-M., Chen H.-T. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. P. 744.
- Khosravifard S., Hosseini S.S., Boddohi S. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 24. 48824.
- Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. // Plasma Process. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.
- Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. P. 152
- Briggs D. Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 1998. 198 p.
- ASTM 1876-2001 // Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).
- Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. // Клеи, герметики, технологии. 2016. № 10. С. 15.
- Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003.
- Kuroda S.-I., Mita I. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. №. 6. P. 611.
- Sroog, C.E. // Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. № 4. P. 593.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+547.024+547.263+577.1

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕМИХИНОНОВ С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III)

© 2021 г. В. С. Кособуцкий*

Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

*E-mail: kasabutski@bsu.by

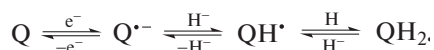
Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119321040082

Семихиноны ($Q^{\cdot-}$) образуются при одноэлектронном восстановлении хинонов (Q) или окислении гидрохинонов (QH_2):



Хиноны являются активными участниками важнейших биохимических окислительно-восстановительных процессов. Именно этот процесс обратимого восстановления лежит в основе биологического использования хинонов. При транспорте электронов по дыхательной цепи в присутствии восстановителей типа НАД убихиноны переходят из хинонной формы в гидрохинонную и обратно через образование семихинонов. Аналогичные превращения претерпевают пластохиноны при транспорте электрона в процессах фотосинтеза [1–3]. Природные и синтетические антиоксиданты на основе бифенолов в процессах ингибирования перекисного окисления липидов превращаются в семихиноны



Многие хиноны используются как лекарственные препараты для лечения онкологических и других заболеваний [4–6]. В биосистемах существуют ферментативные и неферментативные системы восстановления хинонов, витаминов К. Их восстановление идет через образование семихинонов. В работе исследуется возможность окисления семихинонов ионами железа. Этот процесс может приводить к нарушению хинон-гидрохинонных превращений в биосистемах, а также к нарушению процессов антиоксидации с участием дифенолов в живых и неживых системах.

Семихиноны генерировали действием γ -излучения на водные 1 моль/л растворы пропанола-2, содержащие 0.001 моль/л тетраметил-1,4-бензохинон. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Концентра-

цию $Fe_2(SO_4)_3$ варьировали в интервале $(1-6) \times 10^{-4}$ моль/л. Перед облучением растворы многократно насыщали аргоном в шприце, при этом воздух в растворах замещался аргоном. Облучение проводили в запаянных стеклянных ампулах. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 0.11 Гр/с. Ацетон анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором. Ионы Fe^{+2} анализировали калориметрическим методом с использованием 2,2'-дипиридила [7]. Коэффициент экстинкции раствора малиновой окраски составил 8700 л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ при длине волны 522 нм.

Под действием излучения в воде образуются радикальные частицы радиолиза воды: $\cdot OH$, e_{aq}^- , H с радиационно-химическими выходами 2.8, 2.8, 0.55 молекула/100 эВ соответственно [8]. Образование семихинонов в исследованных системах осуществлялось непосредственно по быстрой реакции (1) и за счет окисления гидроксиизопропильных радикалов хиноном (реакция (4)).

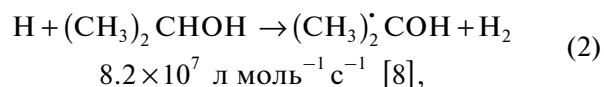
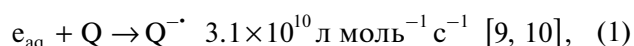


Таблица 1

$G_{Fe^{+3}} \times 10^4, M$	$G_{aq},$ молекула/100 эВ	$G_{Fe^{+2}},$ ион/100 эВ
0	3.41 ± 0.21	0
1	4.17 ± 0.22	0.80 ± 0.19
2	4.64 ± 0.21	2.27 ± 0.18
3	4.79 ± 0.25	2.87 ± 0.27
4	5.03 ± 0.28	3.85 ± 0.51
6	6.02 ± 0.28	4.24 ± 0.33

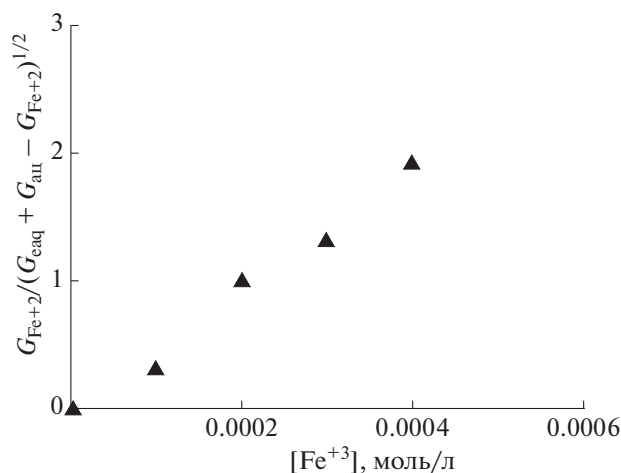
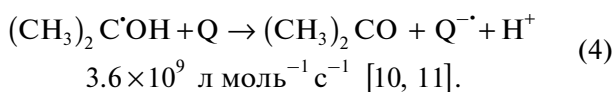
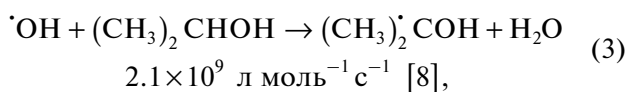


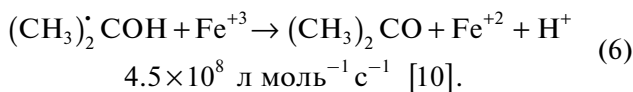
Рис. 1. С .



Семихиноны присутствовали в растворе (рН 7) преимущественно в анионной форме, так как рК их диссоциации 4.95 (реакция (5))



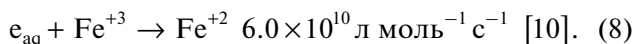
Образование ацетона происходило по реакции (4). Окисление радикалов $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ON}$ ионами Fe^{+3} (реакция (6)) практически не протекало, так как константы скоростей реакций (4) и (6), а также концентрации Q и Fe^{+3} различаются на порядок



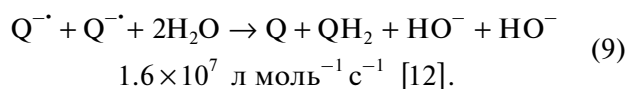
Образование ионов Fe^{+2} , преимущественно, шло по реакции (7)



так как возможная реакция (8) имеет меньшую скорость по сравнению с реакцией (1) из-за преобладания концентрации хинона над концентрацией ионов Fe^{+3} .

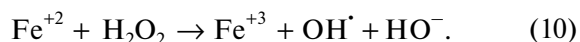


Параллельно реакции (7) протекала и реакция (9) диспропорционирования семихинонов



Полученные зависимости выходов ацетона ($G_{\text{ац}}$) и ионов Fe^{+2} ($G_{\text{Fe}^{+2}}$) от концентрации ионов Fe^{+3} приведены в табл. 1.

Возрастание выхода ацетона, в основном, связано с образованием в растворах ионов Fe^{+2} и их реакцией (10) с пероксидом водорода



Для оценки константы скорости (k_7) реакции (7) окисления семихинонов ионами Fe^{+3} применим метод стационарных концентраций, согласно которому скорость образования радикалов равна скорости их гибели в реакциях. В условиях радиационного инициирования скорость образования частиц (V_o) выражается соотношением: $V_o = (G P)/(100N)$, где G – радиационно-химический выход частицы, молекула/100 эВ; P – мощность поглощенной дозы, 6.9×10^{17} эВ/(л с); N – число Авогадро, 6×10^{23} молекула/моль. Тогда, из условий стационарности и в соответствии с реакциями (1), (2) и (3) следует, что

$$G_{\text{eq}} P/100N = k_1[\text{e}_{\text{aq}}]_{\text{ст}}[\text{Q}], \quad (11)$$

$$G_{\text{H}} P/100N = k_2[\text{H}]_{\text{ст}}[(\text{CH}_3)_2\text{CHON}], \quad (12)$$

$$G_{\text{он}} P/100N = k_3[\text{OH}]_{\text{ст}}[(\text{CH}_3)_2\text{CHON}]. \quad (13)$$

Для семихинонов $\text{Q}^{\cdot-}$ с учетом реакций (1), (4), (7) и (9) получаем уравнение (14)

$$k_1[\text{e}_{\text{aq}}]_{\text{ст}}[\text{Q}] + k_4[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ON}]_{\text{ст}}[\text{Q}] = 2k_9[\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}}^2 + k_7[\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}}[\text{Fe}^{+3}]. \quad (14)$$

С другой стороны, в соответствии с реакцией (7) получаем выражение (15):

$$G_{\text{Fe}^{+2}} P/100N = k_7[\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}}[\text{Fe}^{+3}]. \quad (15)$$

С учетом выражений (11) и $k_4[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ON}]_{\text{ст}}[\text{Q}] = G_{\text{ац}} P/100N$ уравнение (14) приобретает вид (16)

$$G_{\text{eq}} P/100N + G_{\text{ац}} P/100N = 2k_9[\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}}^2 + k_7[\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}}[\text{Fe}^{+3}]. \quad (16)$$

