

ISSN 0023-1193

Том 58, Номер 2

Март–Апрель 2024



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 2, 2024 г.

ФОТОНИКА

Спектрально-люминесцентные свойства бисгидроксиазометинов угловой структуры

*И. Р. Мардалейшвили, А. С. Татиколов, Л. С. Кольцова, О. Н. Крутиус,
А. И. Шиенок, Н. Л. Зайченко*

87

Исследование структуры и времен жизни фотогенерированных носителей тока твердых растворов на основе теллурида кадмия в системах CdTe-Sb₂Te₃ и CdTe-CdSb

М. В. Гапанович, Е. В. Рабенюк, Е. Н. Кольцов, В. В. Ракитин, В. А. Геворкян, Д. С. Луценко

94

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Влияние гамма-облучения на токсичность редкосшитой полиакриловой кислоты и геля на его основе

*У. Ю. Аллаярова, Е. Н. Климанова, Т. Е. Сашенкова, В. А. Абрамов, А. Р. Гатауллин,
С. А. Богданова, С. В. Демидов, Д. В. Мищенко, С. Р. Аллаяров*

100

О новом подходе к изучению и оценке эффективности ДНК-специфичных радиопротекторов

*М. А. Кольванова, Н. С. Лифановский, Е. А. Никитин, М. А. Климович,
А. В. Белоусов, В. Ю. Тюрин, В. А. Кузьмин, В. Н. Морозов*

107

Исследование гамма-облученного сополимера тетрафторэтилена и этилена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния

М. Ю. Ташметов, Н. Б. Исматов, С. В. Демидов, С. Р. Аллаяров

117

Влияние дозы гамма-облучения на кристаллическую структуру сополимера тетрафторэтилена и этилена

М. Ю. Ташметов, Н. Б. Исматов, С. В. Демидов, С. Р. Аллаяров

122

Деформационно-прочностные и структурные характеристики гамма-облученного полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных каучуков

Э. Нуруллаев, Л. Л. Хименко, С. Р. Аллаяров

127

Радиационно-химическое разрушение малонового диальдегида в водных растворах

Ж. Б. Лютова, М. А. Маркова, И. В. Юдин

132

ПЛАЗМОХИМИЯ

Влияние напряжения и длительности плазмохимического пиролиза 1,1,2,2-тетрахлорэтана под действием низковольтных разрядов в жидкой фазе

И. В. Бодриков, Е. Ю. Титов, А. И. Серов, Д. Ю. Титов, Ю. А. Курский, Е. Г. Ивашкин

137

Влияние размерной зависимости работы выхода на концентрацию свободных электронов в термической пылевой плазме с наночастицами углерода

И. И. Файрушин, А. Д. Байтимиров

144

Исследование функции распределения электронов по скоростям в слабоионизированной ВЧ-плазме	
<i>А. Ю. Шемахин</i>	147
Кинетика разложения ибупрофена в водном растворе под действием диэлектрического барьерного разряда в кислороде	
<i>А. А. Извекова, А. А. Гуцин, П. А. Иванова, Е. Ю. Квиткова, А. А. Игнатъев, В. В. Рыбкин</i>	153
Кинетические закономерности плазмохимического модифицирования поливинилиденфторида в плазме	
<i>Т. Г. Шикова, И. В. Холодков, С. А. Смирнов, Б. Л. Горберг, М. О. Макеев, П. А. Михалев, А. С. Осипков</i>	159
Динамика филаментации СВЧ-разряда в азоте при высоком давлении	
<i>А. А. Сайфутдинова, А. Р. Мардеев, А. А. Галиев, Н. П. Германов, А. И. Сайфутдинов</i>	164

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИСГИДРОКСИАЗОМЕТИНОВ УГЛОВОЙ СТРУКТУРЫ

2024 г. И. Р. Мардалейшвили^{а, *}, А. С. Татиколов^б, Л. С. Кольцова^а,
О. Н. Крутиус^а, А. И. Шиенок^а, Н. Л. Зайченко^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бИнститут биохимической физики им Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*E-mail: marli2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов бисгидроксибензилазаметин (I и II) и бисгидроксиафталилазаметин (III и IV) бензольного и пиридинового ряда в толуоле и этаноле. Кето-енольное равновесие в пиридиновом азометине II в основном состоянии слабо зависит от наличия атома N пиридина, в то время как для пиридинового азометина IV влияние пиридина значительно. В растворах I и II в обоих растворителях наблюдаются две полосы люминесценции от енольной (E*) и кето-формы (K*), соотношение которых зависит от длины волны возбуждения. Люминесценция в растворах III и IV определяется образованием K*, только в растворе III в толуоле при коротковолновом возбуждении в спектре люминесценции добавляется преобладающая коротковолновая люминесценция от E*. Наблюдается влияние растворителя и атома пиридина на положение полос эмиссии, причем более выраженное для соединения II, чем для IV. Для всех соединений I-IV люминесценция в спирте на порядок эффективнее, чем в толуоле.