Из уравнения (15) находим: $[\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}} = (G_{\text{Fe}^{+2}} P/100N)/k_7[\text{Fe}^{+3}]$, подставляем в выражение (16) и получаем (17)

$$(G_{\text{eq}} + G_{\text{ац}}) P/100N = 2k_9[(G_{\text{Fe}^{+2}} P/100N)/k_7[\text{Fe}^{+3}]]^2 + G_{\text{Fe}^{+2}} P/100N. \quad (17)$$

Преобразованием выражения (17) получаем уравнение (18)

$$G_{\text{Fe}^{+2}} / (G_{\text{eq}} + G_{\text{ац}} - G_{\text{Fe}^{+2}})^{1/2} = 10k_7 N^{1/2} / (2k_9 P)^{1/2} [\text{Fe}^{+3}]. \quad (18)$$

На рис. 1 приведено графическое решение уравнения (18) в координатах $G_{\text{Fe}^{+2}}/(G_{\text{eaq}} + G_{\text{aц}} - G_{\text{Fe}^{+2}})^{1/2} - [\text{Fe}^{+3}]$, из которого получаем, что $10k_7N^{1/2}/(2k_9P)^{1/2} = 4646 \pm 860$. Отсюда $k_7 = (2.8 \pm 0.5) \times 10^3$ л моль⁻¹ с⁻¹. Тангенс угла наклона прямой рассчитывали по начальным точкам приведенной зависимости, исключая последнюю точку, выпадающую из линейной зависимости. При высоких концентрациях Fe^{+3} эти ионы существенно конкурируют с хиноном за e_{aq} по реакции (8), вызывая выпадение последней точки.

Таким образом ионы железа (III) способны окислять семихиноны. Константа скорости этой реакции составляет $(2.8 \pm 0.5) \times 10^3$ л моль⁻¹ с⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлакова Е.Б., Храпова Н.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 9. С. 1540.
2. Beyer R.E. // Free Rad. Biol. Med. 1990. V. 8. № 6. P. 545.
3. Ленинджер А. Основы биохимии. Т. 2. М.: Мир, 1985. 368 с. / Lehninger A.L. Principles of Biochemistry. Worth Publishers, Inc. 1982.
4. Silverman R.B. Organic chemistry of drug design and drug action. San Diego: Academic Press, 1992. 422 p.
5. Wardman P. Free radical mechanisms in anti-cancer drug research. In "Radiation chemistry: Present Status and Future Trends." / Ed. by Jonah C.D., Madhava Rao B.S. The Netherlands: Elsevier Science B.V. 2001. 739 p.
6. Mukherjee T. Radiation chemistry of quinones. In "Radiation chemistry: Present Status and Future Trends." / Ed. by Jonah C.D., Madhava Rao B.S. The Netherlands: Elsevier Science B.V. 2001. 739 p.
7. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа (с Изменениями N 1, 2). Группа Н09.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М: Наука, 1986. 440 с.
9. Ilan Y.A., Czapski G., Meisel D. // Biochim. Biophys. Acta. 1976. V. 430. P. 209.
10. <https://kinetics.nist.gov/solution/>
11. Patel K.B., Willson R.L. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1973. № 4. P. 814.
12. Denisov E.T., Khudyakov I.V. // Chem. Rev. 1987. V. 87. № 6. P. 1313.
13. Patel K.B., Willson R.L. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1973. № 4. P. 814.

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 58.03: 54-77: 631.53.027.34

ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОСЕКУНДНОГО ИМПУЛЬСНО-
ПЕРИОДИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ПОСЕВНЫЕ КАЧЕСТВА СЕМЯН И ПРОДУКТИВНОСТЬ ПШЕНИЦЫ

© 2021 г. А. А. Буренина^а, Т. П. Астафурова^а, Е. Н. Сурнина^{а, *}, А. Н. Бутенкова^а,
О. П. Кутенков^б, Э. А. Соснин^{а, б}, М. А. Большаков^{а, б}, В. В. Ростов^б

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского
отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), просп. Академический, 2/3, Томск, 634055 Россия

*E-mail: ensurnina@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Изучено влияние предпосевной обработки семян пшеницы наносекундным импульсно-периодическим рентгеновским излучением (ИПРИ) с дозой 0.07 Гр и частотами повторения импульсов 13 и 25 Гц на посевные качества семян и продуктивность растений. После обработки семян ИПРИ с частотой 25 Гц увеличивались размеры зародыша и его частей, а также урожайность зерна на 10.5% относительно контроля. Полученные результаты показали перспективность дальнейших исследований механизма стимулирующего действия и расширение спектра исследуемых хозяйственно-ценных культур с целью выявления их видо- и сортоспецифичности.

Ключевые слова: наносекундное импульсно-периодическое рентгеновское излучение, *Triticum aestivum* L, стимуляция, предпосевная обработка семян

DOI: 10.31857/S0023119321040057

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений в современной науке и технике является научное обоснование практического использования в сельском хозяйстве физических факторов воздействия, в частности ионизирующих излучений. Преимуществом их является: более высокая экологичность, сохранность ценных качеств и свойств облученной продукции, технологичность процессов радиационной обработки, повышенные экономические показатели [1].

Впервые эффект радиационной стимуляции был описан М. Мальдиным и К. Тувиным в 1899 г. через три года после открытия рентгеновских лучей [2]. Ускорение прорастания семян, облученных рентгеновскими лучами, привлекло внимание многих исследователей. Так, в работе В.П. Чехова и И.К. Замараевой, начатой в 1930 г., проводилось облучение семян и растений (пшеница, бобовые, ячмень) в лабораторных и полевых условиях. В ходе опытов изучали проникаемость семян различных культур к излучению, влияние условий облучения на размеры опытных растений, воздействие рентгеновских лучей на

рост растений при облучении зародыша и эндосперма (в стадии сухих семян), а также летальные дозы для сухих и набухших семян. Дозы облучения варьировали ориентировочно от 300 до 1600 Гр. Было обнаружено, что снижение дозы облучения обеспечивает наибольшее стимулирующее действие на растения. Помимо того изучалась возможность предпосевной стимуляции сухих и влажных семян с последующим лабораторным и полевым выращиванием. В результате было впервые установлено, что сухие семена, вопреки ранее установившемуся мнению, также являются чувствительными к рентгеновским лучам [3].

В 1960–1980-е годы активно развивались методы радиационной предпосевной обработки семян с целью повышения урожая и улучшения качества продукции. В частности, было показано, что облучение семян сельскохозяйственных культур ускоряет прохождение первых фаз онтогенеза растений, сокращает сроки созревания и, в конечном итоге, приводит к увеличению урожая зерновых и картофеля на 5–20%. При этом дозы, рекомендуемые для радиационной стимуляции

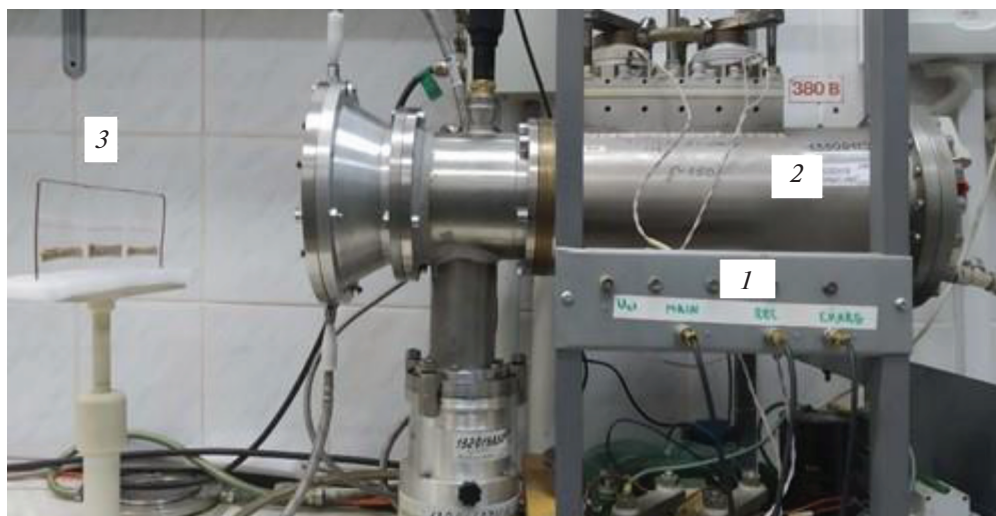


Рис. 1. Установка для облучения семян “СИНУС-150”: 1 — источник ИПРИ, 2 — излучатель ИПРИ, 3 — облучаемые семена пшеницы.

семян, составляли 3–40 Гр [1]. Предпосевное облучение семян способствует повышению экономической эффективности возделывания сельскохозяйственных культур за счет ускорения роста и развития растений, сокращения сроков созревания и увеличения урожайности.

В последние годы стали появляться данные о том, что импульсно-периодическое рентгеновское излучение эффективно влияет на различные биологические объекты и процессы при разных частотах повторения наносекундных импульсов и дозах менее 1 Гр [4–6]. Целью настоящей работы было выяснение возможности стимуляции развития растений (пшеницы) после однократной предпосевной обработки семян наносекундным ИПРИ с дозами менее 0.1 Гр.