Ключевые слова: люминесценция, бис-азометины, лазерный фотолиз

DOI: 10.31857/S0023119324020016 EDN: VTCXLO

ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические свойства гидроксизамещенных ароматических азометин с моно- и бисструктурой, допускающих кето-енольное равновесие как в основном так в возбужденном состоянии молекулы, что определяет их фотохромные, термохромные и люминесцентные свойства, исследовались в многочисленных работах [1–4]. Наиболее известное соединение – салицилиденанилин (CA) и его производные.

Фотохимия гидроксизамещенных биссоединений линейной структуры на основе CA подробно исследовалась в цикле работ [5–9]. В симметричном биссоединении BSP линейной структуры на основе CA существуют два центра для возможного процесса переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT) однако как показано в [8], возбуждение локализовано на одном салицилиденовом фрагменте, что приводит к образованию монокетто-изомера. В спектре поглощения BSP наблюдается основная полоса поглощения, батохромно сдвинутая относительно спектра поглощения CA с 335–340

до 370–380 нм, при этом в полярных растворителях дополнительно присутствует слабое длинноволновое поглощение, обусловленное наличием небольшого количества кето-изомера. Эмиссия при возбуждении енольной формы приводит к люминесценции кето-изомера, образующегося в процессе ESIPT, и совпадает с эмиссией ($\lambda = 550–575$ нм) при прямом возбуждении кето-изомера.

В настоящей работе исследовали спектрально-люминесцентные свойства растворов биссоединений с “угловой структурой” на основе салицилового альдегида и анилина (I) или 2,3-диаминопиридина (II). Проведено сравнение этих соединений с исследованными ранее [10] биссоединениями бензольного (соединение III) и пиридинового ряда (соединение IV) “угловой структуры” на основе нафталяльдегида.

Способ организации угловых бисструктур, исследуемых в настоящей работе, аналогичен формированию BSP – азометиновые фрагменты имеют общую аминную часть, однако в отличие от линейной структуры BSP азометиновые группировки

находятся в соседних позициях бензо- или пиридинового кольца аминной части, образуя “угловую” структуру.

Основные результаты, полученные для биссоединения BSP, могут быть общими для многих соединений из класса СА. Однако в растворах бисазометинов угловой структуры можно ожидать ряд особенностей, обусловленных взаимодействием соседствующих фрагментов. В то время как в линейном биссоединении BSP азометиновые фрагменты равноценны, в соединениях с угловой структурой азометиновые фрагменты могут располагаться под разными углами к бензольному кольцу аминной части, находиться в разных изомерных формах, внутримолекулярные водородные связи могут образовываться не только внутри одного фрагмента, но и между фрагментами. Эти факторы, а также наличие атома N пиридина в соединениях II и IV может определять фотохимические свойства исследуемых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

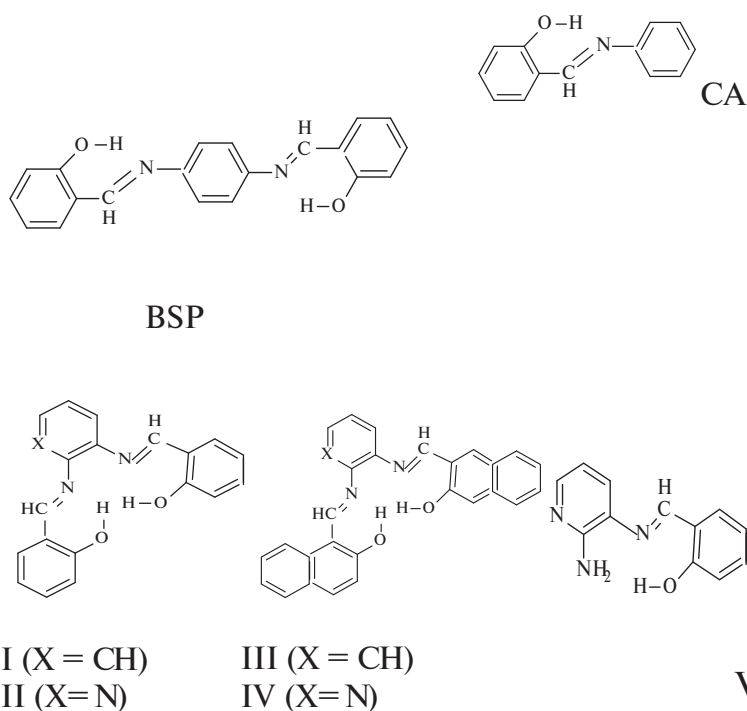
Исследуемые биссоединения I–IV получены по методикам, представленным в [11–13]. Для приготовления растворов использовали растворители фирмы Acros (Pan Reac, Appli Chem) без дополнительной очистки. Спектры поглощения растворов ($c = 2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6}$ М) регистрировали на спектрофотометре MultiSpec1501, спектры люминесценции

растворов ($c = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$ М) – на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 55. Спектры поглощения промежуточных продуктов лазерного фотолиза регистрировали на установке импульсного фотолиза (азотный лазер с $\lambda = 337$ нм) с регистрацией электронного поглощения [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры поглощения и люминесценции соединений I и II

Спектры поглощения I и II исследовали в растворах толуола и этанола, их нормированные спектры приведены на рис. 1 и 2. Положение максимума полосы поглощения соединения I слабо отличается от положения максимума поглощения СА [15–18]. Как и для СА [18] в растворах I проявляется зависимость положения максимума спектра поглощения от растворителя (343 и 334 нм в толуоле и этаноле, соответственно). В отличие от СА на длинноволновой ветви полосы поглощения I наблюдается перегиб, существенно более заметный в этаноле (рис. 1). Из спектров поглощения (рис. 1), следует, что в растворе толуола оба азометиновых фрагмента I находятся в енольной форме. Это согласуется со спектрами ЯМР ^1H , из которых следует, что в слабополярной среде (CDCl_3) I и II существуют исключительно в енольной форме. Об этом свидетельствует синглет от ОН-групп при $\delta = 13.0$ м.д., характерный для внутримолекулярной водородной связи, синглет от протонов группы –



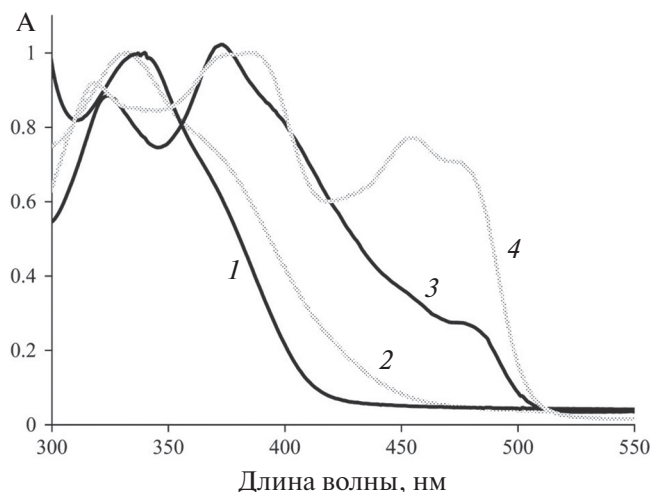


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения I (1, 2) и II (3, 4) в толуоле (1, 3) и этаноле (2, 4).

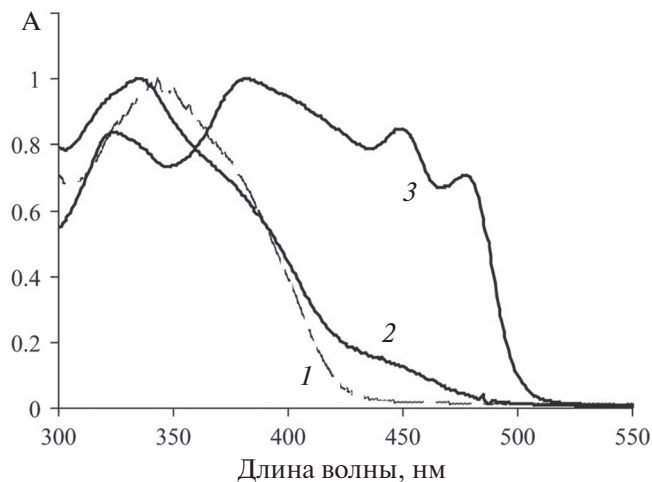


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения II в толуоле (1), этаноле (2) и IV в толуоле (3).

$\text{CH}=\text{N}$ – при 8.6 м.д. и от протонов бензольных колец в области 6.9–7.4 м.д. Никаких других форм в спектрах не наблюдается. В менее полярном толуоле нельзя ожидать появления других форм по сравнению с CDCl_3 .

В этаноле в спектрах поглощения наблюдается смещение длинноволновой границы поглощения до 500 нм, что может свидетельствовать о дополнительном присутствии кето-изомера.