МЕТОДИКА

Объектом исследования являлись семена мягкой яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Ирень, посевные качества которых определяли по ГОСТ 12038. Перед закладкой опыта семена обрабатывали ИПРИ с поглощенной дозой 0.07 Гр и частотами повторения импульсов 13 и 25 Гц. В качестве контроля использовали необработанные семена.

Источником рентгеновского излучения служил лабораторный ускоритель электронов “Синус-150” Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), обеспечивающий ускоряющее напряжение 270 кВ, ток электронного пучка 2.5 кА, длительность импульса на полувысоте 4 нс. В режиме генерации ИПРИ это обеспечивает импульсные дозы рентгеновского излучения до 100 мР за импульс и с энергией фотонов в диапазоне 90–

120 кэВ. [7]. Пакеты с зерном пшеницы (по 100 зерен) однократно подвергались действию 4000 импульсов с дозой 1.8 мР за импульс с частотами повторения 13 и 25 Гц (рис. 1).

Выбор дозы и частот повторения режимов облучения зерна обусловлен результатами ранее проведенных экспериментов (данные не опубликованы). Измерение проводилось с помощью электростатического дозиметра с кварцевым волокном Arrow-Tech 138 (Arrow-Tech, Inc. США), измеряющего экспозиционные дозы. Поскольку биологические эффекты определяются величиной поглощенной дозы, то измеренные величины экспозиционной дозы пересчитывались в величины поглощенной дозы, исходя из соотношения: экспозиционная доза 1 Р с погрешностью до 5% соответствует поглощенной дозе 0.873 рад в воздухе или 0.95 рад в биологической ткани, что соответствует 0.0095 Гр. Текущий контроль облучения зерен осуществляли с помощью осциллографа TDS-6604 (Tektronix Inc., США) и датчика, установленного непосредственно в излучателе ИПРИ.

Полевые исследования проводили на территории Учебно-экспериментального участка СибБС ТГУ (г. Томск) согласно методике Б. А. Доспехова [9]. Площадь листьев пшеницы определяли по линейным размерам листа, умноженным на расчетный коэффициент (для пшеницы — 0.67) [10]. Чистую продуктивность фотосинтеза рассчитывали по формуле Кидда, Веста и Брикса [10]. Качество зерна определяли на инфракрасном спектрофотометре Инфракром ФТ-10 (Россия).

Таблица 1. Анатомические показатели семян пшеницы после обработки ИПРИ

Вариант опыта	ППС почечки, мм ²	ППС зародышевого корешка, мм ²	ППС зародыша, мм ²
Контроль	1.71 ± 0.05	1.69 ± 0.10	3.40 ± 0.14
13 Гц	1.65 ± 0.04	1.50 ± 0.10	3.15 ± 0.12
25 Гц	2.00 ± 0.07*	1.85 ± 0.09*	3.84 ± 0.15*

Примечание. ПСС — площадь продольного сечения, знаком * отмечены достоверные различия при $p \leq 0.05$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Имеются данные, что малые дозы рентгеновского облучения могут положительно влиять на всхожесть и урожайность различных видов растений. Так, облучение семян солодки и клематиса рентгеновскими и гамма-лучами в стимулирующей дозе 1.0, 1.5 и 5.0 Гр способствовало более ускоренному их развитию, а также увеличению всхожести в среднем на 20–60% [11, 12].

Исследования, проведенные с семенами пшеницы в лабораторных условиях показали, что через сутки после набухания у семян, подвергнутых облучению ИПРИ при частоте импульсов 25 Гц отмечено увеличение размеров зародыша на 9–17% относительно контроля (табл. 1, рис. 2). Это указывает на то, что предпосевная обработка семян пшеницы ИПРИ с указанной частотой может ускорять прорастание семян.

Одним из основных посевных показателей семян являются их лабораторные энергия прорастания и всхожесть. По требованиям к качеству семян зерновых культур всхожесть должна быть не менее 92% (Гост Р 52325). В нашей работе использовались семена, у которых энергия прорастания составила 88%, а лабораторная всхожесть 90%, что ниже нормы. Несмотря на пониженный процент лабораторной всхожести, отмечена тенденция к увеличению полевой всхожести семян, прошедших однократную предпосевную обработку ИПРИ с частотами повторения рентгеновских импульсов 13 и 25 Гц. Так, в контроле полевая всхожесть составила $34.92 \pm 3.00\%$, а у облученных семян с частотами повторения 13 и 25 Гц со-

ответственно $38.96 \pm 3.07\%$ и $38.63 \pm 1.72\%$. Также отмечено увеличение длины корня пшеницы и площади листовой поверхности в разные сроки измерений, а также весовых параметров. Площадь листовой поверхности растений в опытных вариантах достигала максимума в фазу кушения (30 дней), у контроля — в фазу колошения (37 дней), а затем уменьшалась к фазе созревания семян за счет отмирания нижних листьев. Статистически значимое увеличение показателей наблюдалось при частоте повторения импульсов 13 и 25 Гц на 27.5 и 32.2% соответственно в фазу кушения (рис. 3а). Значения удельной поверхностной плотности листа (УППЛ) были схожими и увеличивались в процессе онтогенеза растений — от 3.87 мг/см² в фазу начала кушения до 5.93 мг/см² в фазу начала созревания семян (рис. 3б). Отмечена тенденция увеличения длины корня, сухой массы надземной части и корня в фазе созревания семян (52 дня) при частоте повторения импульсов 13 и 25 Гц, на 12.1–32.3% в зависимости от показателя (рис. 4).

В формировании урожайности большую роль выполняют фотосинтетические процессы, за счет которых образуется основная масса органического вещества. Одним из показателей фотосинтетической деятельности растений является чистая продуктивность фотосинтеза (ЧПФ), характеризующая накопление вегетативной массы за определенный период времени. Проведенные исследования показали, что ЧПФ в фазе кушения — колошения в контрольном варианте составила 3.77 ± 0.23 г/м² в сутки, у опытных вариантов с обработкой ИПРИ



Рис. 2. Анатомия семян пшеницы (срезы семян спустя 1 день после замачивания).

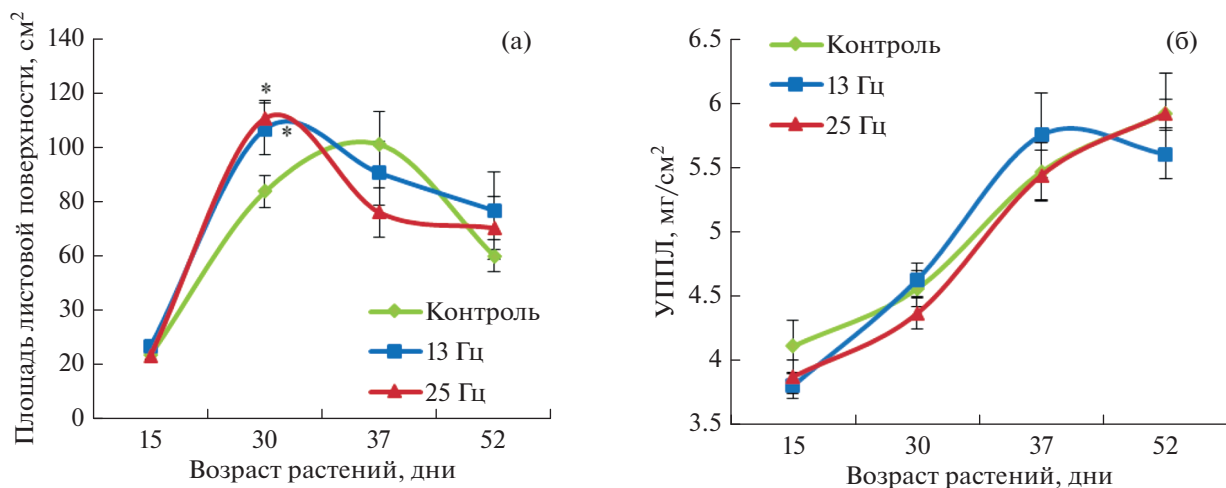


Рис. 3. Влияние обработки ИПРИ на площадь листовой поверхности (а) и УПЛ (б). * — достоверные различия между контролем и опытом при $p \leq 0.05$

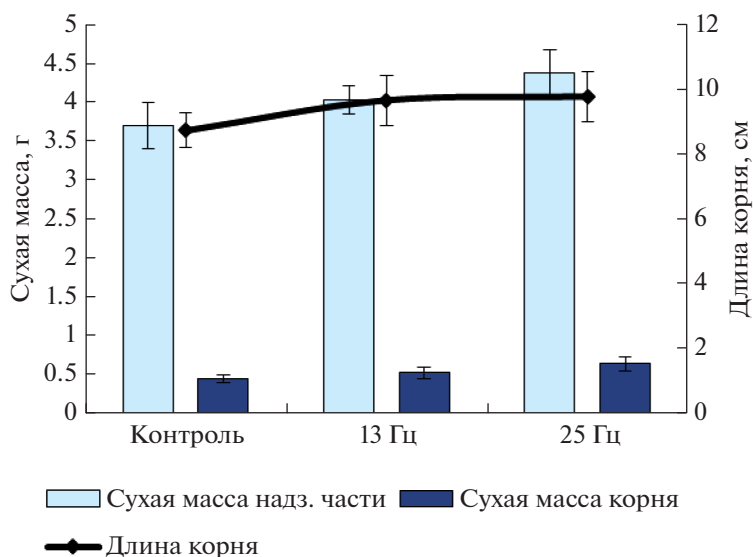


Рис. 4. Влияние обработки ИПРИ на длину корня и весовые параметры пшеницы в фазу созревания семян.