Из литературы известно, что введение донорных или акцепторных заместителей приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения СА. Существенный сдвиг (до 380 нм) наблюдали при введении NO_2 -группы в *o*- и *para*-положение, NH_2 -группы или объемной донорной группы $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в *ortho*-положение в бензольное кольцо аминной части СА [16–18]. Смещение полосы поглощения наблюдается также при введении заместителей в бензольное кольцо альдегидной части молекулы СА [19], замены его на нафтокольцо [10], при создании бисструктуры BSP [5–8] и введении в BSP заместителей [20].

Аналогичное изменение спектра поглощения мы наблюдали в синтезированном нами NH_2 – *ortho* замещенном пиридиновом производном СА – соединении V (рис. 3). Наблюдается батохромное смещение максимума основной полосы поглощения до 380 нм, при этом на коротковолновой ветви широкой полосы поглощения этого соединения слабо заметен перегиб. Вид спектра возбуждения люминесценции и наличие различных полос люминесценции 490 и 540 нм в растворе толуола при возбуждении 330 и 375 нм, соответственно, подтверждают присутствие в спектре поглощения дополнительной коротковолновой полосы (рис. 3).

В отличие от NH_2 -замещенных моноазометинов и бисазометина линейной структуры BSP существенного смещения максимума спектра I не наблюдается, однако добавляется перегиб в области 380–400 нм (рис. 1). Как будет показано далее в спектре возбуждения люминесценции в этой спектральной области отчетливо проявляется интенсивная полоса.

Спектры люминесценции I регистрировали при возбуждении на длине волны около максимума спектра поглощения, в спектральной области перегиба и на длинноволновом крае спектра поглощения. При возбуждении растворов I в зависимости от длины волны возбуждения регистрируются разные спектры люминесценции. В толуоле при возбуждении в области максимума поглощения (330–340 нм) наблюдается эмиссия с максимумом 470 нм, а при возбуждении $\lambda = 380$ нм широкая полоса с максимумом 542 нм (рис. 4). В спектре возбуждения люминесценции присутствуют полосы с близкими максимумами 320–330 нм и полоса с максимумом 380 нм.

В спектре возбуждения люминесценции в этаноле (рис. 5), как и в спектре поглощения (рис. 1), добавляется длинноволновая спектральная область, обусловленная присутствием кето-изомера. При возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм наблюдается полоса люминесценции $\lambda = 450$ нм, при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм и $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм – эмиссия на 503 нм. Совпадение полос люминесценции при возбуждении в области $\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм и в области прямого возбуждения кето-изомера при $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм указывает на их обусловленность люминесценцией K^* . Положение полосы, присутствующей как перегиб

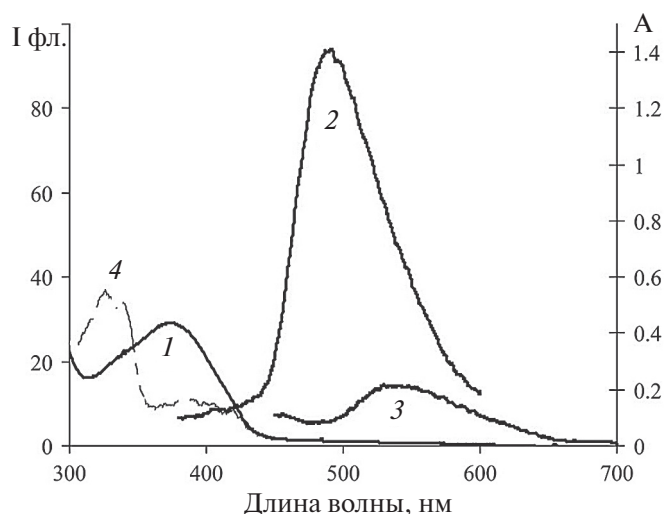


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2–4) соединения V в толуоле, $E_m: \lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$ (2), 375 нм (3) и $E_x: \lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ нм}$ (4).

в спектрах поглощения I и проявляющейся в явном виде в спектре возбуждения люминесценции, чувствительно к растворителю, максимум полосы возбуждения сдвигается от 365–370 нм в толуоле к 400 нм в этаноле.

При замене бензольного кольца аминной части на пиридин максимумы полос поглощения II незначительно bathochromно смещаются относительно I (положение максимума полос поглощения в толуоле – 343 и 348 нм, в этаноле – 334 и 339 нм для I и II соответственно). При этом в полярной среде максимум полосы поглощения II, как и в случае I незначительно сдвинут в коротковолновую область (рис. 2). Как и в случае I на длинноволновой ветви полосы поглощения II заметен перегиб в области 370–400 нм. В растворах толуола граница поглощения 425 нм, что указывает на отсутствие кето-изомера, в полярной среде наблюдаются обе таутомерные формы (рис. 2). Как и в I в пиридиновом биспроизводном II полоса, присутствующая в спектре поглощения в качестве перегиба, явно проявляется в спектре возбуждения люминесценции.

Замена бензольного кольца аминной части бисазометина на пиридин в большей мере сказывается на положении максимума коротковолновой полосы эмиссии. Так в спиртовом растворе полоса люминесценции с максимумом 450 нм, характерная для I, смещается до 493 нм в растворе II, при этом длинноволновый максимум эмиссии в смещается от 505 до 515 нм (рис. 4). Интенсивность люминесценции биссоединений I и II в этаноле, как и соединений III и IV [10] на порядок выше, чем в толуоле.

Представляет интерес природа полосы, присутствующей в спектре поглощения I и II как перегиб, и явно проявляющейся в спектре возбуждения люминесценции. При возбуждении в эту полосу наблюдается более длинноволновая люминесценция, чем при возбуждении в максимум спектра поглощения.

Поскольку в толуоле I присутствует только с енольной формой обоих фрагментов, наблюдаемую зависимость люминесценции от длины волны возбуждения можно связать с влиянием на кето-енольное равновесие $E^* \rightleftharpoons K^*$ в возбужденном состоянии, возникающем при возбуждении енольной формы, наблюдаемые полосы можно отнести к люминесценции E^* и K^* , полученного в результате переноса протона в возбужденном состоянии.

Следует отметить, что в растворах SA при возбуждении в максимум поглощения наблюдается только длинноволновая люминесценция с максимумом 535 нм от кето-изомера, полученного при переносе протона при возбуждении енола [1, 2]. Люминесценция от E^* отсутствует, т.е. равновесие $E^* \rightleftharpoons K^*$ сдвинуто в сторону K^* .

Ранее при исследовании раствора I в этаноле авторы [21] при возбуждении в максимум полосы поглощения (335 нм) наблюдали одну полосу люминесценции на 450 нм и отнесли к люминесценции енольной формы, что по мнению авторов указывало на смещение кето-енольного равновесия в возбужденном состоянии I в сторону E^* . В случае же замены бензольного кольца аминной части на пиридин эти же авторы регистрировали появление дополнительной полосы эмиссии (при возбуждении 375 нм), что привело их к выводу о смещении кето-енольного равновесия в сторону K^* .

В наших экспериментах при варьировании длины волны возбуждения наблюдали, что в спиртовом растворе I при возбуждении в максимум спектра поглощения в спектре люминесценции действительно, как и в работе [21], преобладает полоса эмиссии от E^* формы (450 нм), однако при более длинноволновом возбуждении наблюдается дополнительная полоса от K^* , полученного как в результате переноса протона в возбужденном состоянии при возбуждении енола в области перегиба в спектре поглощения, так и при прямом возбуждении кето-формы при более длинноволновом возбуждении. Две полосы эмиссии наблюдаются и в растворах соединения II, причем значительного изменения в соотношении полос при замене бен-

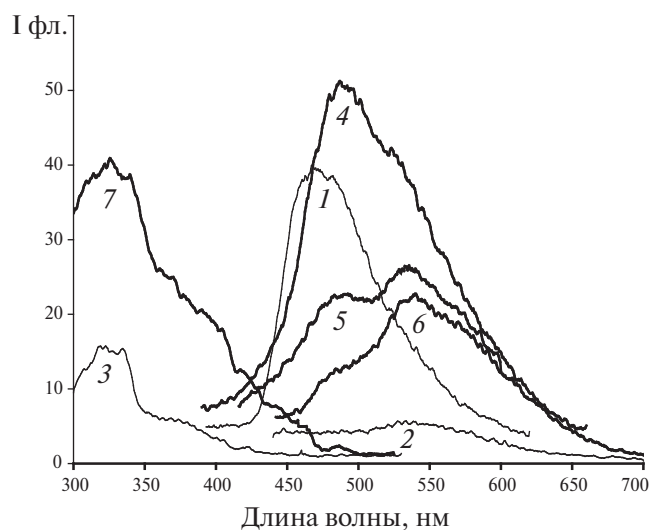


Рис. 4. Спектры люминесценции I (1–3) и II (4–7) в толуоле, Em: $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (1), 380 нм (2), Ex: $\lambda_{\text{пер}} = 480, 540$ нм (3), Em: $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм (4), 360 нм (5), 380 нм (6) и Ex: $\lambda_{\text{пер}} = 535$ (7).

зольного кольца аминной части на пиридиновое не отмечается (рис. 4 и 5).