при частоте повторения импульсов 13 и 25 Гц показатели превышали контроль на 6.9 и 10.1% соответственно.

Урожайность яровой пшеницы в значительной степени зависит от числа растений на единицу площади, продуктивной кустистости, массы 1000 штук семян, количества зерен в колосе и выживаемости растений. Анализ данных в конце вегетационного периода показал, что воздействие ИПРИ на семена оказало влияние на структуру урожая пшеницы. При частоте повторения импульсов 25 Гц увеличилось количество продуктивных побегов на 13.2%, а урожайность зерна на 10.5% относительно контрольных значений (табл. 2). При 13 Гц количество продуктивных по-

бегов также увеличилось, а урожайность зерна возросла на 7.9% по сравнению с контролем.

Наряду с урожайностью важным показателем является качество зерна и содержание таких основных компонентов как белок и клейковина. Белок (протеин) — исключительно важное питательное вещество, определяющее пищевую ценность зерна. Белок хлебных злаков включает незаменимые аминокислоты, которые не синтезируются в животном организме: лизин, метионин, треонин, триптофан и др. Селекционеры работают над повышением их содержания в зерне [13]. По литературным данным известно, что существенное влияние на содержание белка в зерне пшеницы оказывают экологические факторы, условия веге-

Таблица 2. Влияние уровня облученности ИПРИ на структуру урожая пшеницы

Параметры	Вариант опыта		
	контроль	13 Гц	25 Гц
Высота растений, см	107.11 ± 0.85	106.43 ± 0.80	105.99 ± 0.86
Количество продуктивных побегов	242.00 ± 6.42	259.75 ± 10.10	274.00 ± 8.95*
Длина колоса, см	9.08 ± 0.13	8.79 ± 0.10	9.03 ± 0.12
Масса колоса, г	1.80 ± 0.05	1.74 ± 0.04	1.85 ± 0.05
Число зерен в колосе, шт	33.2 ± 0.80	31.63 ± 0.53	33.3 ± 0.73
Масса зерна в колосе, г	1.42 ± 0.04	1.37 ± 0.03	1.46 ± 0.04
Масса 1000 шт. семян, г	42.18 ± 0.87	41.76 ± 0.57	43.11 ± 0.71
Урожайность зерна, г/м ²	245.61 ± 6.28	265.05 ± 9.19	271.42 ± 7.37*

Примечание. Знаком * отмечены достоверные различия при $p \leq 0.05$.

тационного периода, наследственные особенности сортов, а также взаимодействие между ними [14]. В настоящей работе было показано, что предпосевная обработка семян ИПРИ не оказала отрицательного воздействия на качество зерна пшеницы нового урожая, а в варианте с частотой облучения 13 Гц отмечена тенденция к увеличению содержания белка и клейковины. Так, содержание белка в контроле составило $15.57 \pm 0.19\%$, в вариантах с частотой облучения 13 и 25 Гц — $16.03 \pm 0.24\%$ и $15.67 \pm 0.26\%$. Содержание клейковины в контроле было $26.74 \pm 1.17\%$, а при облучении 13 и 25 Гц — $27.22 \pm 0.41\%$ и $26.46 \pm 0.91\%$ соответственно.

Таким образом, однократная предпосевная обработка семян пшеницы с. Ирень длительного срока хранения оказала стимулирующий эффект на рост и развитие растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенной работы подтвердили возможность стимулирующего действия малых доз наносекундного импульсно-периодического рентгеновского излучения на семена пшеницы. После обработки семян ИПРИ с поглощенной дозой 0.07 Гр при частоте повторения импульсов 25 Гц увеличивались размеры зародыша и его частей, а урожайность зерна превышала контроль на 10.5%. При частоте повторения импульсов 13 Гц урожайность зерна увеличилась на 7.9%.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ, проект № 8.1.29.2018 и частично в рамках Государственного задания ИСЭ СО РАН, проект № FWRM-2021-0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексахин Р.М., Санжарова Н.И., Козьмин Г.В., Гераськин С.А., Павлов А.Н. // Вестник Российской академии естественных наук. 2014. № 1. С. 78.
2. Гродзинский Д.М. Радиобиология растений. Киев: Наукова думка, 1989. 384 с.
3. Чехов В.П., Замараева И.К. // Труды Томского государственного университета. 1932. Т. 85. С. 23.
4. Litvyakov N.V., Rostov V.V., Buldakov M.A., Bolshakov M.A., Afanas'ev K.A., Astapenko A.N., Kutenkov O.P., Cherdentstva N.V. // Biophysics (Suppl. 1). 2005. V. 50. P. 51.
5. Большаков М.А., Либрихт О.К., Князева И.Р., Ельчанинов А.А., Климов А.И., Ростов В.В. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2007. Т. 47. № 1. С. 22.
6. Васильев С.А., Степанова Е.Ю., Кутенков О.П., Беленко А.А., Жаркова Л.П., Лебедев И.Н., Большаков М.А., Ростов В.В. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2012. Т. 52. № 1. С. 31.
7. Артемов К.П., Ельчанинов А.А., Кутенков О.П. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 5. С. 66.
8. Погода и климат: справочно-информационный портал [Электронный ресурс]. 2004-2019. URL: <http://www.pogodaiklimat.ru> (дата обращения: 10.11.2020).
9. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Колос, 1985. 351 с.
10. Гродзинский А.М., Гродзинский Д.М. Краткий справочник по физиологии растений. К.: Наукова думка, 1973. 591 с.
11. Лаханова К.М., Сарсембаева М.У. // Успехи современного естествознания. 2015. № 6. С. 119.
12. Коротков О.И., Зубкова Н.В. // Сборник научных трудов ГНБС. 2017. Т. 145. С. 280.
13. Жилкин А.А., Тютюма Н.В. // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2003. № 8. С. 94.
14. Поладова Г.Г. // Аграрная наука. 2011. № 12. С. 13.

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 53.047,53.097,537.533.9,537.533.2

ПРЕДПОСЕВНАЯ ОБРАБОТКА СЕМЯН ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ
ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В АТМОСФЕРЕ

© 2021 г. С. Ю. Дорошкевич^а, К. П. Артёмов^а, Н. Н. Терещенко^{б,е}, Т. И. Зюбанова^{б,е},
М. С. Воробьёв^{а,*}, Е. Е. Акимова^{б,е}, О. М. Минаева^{б,е}, Е. А. Покровская^с,
В. И. Шин^а, М. С. Торба^{а,д}, В. А. Леванисов^д

^аИнститут сильноточной электроники СО РАН, просп. Академический 2/3, Томск, 634055 Россия

^бСибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального научного центра агробиотехнологий Российской академии наук, ул. Гагарина, 3 (а/я 1668), Томск, 634050 Россия

^сНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

^дТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
просп. Ленина, 40, Томск, 634050 Россия

^еНациональный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*E-mail: vorobyovms@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Цель данной работы заключалась в поиске оптимальных режимов предпосевной обработки семян яровой пшеницы импульсным низкоэнергетическим электронным пучком. Для выбора оптимальных режимов облучения измерена и рассчитана величина поглощенной дозы в пшенице. В результате биотестирования выявлено улучшение морфологических параметров проростков пшеницы при режиме: энергия пучка 100 кэВ, поглощенная доза 15 кГр. Зависимость между интенсивностью облучения семян и откликом фитопатогенной микрофлоры имеет нелинейный характер, при этом происходит частичное обеззараживание зерна.

Ключевые слова: электронный пучок, яровая пшеница, обработка пучком электронов, поглощенная доза

DOI: 10.31857/S0023119321040069

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире высокотехнологичная обработка, к которой можно отнести обработку пучками заряженных частиц, находит все большее распространение в разных областях промышленности, науки и техники [1, 2]. В частности, обработка низкоэнергетическими электронными пучками с энергиями до 300 кэВ позволяет воздействовать на материалы, не оказывая при этом существенного влияния на глубине более 1 мм. А, как известно, именно предпосевная обработка поверхностного слоя зерна является одной из наиболее актуальных задач, поскольку, в данном случае, воздействие низкоэнергетического электронного пучка позволяет проводить дезинфекцию и дезинсекцию поверхности зерна, не только не повреждая зародыш, но и обеспечивая его стимуляцию за счет действия тормозного рентгеновского излучения [3, 4].

При этом по сравнению с такими традиционно используемыми в растениеводстве методами химический и физической предпосевной обработки как опрыскивание семян стимуляторами роста растений, растворами микроэлементов и т.п., прогрев токами высокой частоты, ультрафиолетовое и лазерное облучение, метод облучения ионизирующим излучением имеет преимущества по интенсивности воздействия на объекты и по стабильности получаемых результатов [5].

Основной целью исследований, представленных в данной статье, было изучение влияния на всхожесть семян яровой пшеницы облучения импульсным электронным пучком средних энергий (100–160 кэВ), основных морфометрических параметров и степени поражения растений возбудителями корневых гнилей с определением оптимальных режимов облучения.