Возможно, присутствие второй азометиновой группировки в биссоединениях, аналогично влиянию заместителя NH_2 в *орто*-положении к азометиновому мостику в замещенных СА [16], а именно к $\pi\text{-}\pi^*$ электронному переходу, характерному для полосы поглощения СА, добавляется перенос заряда, что следует из расчетных данных по распределению электронной плотности в R-замещенных СА [16]. Меняется взаимодействие азометинового мостика с π -системой аминной N-Ph и альдегидной части OH-Ph азометина. Возбуждение в полосе поглощения, в которой задействована электронная плотность атома N азометинового мостика, характеризуется большей склонностью к переносу протона в возбужденном состоянии.

Таким образом присутствие второй азометиновой группировки в биссоединениях I и II влияет на электронное состояние енольной формы в основном состоянии, что проявляется появлением новой полосы в спектре поглощения, при возбуждении в которую наблюдается люминесценция от K^* -изомера.

Спектры поглощения и люминесценции соединений III и IV

Спектры поглощения нафто бисазометиннов бензольного и пиридинового ряда III и IV в сравнении с соединениями I и II приведены на рис. 1, 2. Максимумы поглощения нафтобиссоединений III и IV батохромно (до 370 нм) смещены относительно

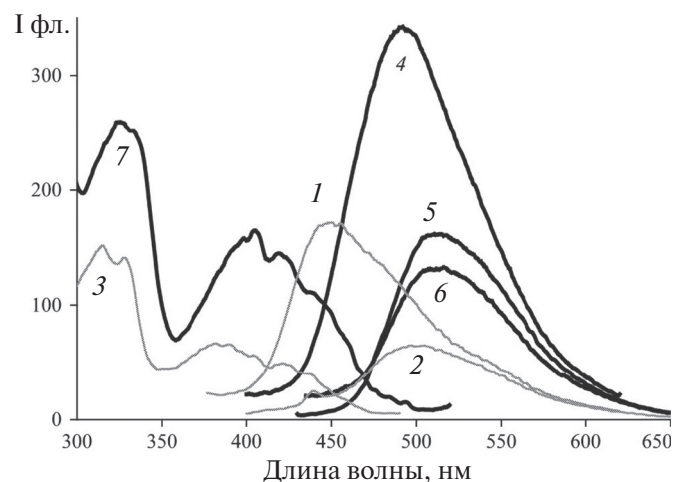


Рис. 5. Спектры люминесценции I (1–3) и II (4–7) в этаноле Em: $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (1), 390 нм (2), Ex: $\lambda_{\text{пер}} = 500$ нм (3), Em: $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм (4), 380 нм (5), 420 нм (6) и Ex: $\lambda_{\text{пер}} = 530$ нм (7).

полос поглощения I и II. Основная полоса на 370 нм обусловлена поглощением енольной формы, длинноволновые полосы связаны с присутствием кето-изомеров. В отличие от I и II в случае нафтопроизводных, особенно в пиридиновом IV, даже в растворе слабополярного толуола присутствует много кето-изомера (рис. 2). В растворах толуола и этанола [10] возбуждение в полосе поглощения енольной формы (420 нм) и в полосе кето-формы (485 нм) приводило к люминесценции K^* . При переходе от III к IV заметной разницы в спектрах люминесценции при возбуждении в максимуме поглощения енольной и кето-формы 420 нм не наблюдали ([10] и рис. 6).

Следует отметить, что при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм раствора III в толуоле помимо длинноволновой люминесценции наблюдается интенсивная коротковолновая люминесценция от енольной формы (рис. 6). В случае соединения IV доля коротковолновой люминесценции очень незначительна. Одно из объяснений связано с тем, что в растворе IV в толуоле присутствует много кето-изомера с возможным поглощением в коротковолновой области спектра, т.е. при всех длинах волн возбуждаем преимущественно кето-изомер.

Импульсное фотовозбуждение III и IV в растворах толуола приводит к образованию промежуточных продуктов со спектрами поглощения с максимумами около 450 нм и относительными выходами 1 и 0.6 соответственно. Похожие спектры наблюдались ранее для транс-изомеров кето-формы (ТК), возникающих в результате цис-транс изомеризации в возбужденном состоянии кето-формы, образу-

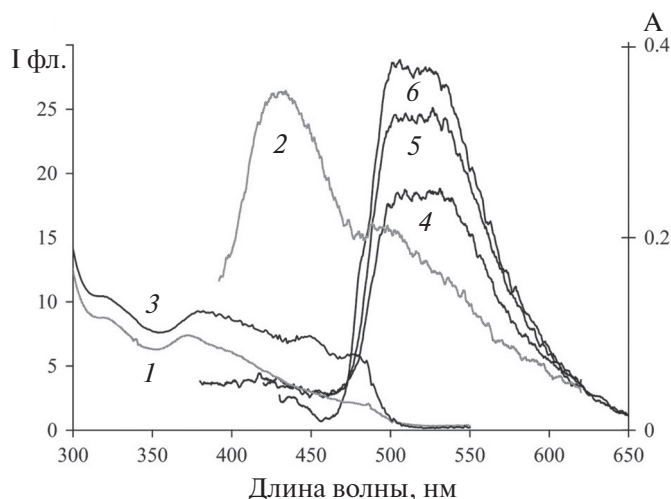


Рис. 6. Спектр поглощения (1) и люминесценции (2) III в толуоле $E_m: \lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (2) и спектры поглощения (3) и люминесценции (4–6) IV в толуоле $E_m: \lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (4), 365 нм (5), 420 нм (6).