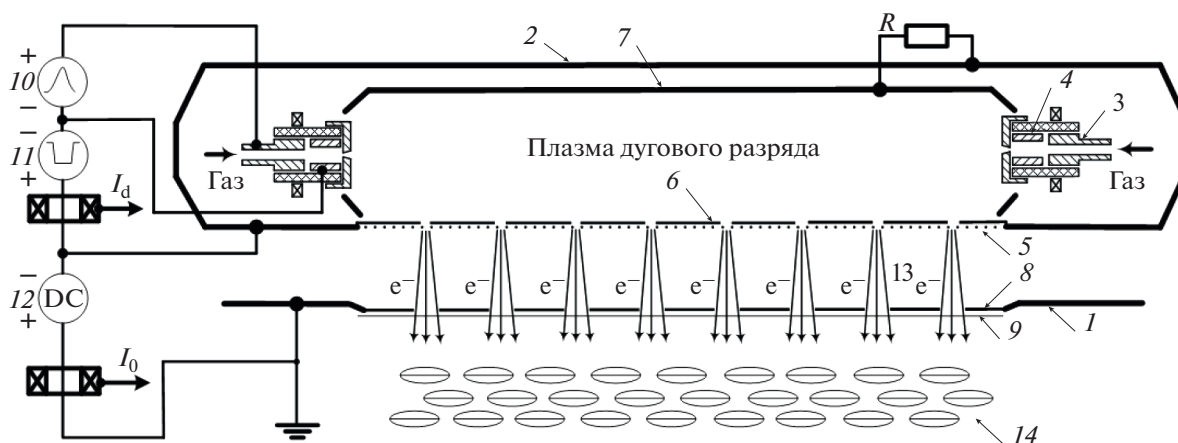


Рис. 1. Схема ускорителя электронов с сетчатым плазменным катодом: 1 – вакуумная камера; 2 – плазменный эмиттер; 3 – катод; 4 – поджигающий электрод; 5 – эмиссионная сетка; 6 – маска; 7 – полый анод; 8 – опорная решетка; 9 – выводная фольга; 10 – источник питания поджига; 11 – источник питания разряда; 12 – источник высокого напряжения; 13 – пучок электронов; 14 – зерно.

В качестве тест-объекта была выбрана яровая пшеница (*Triticum aestivum* L.), сорт Ирень (разновидность – мильтурум) [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты по предпосевной обработке зерна проводились на широкоапертурном ускорителе электронов “Дуэт” (рис. 1) с выводом пучка в атмосферу [7]. Ускоритель позволяет формировать электронный пучок сечением $750 \times 150 \text{ мм}^2$ в импульсно-периодическом режиме со следующими параметрами: энергия электронов 100–200 кэВ; амплитуда тока пучка в атмосфере 5–30 А; длительность импульсов тока пучка 10–300 мкс; частота следования импульсов $1\text{--}50 \text{ с}^{-1}$; неоднородность плотности тока по сечению пучка $\pm 10\%$; максимальная средняя мощность пучка в атмосфере 5 кВт; плотность энергии пучка в атмосфере $10\text{--}500 \text{ мДж см}^{-2}/\text{имп.}$. Благодаря сетчатой/слоевой стабилизации границы эмиссионной плазмы в ускорителях такого типа, параметры пучка имеют широкий диапазон регулировки и слабо зависят друг от друга.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ

Измерения поглощенной дозы проводились с использованием стандартных образцов пленочных дозиметров СО ПД(Э)-1/10 (поглощенная доза 1–10 кГр, размер $10 \times 30 \text{ мм}$, погрешность измерения $\leq 15\%$). Стандартный образец представляет собой упаковку, в которой находятся три пленки. Каждая пленка имеет основу из лавсана толщиной 100 мкм и чувствительный слой 30 мкм. Поскольку при энергиях электронного пучка 100–200 кэВ длина пробега электронов сравнима с толщиной

пленки, то облучение стопки пленок позволяет измерить распределение дозы по глубине. При облучении трех пленок, сложенных стопкой, измерение дозы можно представить следующим образом: верхняя пленка (самая ближняя к пучку) фиксирует дозу непосредственно на поверхности глубиной 30 мкм, средняя пленка – на глубине 130–160 мкм, нижняя – на глубине 260–290 мкм. Измерение оптической плотности пленок проводилось с помощью спектрофотометра СПЕКС ССП 715-1 на длине волны 550 нм.

Измерение дозы при разных ускоряющих напряжениях проводились при одинаковой плотности энергии пучка ($15 \text{ Дж см}^{-2}/\text{имп.}$) путем изменения длительности импульса пучка при сохранении его амплитуды тока. В табл. 1 приведены значения поглощенной дозы в зависимости от количества импульсов и энергии пучка. В каждом режиме облучалось одновременно три пленки, расположенных параллельно друг другу на расстоянии 30 мм от выводного фольгового окна, затем измерялась их оптическая плотность относительно опорного образца, рассчитывалось среднее арифметическое оптической плотности, и определялась поглощенная доза в данном режиме.

Из табл. 1 видно, что поглощенная доза пропорциональна количеству импульсов с учетом погрешности измерения дозиметрических пленок и условий поставленного эксперимента. В режиме 100 кэВ и $N = 4$ импульсов оптическая плотность превысила предел измерения данных пленок ($1.19 = 10.0 \text{ кГр}$), поэтому более точное значение дозы в данном режиме измерить не удалось. Повышение энергии электронов приводит к тому, что большее число электронов способно преодолеть первую дозиметрическую пленку без взаимодействия с ней, что хорошо видно из табл. 1,

Таблица 1. Измеренная поглощенная доза в зависимости от ускоряющего напряжения

Количество импульсов	Энергия электронов, кэВ	Средняя оптическая плотность	Поглощенная доза, кГр
1	100	0.40	3.3
2		0.78	6.5
4		1.21	>10
1	130	0.36	3
2		0.77	6.4
4		1.16	9.8
1	160	0.20	1.6
2		0.36	3
4		0.66	5.5

Таблица 2. Распределение поглощенной дозы по глубине

Количество импульсов	Энергия электронов, кэВ	Верхняя пленка		Средняя пленка	
		Оптическая плотность	Поглощенная доза, кГр	Оптическая плотность	Поглощенная доза, кГр
2	100	0.61	5.1	0.00	0
20		1.34	>10	0.02	<1
2	130	0.66	5.5	0.00	0
20		1.36	>10	0.01	<1
2	160	0.35	2.9	0.08	<1
20		1.35	>10	0.86	7.2

когда увеличение энергии до 160 кэВ приводит к снижению поглощенной дозы в первой пленке. Сходство поглощенной дозы при 100 и 130 кэВ, вероятно, связано с тем, что для этих энергий большая часть электронов имеет длину пробега в пленке меньшую или равную толщине этой пленки.

Чтобы измерить распределение поглощенной дозы по глубине облучалась стопка из трех дозиметрических пленок (табл. 2). В серии из 20-ти импульсов верхняя пленка темнеет настолько, что значение оптической плотности уходит в насыщение, но при этом в средней пленке фиксируется некоторое значение поглощенной дозы, которую не позволяет зафиксировать серия из двух импульсов. Нижний предел измерения используемых пленочных дозиметров составляет 1 кГр, что соответствует 0.12 оптической плотности относительно опорного образца, поэтому более точно определить дозу <1 кГр с данными пленками не представляется возможным. Таким образом при энергии электронов 100 и 130 кэВ в средней пленке фиксируется доза на уровне погрешности измерений. При энергии 160 кэВ в средней

пленке зафиксировано 7.2 кГр за 20 импульсов, следовательно, за один импульс доза в средней пленке (на глубине 130–160 мкм) составляет около 0.36 кГр. Нижняя пленка зафиксировала отличную от опорного образца оптическую плотность (0.02) только при режиме 160 кэВ 20 импульсов. Из этого можно сделать следующий вывод: при обработке электронами с энергией 100–130 кэВ суммарная вводимая в образец доза сосредоточена на глубине до 130 мкм, а при энергии 160 кэВ происходит распределение дозы по глубине до 260 мкм.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ

Для верификации результатов измерений пленочными дозиметрами, было проведено численное моделирование. Используемый в работе код ЕРНСА2 [8], основанный на методе Монте-Карло, позволяет в барьерной геометрии моделировать прохождение электронов, позитронов и фотонов через различные среды (либо набор сред) с учетом потерь энергии, упругого и неупругого рассеяния, а также генерации тормозного излучения. Область моделирования состояла из нескольких слоев: алю-

Таблица 3. Величины доз в трех слоях воды для различных начальных энергий

Слой воды (номер пленки)	Энергия электронов, кэВ	Доза на один электрон, Гр	Полная поглощенная доза, кГр
1	100	2.75×10^{-10}	3.10
2		0	0
3		0	0
1	130	1.04×10^{-9}	4.53
2		2.03×10^{-12}	0.01
3		0	0
1	160	1.15×10^{-9}	2.16
2		3.36×10^{-10}	0.63
3		0	0

Таблица 4. Поглощенная доза на один электрон на разной толщине слоя углерода в зависимости от начальной энергии электронов

Толщина слоя углерода, мм	Доза в слоях углерода на один электрон, Гр						
	100 кэВ	110 кэВ	120 кэВ	130 кэВ	140 кэВ	150 кэВ	160 кэВ
0.0–0.05	1.64×10^{-10}	4.16×10^{-10}	6.69×10^{-10}	8.52×10^{-10}	9.55×10^{-10}	1.01×10^{-9}	1.02×10^{-9}
0.05–0.25	2.22×10^{-13}	5.52×10^{-12}	2.81×10^{-11}	7.19×10^{-11}	1.34×10^{-10}	2.05×10^{-10}	2.82×10^{-10}
0.25–0.75	5.97×10^{-15}	8.85×10^{-15}	7.87×10^{-15}	9.72×10^{-15}	1.11×10^{-14}	1.07×10^{-14}	1.21×10^{-14}

миниевая фольга толщиной 30 мкм (закрывает выводное окно установки), слой воздуха толщиной 30 мм (воздушный зазор между выводным окном и облучаемым объектом) и последовательный набор слоев: вода, лавсан, вода, лавсан, вода, лавсан. Электроны инжектировались в расчетную область с левой границы с начальной энергией 100–160 кэВ. Оценка дозы в моделировании проводилась для слоев воды той же толщины, что и чувствительный слой пленки 30 мкм. Толщина слоев лавсана составляла 100 мкм. Все дозы (табл. 3), полученные в моделировании, отражают поглощенную дозу, которую создает один электрон в мишени площадью 1 см². Для расчета полной поглощенной дозы D в слое использовалась формула

$$D = (j \times t_{pulse} \times D_e) / q_e, \quad (1)$$

в которой j – плотность электронного тока пучка 10 мА/см², D_e – поглощенная доза, приведенная к одному электрону, t_{pulse} – длительность импульса 90, 35 и 15 мкс для энергии 100, 130 и 160 кэВ соответственно, q_e – заряд электрона.

Из полученных данных (табл. 1, 2 и 3) видно, что результаты моделирования качественно подтверждают распределение поглощенной дозы, полученное при измерении пленочными дозиметрами. Некоторые расхождения могут быть

вызваны погрешностью пленочных дозиметров, недостаточной энергией электронов для применения данных дозиметров (рабочий интервал энергий 0.3–10 МэВ), неоднородностью плотности тока пучка в масштабе одной ячейки выводного окна ускорителя.

Далее было проведено моделирование распределения поглощенной дозы в зерне по глубине. Область моделирования так же состояла из нескольких слоев: алюминиевая фольга 30 мкм, слой воздуха 30 мм, слой углерода 1 мм (имитирует сплошной одинарный слой зерен) с плотностью равной плотности зерна пшеницы 1.3 г/см³. На рис. 2 приведено распределение дозы по глубине для различных начальных энергий электронов пучка. Видно, что основная часть электронов с начальной энергией до 160 кэВ поглощается во внешнем слое углерода толщиной менее 250 мкм (семенная оболочка зерна), там же создается и основная доза. Внутренняя часть углеродного слоя (эндосперм) облучается существенно меньше. Основным источником дозы во внутренней части – тормозное рентгеновское излучение, генерируемое во внешнем слое и, в значительно меньшей степени в фольге выводного окна. В табл. 4 приведены численные значения поглощенной дозы по толщине слоя. Полученные значения позволяют оценить суммарную поглощенную дозу в раз-

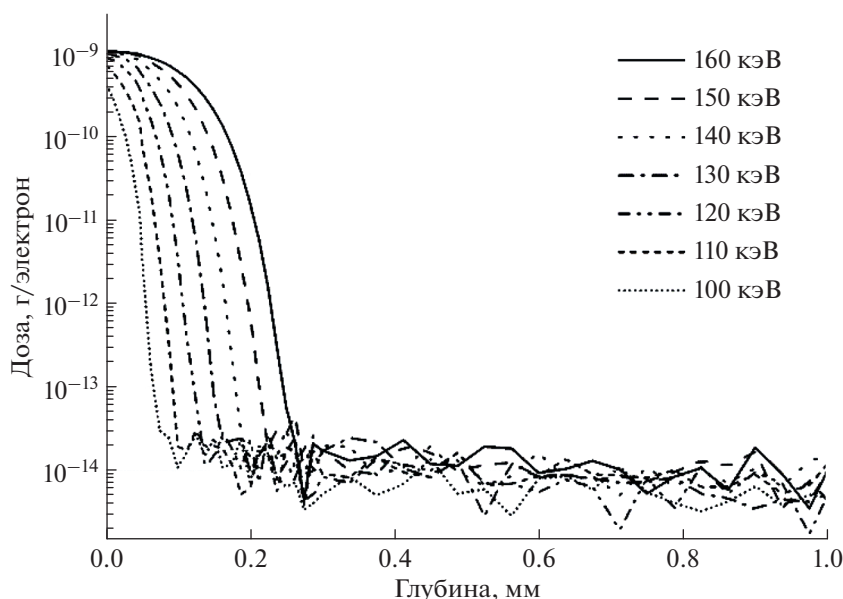


Рис. 2. Распределение поглощенной дозы в модельном слое пшеницы в зависимости от начальной энергии электронов.

ных слоях зерна при разных энергиях электронов, используя формулу (1).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Обработка семян яровой пшеницы импульсным электронным пучком проводилась с одной стороны, на расстоянии 30 мм от выводной фольги ускорителя. Оценку воздействия различных режимов обработки проводили рулонным методом. Инкубационный период составлял 7 сут. Результаты биотестирования (4-х кратная повторность) сравнивались с контрольными необработанными семенами. Всхожесть выражали как процент проросших семян от общего числа семян, заложенных в рулон. Морфометрические показатели включали высоту проростков, сырую массу и массу высушенных проростков. Интенсивность поражения проростков возбудителями корневых гнилей оценивали по стандартной методике в соответствии с рекомендациями [9]. В предварительных экспериментах обработка пшеницы электронным пучком с энергией 160 кэВ приводила к практически полному ингибированию роста семян, поэтому далее рассматривались режимы при 100 и 130 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты модельного эксперимента с предпосевным облучением семян яровой пшеницы в исследованных режимах импульсного электронного воздействия показали, что положительное влияние на всхожесть семян оказало облучение,

характеризующееся наименьшей энергией электронов 100 кэВ, но наибольшей поверхностной дозой облучения — 15 кГр. При более высокой энергии (130 кэВ), независимо от дозы облучения, были отмечены эффекты снижения всхожести семян (табл. 5).

Как известно одной из основных задач предпосевного облучения семян ускоренными электронами является уменьшение степени их обсеменения фитопатогенными микроорганизмами. Однако ряд авторов отмечают, что режимы обработки, обеспечивающие выраженный бактерицидный и фунгистатический эффект, к сожалению, как правило, оказывают ингибирующее воздействие на показатели всхожести облученных семян [10]. В связи с этим подбор оптимальных параметров облучения, не оказывающих при этом негативного влияния на рост и развитие растений, по-видимому, является одной из наиболее актуальных задач при разработке способов предпосевного обеззараживания семян с использованием источников ионизирующего облучения.

Результаты модельного эксперимента показали, что режим обработки, обусловивший максимальные показатели всхожести семян, одновременно оказал статистически достоверное воздействие на увеличение высоты и массы растений яровой пшеницы. Так при энергии 100 кэВ и поверхностной дозе 15 кГр высота растений была на 11.6% выше, чем в контроле. Прибавка зеленой массы по сравнению с вариантом без облучения составила 6% (табл. 5).

Увеличение энергии электронов до 130 кэВ даже при малой поверхностной дозе облучения

Таблица 5. Влияние различных режимов облучения семян электронным пучком на всхожесть и основные морфометрические параметры проростков яровой пшеницы

Режимы обработки семян	Всхожесть, %	Высота растений, см	Масса 100 сырых растений, г	Масса 100 сухих растений, г
Контроль	93.0 ^{+2.6} _{-3.2}	8.17 ± 0.21	8.96 ± 0.07	0.65 ± 0.01
100 кэВ, 3 кГр	90.5 ^{+2.7} _{-3.1}	8.62 ± 0.20	9.25 ± 0.26	0.67 ± 0.02
100 кэВ, 15кГр	94.0 ^{+2.4} _{-2.9}	9.12 ± 0.21	9.49 ± 0.11	0.67 ± 0.01
130 кэВ, 3 кГр	88.0 ^{+3.4} _{-3.9}	7.89 ± 0.20	8.16 ± 0.53	0.65 ± 0.02
130 кэВ, 15 кГр	89.3 ^{+3.2} _{-3.7}	7.59 ± 0.26	7.62 ± 0.12	0.63 ± 0.01

Таблица 6. Влияние различных режимов облучения семян ускоренными электронами на зараженность проростков возбудителями корневых гнилей

Режимы обработки семян	Общая зараженность, %	Фузариоз, %	Гельминтоспориоз, %	Альтернариоз, %	Плесневые грибы, %
Контроль	59.0 ± 5.5	2.67	17.33	34.00	4.67
100 кэВ, 3кГр	66.0 ± 4.6	2.25	29.75	30.25	3.75
100 кэВ, 15кГр	57.3 ± 5.6	0.67	23.33	30.66	2.00
130 кэВ, 3 кГр	58.0 ± 5.6	2.67	22.33	27.67	5.33
130 кэВ, 15кГр	51.6 ± 5.7	3.00	11.67	31.67	4.33

(3 кГр) оказало негативное воздействие на семена пшеницы, обусловив тенденцию к снижению высоты и массы растений. При этом увеличение поверхностной дозы облучения до 15 кГр вызвало уже статистически достоверное ингибирование роста яровой пшеницы: высота растений по сравнению с контролем снизилась более чем на 7%, а масса растений — почти на 15% (табл. 5).