ющей после внутримолекулярного переноса протона от ОН-группы к атому N азометинового мостика в электронно-возбужденном синглетном состоянии енольной формы или при прямом возбуждении *цис-кето*-изомера азометинов [2–3]. Полученные значения времени жизни ТК (> 1 с) существенно превышают аналогичные величины для других ТК, наблюдавшихся ранее при исследовании моно- и линейных бисазометинов. [5, 8, 19, 22]. По-видимому, угловая структура биссоединений приводит к существенной стабилизации транс-изомеров вследствие стерических затруднений.

Исследование раствора в толуоле и этаноле соединения II показало наличие фотопродукта, причем со стандартными значениями времен жизни, характерными для моно-азометинов. Зависимость времени жизни транс-формы от полярности растворителя также согласуется с известными закономерностями – ускорением гибели в полярном спиртовом растворе. Таким образом образование фотопродукта с высокими значениями времен жизни в соединениях III, IV в толуоле обусловлено наличием именно нафтаальдегидных азометиновых фрагментов в угловой структуре молекулы.

Следует отметить, что в спиртовом растворе IV образования фотопродукта не наблюдается. Исходя из спектра поглощения [10] можно полагать, что в спиртовом растворе оба азометиновых фрагмента находятся в кето-форме, возможно не в свободной форме, а связанной водородными связями с молекулами растворителя, и прямое возбуждение кето-изомера не приводит к изомеризации.

Однако и в растворах толуола, выход фотопродукта, по-видимому, определяется соотношением енольной и кето-форм. Так в толуоле для IV, в котором один азометиновый фрагмент находится полностью в кето-форме [10], выход фотопродукта ниже, чем в растворе III, в котором превалирует содержание енольной формы (рис. 1). Отсюда можно предположить, что регистрируемый продукт образуется только в ходе превращений при возбуждении енольной формы азометиновых фрагментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов бисгидроксибензаазометинов (I и II) и бисгидроксиафтаазометинов (III, IV) бензольного и пиридинового ряда в толуоле и этаноле. В растворах бензоазометина бензольного I и пиридинового ряда II в толуоле оба азометиновых фрагмента находятся в енольной форме, в этаноле образуется дополнительно небольшое количество кето-изомера. В растворах III и IV в толуоле и этаноле присутствует кето-изомер, содержание которого выше в спиртовой среде и в случае пиридинового производного. В обоих растворителях в растворах I и II наблюдаются две полосы люминесценции от E^* и K^* , соотношение полос зависит от длины волны возбуждения. Люминесценция в растворах III и IV при возбуждении в максимумах полос поглощения енола и кетона определяется образованием K^* . При коротковолновом возбуждении с $\lambda = 330$ нм растворов III и IV в толуоле в спектре люминесценция добавляется коротковолновая люминесценция, которая является преобладающей в случае соединения III. Влияние пиридина на положение полос эмиссии более выражено для соединения II, чем для IV. Для всех соединений I–IV люминесценция в спирте на порядок эффективнее, чем в толуоле.