Предпринятый в модельном опыте анализ степени поражения растений яровой пшеницы возбудителями корневых гнилей показал, что характер воздействия облучения на грибную флору, колонизирующую поверхность семян, носит нелинейный характер. Так, в частности, максимальная по интенсивности облучения обработка (130 кэВ, 15 кГр) обусловила тенденцию к снижению степени общей зараженности растений грибами, тогда как минимальная по интенсивности облучения обработка (100 кэВ, 3 кГр), напротив, способствовала росту данного показателя (табл. 6). Аналогичные нелинейные эффекты были отмечены в работах [11, 12], где исследовалась эффективность облучения нескольких микробных штаммов ускоренными электронами.

В проведенном эксперименте при учете численности грибов разных систематических групп было установлено, что в составе грибного консорциума доминируют представители родов *Helminthosporium* и *Alternaria*. При этом реакция грибов, вызывающих гельминтоспориозную корневую

гниль, в ответ на облучение семян, в целом соответствует тем закономерностям, что были получены для общей зараженности семян грибами. Все режимы облучения, кроме наиболее интенсивного, обусловили тенденцию к увеличению степени поражения растений гельминтоспориозной корневой гнилью. Только при облучении семян электронным пучком с энергией 130 кэВ и дозой облучения 15 кГр было отмечено более чем 30% снижение степени заражения растений возбудителями гельминтоспориоза (табл. 6).

Другой опасный возбудитель корневой гнили злаковых — грибы рода *Fusarium*, оказался более устойчивым к воздействию исследуемых режимов облучения. Как видно из табл. 6, даже наиболее интенсивный режим облучения не оказал ингибирующего воздействия на численность данных грибов. Только при облучении семян электронным пучком с энергией 100 кэВ и дозой облучения 15кГр было отмечено значительное, почти 80%-ное, снижение степени поражения растений фузариозом, однако для проверки степени достоверности данного эффекта необходимы дополнительные исследования.

Грибы рода *Alternaria* под воздействием исследованных режимов облучения демонстрировали тенденцию к незначительному снижению своей численности (табл. 6).

Таким образом, результаты предпринятых исследований по оценке эффективности предпосевного облучения семян яровой пшеницы импульсным электронным пучком показали, что для целей стимулирования всхожести, роста и развития растений яровой пшеницы и для целей поверхностного обеззараживания семян оптимальными являются разные режимы облучения. Несовпадение параметров облучения, обуславливающих ростостимулирующие и бактерицидные эффекты является одной из серьезных проблем, возникающих при разработке оптимальных режимов предпосевного облучения семян быстрыми электронами. Как правило, для стимулирования всхожести семян и ускорения последующего роста и развития растений оптимальными являются более мягкие режимы облучения, которые, к сожалению, не оказывают достаточно сильного воздействия на фитопатогенную микрофлору, колонизирующую поверхностные и подповерхностные оболочки семян.

С другой стороны, предпринятые нами исследования подтвердили нелинейный характер зависимости между интенсивностью облучения семян и откликом фитопатогенной микрофлоры, что обуславливает необходимость более детального исследования “доза–эффект” закономерностей. По этой причине исследования, направленные на подбор режимов ионизирующего облучения, приемлемых одновременно как для стимулирования роста и развития растений, так и для целей обеззараживания посевного материала, на данном этапе исследований являются наиболее актуальными.

ВЫВОДЫ

В данной работе с помощью пленочных дозиметров была определена поглощенная доза в поверхности зерна, необходимая для выбора оптимального режима обработки. Данные измерений подтверждаются моделированием в коде EPNCA2. Кроме того, полученные значения дозы на один электрон позволяют оценить суммарную поглощенную дозу в разных слоях пшеницы при энергиях 100–160 кэВ.

Наиболее оптимальным режимом облучения электронным пучком семян яровой пшеницы, обеспечивающим увеличение высоты растений пшеницы на 11.6% и увеличение массы растений на 6%, является режим, характеризующийся энергией 100 кэВ и дозой облучения 15 кГр.

Все исследованные режимы облучения семян электронным пучком не обеспечили необходи-

мой степени обеззараживания семян. Тенденция к частичному обеззараживанию семян от грибной микрофлоры была отмечена только при использовании наиболее интенсивного режима облучения, характеризующегося энергией 130 кэВ и дозой облучения 15 кГр.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев М.С., Денисов В.В., Коваль Н.Н., Шугуров В.В., Яковлев В.В., Uemura K., Raharjo P. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 3. С. 169.
2. Соковнин С.Ю. Наносекундные ускорители электронов и радиационные технологии на их основе. Екатеринбург: УрО РАН. 2007. 224 с.
3. Loy N.N., Sanzharova N.I., Gulina S.N., Vorobiyov M.S., Koval N.N., Doroshkevich S. Yu., Chizh T.V. and Suslova O.V. // J. Phys.: Conf. Ser., 2019. V. 1393. 012107.
4. Козьмин Г.В., Гераськин С.А., Санжарова Н.И. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Обнинск: ВНИИРАЭ, 2015. 400 с.
5. Физика. Технологии. Инновации / Под ред. Рычкова В. Н., Екатеринбург: УРФУ, 2015. 358 с.
6. Уральский НИИСХ филиал ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН. Растениеводство / Яровая пшеница [Электронный ресурс]. URL: http://uralniishoz.ru/progress/rastenievodstvo_1/rastenievodstvo/ (дата обращения 19.12.2019).
7. Воробьев М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А. // ПТЭ. 2015. № 5. С. 112.
8. Беспалов В.И. // Изв. высш. уч. зав. Физика. 2000. Т. 43. № 4. С. 159.
9. ГОСТ 12044-93 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения зараженности болезнями. М.: Стандартинформ, 2011.
10. Bhat R., Sridhar K.R. // Elec. J. Env. Agricult. Food Chem. 2008. V. 7. № 12. P. 2578.
11. Илюхина Н.В., Колоколова А.Ю., Прокопенко А.В., Филиппович В.П. // Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности: состояние и перспективы: сборник докладов международной научно-практической конференции, Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ. 2018. С. 76.
12. Раздаиводин А.Н., Радин А.И., Калнин В.В., Павлов А.Н., Рябинков А.П., Карпов А.Д., Пророков А.А. // Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности: состояние и перспективы: сборник докладов международной научно-практической конференции., Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ. 2018. С. 114.

УДК 544.556.1

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2021 г. А. Ю. Рябов^а, *, С. В. Кудряшов^а, А. Н. Очередыко^а, Г. Мукушева^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, просп. Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

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

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Работа является продолжением исследований по окислению пропилена в барьерном разряде. На основании расчетных и экспериментальных данных сделан вывод о ведущей роли реакций с участием атомарного кислорода в образовании основных продуктов реакции – окиси пропилена, гидроксильных и карбонильных соединений.

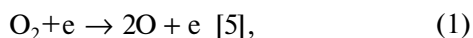
Ключевые слова: пропилен, барьерный разряд, окислительная конверсия, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0023119321040112

ВВЕДЕНИЕ

Окись пропилена – это востребованное нефтехимическое сырье. Основными способами ее получения являются гидропероксидные методы, одновременно с ними развиваются каталитические процессы [1–3] и появляются новые альтернативные подходы к ее синтезу.

Ранее нами была показана принципиальная возможность окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда (БР) в присутствии *n*-октана до окиси пропилена, гидроксильных и карбонильных соединений [4]. Максимальное содержание окиси пропилена в жидких продуктах реакции достигает 45 мас. %. В работе рассмотрен возможный механизм реакции, в котором основная роль отводится процессам с участием атомарного кислорода:



где *e* – электроны БР.

Выбор воздуха в качестве среды окисления пропилена приводит к снижению содержания окиси пропилена в продуктах реакции до ~23 мас. %. Выдвинуто предположение о влиянии на механизм реакции молекул азота, содержащегося в исходной смеси.

В данном исследовании предпринята попытка проверки этого предположения. Основная идея заключается в том, чтобы при прочих равных условиях подобрать такой исходный состав компонентов смесей пропилен–кислород и пропилен–воздух, в

котором потери энергии электронов БР на возбуждение молекул кислорода будут сравнимые. В случае если состав и содержание продуктов реакции будут близкие – влиянием азота на механизм окисления пропилена воздухом можно пренебречь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Исследование проведено на примере окисления смеси пропилена с кислородом и воздухом в присутствии воды, вместо *n*-октана как в работе [4]. Замена *n*-октана на воду вызвана как практическим отсутствием данных по сечениям рассеяния электронов молекулами *n*-октана, которые необходимы при расчете потерь энергии электронов БР при столкновении с молекулами исходной смеси, так и с его нежелательным окислением под действием БР наряду с пропиленом.

Результаты предварительных экспериментов по окислению пропилена кислородом в присутствии воды в БР [8], показали, что замена *n*-октана на воду не приводит к существенному изменению состава продуктов реакции. Наблюдается снижение содержания окиси пропилена в продуктах с 45 до ~30 мас. %. Идентифицированы уксусная и пропионовая кислоты, в остальном состав продуктов окисления практически идентичен составу, полученному в присутствии *n*-октана.

Эксперименты проведены на лабораторной установке, общий вид которой показан в работе [9]. Поток пропилена и воздуха/кислорода смешивается с водой, далее газожидкостная смесь при ком-

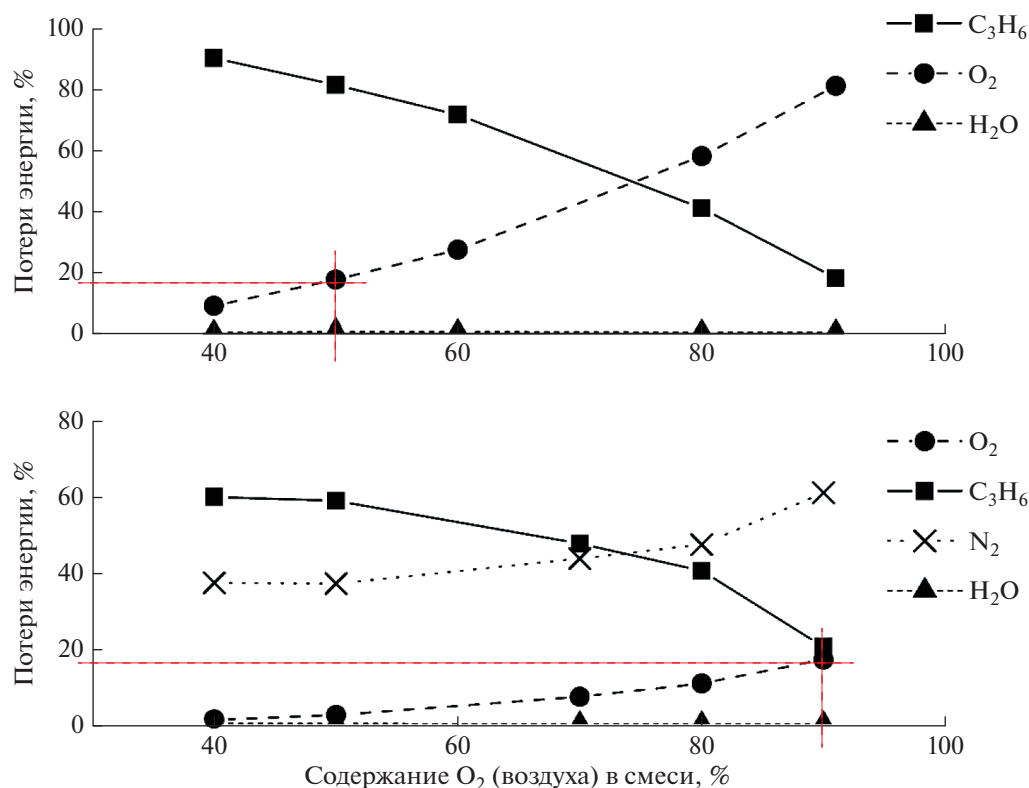


Рис. 1. Суммарные потери энергии электронов БР на возбуждение молекул в смесях пропилен–кислород и пропилен–воздух в присутствии паров воды. Приведенная напряженность электрического поля 110 Td.

натной температуре направляется в плазмохимический реактор, где подвергается воздействию БР.

Плазмохимический реактор является разборной конструкцией, планарного типа с одним диэлектрическим барьером. Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см². Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 15 кВ, частота их повторения 400 Гц. Активная мощность разряда составила ~1.7 Вт. Объемный расход реакционной смеси составлял 60 см³/мин, расход воды равнялся 0.3 см³/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа HP 6890, оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Расчет потерь энергии электронов БР для смесей пропилен–воздух и пропилен–кислород выполнен с помощью программы Bolsig+ [10], сечения рассеяния электронов молекулами взяты из базы данных [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены расчетные значения суммарных потерь энергии электронов БР в смесях пропилен–воздух и пропилен–кислород с парами

воды в зависимости от содержания пропилена в исходной смеси. Содержание молекул воды в газовой смеси составляло ~2%.

На рисунке видно, что в избытке пропилена в обоих случаях основные потери энергии электронов происходят в столкновениях с его молекулами. При этом в случае окисления воздухом существенные потери энергии электронов приходится на возбуждение молекул азота. На долю молекул воды во всех случаях приходится менее 1% потерь энергии электронов. Видно, что сравнимые значения потерь энергии электронов БР на возбуждение молекул кислорода могут быть достигнуты в смесях пропилена с начальным содержанием кислорода и воздуха — 50 и 90% соответственно.

В табл. 1 представлен состав продуктов окисления этих смесей в присутствии воды. Из таблицы видно, что образуются близкие по составу и содержанию компонентов продукты реакции, что свидетельствует о схожем механизме окисления пропилена кислородом и воздухом и подтверждает выдвинутые выше предположения о механизме реакции. Основную роль в образовании продуктов реакции играют атомы кислорода, а молекулы азота не оказывают заметное влияние на механизм ее протекания.

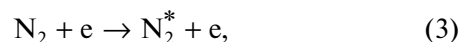
Таблица 1. Состав продуктов окисления пропилена кислородом и воздухом в присутствии воды

Соединение	Содержание, % мас.	
	C ₃ H ₆ –O ₂ (50%)	C ₃ H ₆ –воздух (90%)
Метан	0.7	0.8
Ацетилен	4.2	3.9
Этилен	6.6	6.2
Этан	0.2	1.0
Метанол	3.7	2.7
Ацетальдегид	4.6	8.7
Окись пропилена	16.4	15.6
Акролеин	13.9	11.9
Пропаналь	14.2	11.1
Ацетон	11.5	10.7
Изопропанол	4.0	4.8
Аллиловый спирт	3.5	5.8
Пропанол	0.6	0.8
Уксусная кислота	0.8	0.8
Пропионовая кислота	0.4	0.4
Другие	15.0	14.7
Энергозатраты, кВт · ч/кг	15.8	14.6

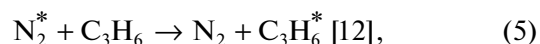
В табл. 2 приведено расчетное распределение суммарных потерь энергии электронов БР для смесей пропилена–кислород и пропилен–воздух с парами воды по внутренним степеням свободы молекул исходной смеси.

На рис. 1 и из табл. 2 видно, что для смеси пропилен–воздух ~60% всех потерь энергии электронов БР приходится на возбуждение молекул азота. Известно, что энергозатраты на получение

озона из воздуха в БР ниже, чем в чистом кислороде, это связывают с образованием дополнительного атомарного кислорода по реакциям:



Сравнение, приведенных в табл. 1 энергозатрат на окисление говорит о том, в этом случае вкладом реакций (3), (4) в образование дополнительного количества атомарного кислорода можно пренебречь. Возможно, присутствие пропилена в исходной смеси способствует диссипации энергии возбужденных состояний молекул азота:



но, судя по составу газообразных продуктов реакции (табл. 1), это не приводит к появлению дополнительных каналов фрагментации пропилена наряду с электронно-молекулярными реакциями [13]



В целом полученные энергозатраты немного ниже, чем при окислении пропилена в присутствии *n*-октана с содержанием кислорода 91% [4] в реакторе коаксиальной конструкции с двумя диэлектрическими барьерами – 17.8 кВт · ч/кг. Возможно, это связано с выбором планарной конструкции реактора с одним диэлектрическим барьером. Кроме этого, положительным моментом является то, что замена *n*-октана на воду позволяет избежать загрязнения продуктов окисления пропилена продуктами превращения *n*-октана и увеличить общую селективность процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании простых теоретических расчетов и экспериментальных данных получено кос-

Таблица 2. Распределение суммарных потерь энергии электронов БР по внутренним степеням свободы молекул в смесях пропилен–кислород–вода и пропилен–воздух–вода

Потери энергии, %		C ₃ H ₆ –O ₂ (50%)	C ₃ H ₆ –воздух (90%)
C ₃ H ₆	Колебательные состояния	0.10	0.01
	Электронные состояния	80.74	18.12
	Ионизация	0.64	2.70
O ₂	Колебательные состояния	3.52	0.85
	Электронные состояния	14.27	15.96
	Ионизация	0.03	0.68
N ₂	Колебательные состояния	—	40.08
	Электронные состояния	—	20.03
	Ионизация	—	1.03

венное подтверждение выводов о возможном механизме реакции окисления пропилена в БР:

Основной вклад в образование продуктов реакции принадлежит процессам с участием атомарного кислорода, образующегося под действием электронов БР на молекулы кислорода;

В случае окисления воздухом наличие азота в исходной смеси не оказывает заметное влияние на состав и механизм образования продуктов реакции.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2025 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Terzan J., Hus M., Likožar B., Djinovic P.* // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 13415.
2. *Van-Huy Nguyen, Ba-Son Nguyen, Hieu-Thao Vo, Chinh Chien Nguyen, Sa-Rang Bae, Soo Young Kim, Quyet Van Le* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 87.
3. *Nijhuis T.A., Makkee M., Moulijn J.A., Weckhuysen B.M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 10. P. 3447.
4. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649.
5. *Самойлович В.Г. Гибалов В.И. Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.
6. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 221.
7. *Cvetanovic R.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16.
8. *Mukusheva G., Dankovtsev G.Yu., Ryabov A.Yu., Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V.* // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2310. P. 020214.
9. *Kudryashov S. Ryabov A. Shchyogoleva G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
10. *Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
11. Viehland database. <http://www.lxcat.net>.
12. *Herron. J.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1453.
13. *Janev R.K. Reiter D.* // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.