Длительные значения времени жизни транс-кето-изомеров (> 1 с), наблюдаемые в растворах нафтобисазометинов III и IV, по-видимому, обусловлены существенной стабилизацией вследствие стерических затруднений, связанных с угловой структурой и наличием нафтоколец.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны д.х.н. П.П. Левину за предоставление экспериментальных данных по лазерному фотолизу.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hadjoudis E.* // Mol. Eng. 1995. V. 5. P. 301.
2. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* // Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. С. 336.
3. *Rawat M.S.M., Mal S., Singh P.* // Open Chemistry Journal. 2015. V. 2. P. 7.
4. *Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang B.Z.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11718.
5. *Ziolek M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrecki R., Grabowska A.* // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 4683.
6. *Grabowska A., Kownacki K., Karpiuk J., Dobrin S., Kaczmarek L.* // Chem. Phys. Letters. 1997. V. 267. P. 132.
7. *Ziolek M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrecki R., Grabowska A.* // Chem. Phys. Letters. 2003. V.69. P. 80.
8. *Ziolek M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrecki R., Luniewski W., Grabowska A.* // J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry. 2006. V. 180. P. 101
9. *Ziolek M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrecki R., Grabowska A.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 124518.
10. *Мардаleyшвили И.Р., Кольцова Л.С., Зайченко Н.Л., Крутиус О.Н., Шиенок А.И.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 347.
11. *Asadi M., Asadi Z., Torabi S., Lotfi N.* // Spectrochimica Acta Part, A. 2012. V. 94. P. 72.
12. *Abdel-Rahman L.H., Ismail N.M., Ismael M., Abu-Dief A.V.E., Ahmed A.H.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 851.
13. *Nazir H., Yildiz M., Yilmaz H., Tahir M.N., Ulku D.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 534. Is. 1–3. P. 241.
14. *Левин П.П., Зайченко Н.Л., Шиенок А.И., Кольцова Л.С., Мардаleyшвили И.Р., Татиколов А.С.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 3. С. 531.
15. *Dudek G.O., Dudek E.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2407.
16. *Elroby S.A., Aboud S., Aziz S.G., Hilal R.* // J. Structural Chemistry. 2015. V. 56. № 3. P. 414.
17. *Vargas V.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 281.
18. *Morales R.G.E., Jara G.P., Vargas V.* // Spectroscopy Int. J. 2000. V. 14. P. 1.
19. *Sliwa M., Mouton N., Ruckebusch C., Aloise S., Poisat O., Buntinx G., Metivier R., Nakatani K., Masuhara H., Asahi T.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 11959.
20. *Britto N.J., Panneerselvan M., Kumar M.D., Kathiravan A., Jaccob M.* // 2021. V. 61. P. 1825.
21. *Barboza C.A., Germino J.C., Santana A.M., Quites F.J., Vazquez P.A.M., Atvars T.D.Z.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 6152.
22. *Левин П.П., Зайченко Н.Л., Шиенок А.И., Кольцова Л.С., Мардаleyшвили И.Р., Татиколов А.С.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 2. С. 176.

УДК 66.017, 541.64, 537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ВРЕМЕН ЖИЗНИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ В СИСТЕМАХ CdTe–Sb₂Te₃ И CdTe–CdSb

© 2024 г. М. В. Гапанович^{a, b, *}, Е. В. Рабенюк^a, Е. Н. Кольцов^{a, c},
В. В. Ракитин^a, В. А. Геворкян^d, Д. С. Луценко^{a, e}

^aФИЦ ПХФ и МХ РАН, просп. Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 51, г. Москва, 119991 Россия

^cМФТИ, Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

^dРоссийско-Армянский университет, ул. Овсена Эмина, 123, г. Ереван, 0051 Армения

^eХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gmw1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Проведено исследование структуры твердых растворов CdTe–Sb₂Te₃ и CdTe–CdSb (от 0 до 10¹⁹ ат. Sb см⁻³), полученных методом многостадийного твердофазного синтеза из элементов. Обнаружено, что при введении сурьмы Sb³⁺ в теллурид кадмия наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, а при введении Sb³⁻ — увеличение. Показано, что параметры кристаллической решетки плавно меняются вплоть до концентрации сурьмы 10¹⁸ ат. см⁻³ в обеих системах, тогда как при увеличении концентрации сурьмы >10¹⁸ ат. Sb см⁻³ характерно резкое изменение объема элементарной ячейки, обусловленное существенным изменением структуры. Методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости изучена кинетика гибели носителей тока. Обнаружено, что при внесении в CdTe сурьмы пороговой концентрации (10¹⁸ ат. Sb см⁻³) наблюдается увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока, что можно связать с образованием ассоциатов дефектов и процессом самокомпенсации при легировании.

Ключевые слова: теллурид кадмия, времена жизни фотогенерированных носителей тока, легирование, сурьма, структура, свойства

DOI: 10.31857/S0023119324020027 EDN: VSYYJA

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия — широко распространенный материал для поглощающего слоя солнечных батарей [1]. Несмотря на то, что к настоящему времени эффективность устройств на его основе может превышать 20% [2], это все равно меньше теоретически возможного предела [3]. Как показывает ряд теоретических расчетов [4], эффективность солнечных элементов на основе CdTe можно повысить, если создать заданную концентрацию доноров и акцепторов в материале. Из литературных данных [5] известно, что в таких случаях самой распространенной акцепторной добавкой является медь. Однако ввиду высокой подвижности ионов меди в процессе отжига пленок, ее концентрацию сложно контролировать.

Другой возможной акцепторной примесью служит сурьма [6]. Как известно, сурьма может проявлять степени окисления от –3 до +5, при этом, согласно анализу литературных данных, чаще всего ее

вводят в структуру теллурида кадмия в виде паров металла при высокой температуре. Таким образом, она может реагировать с CdTe и образовывать дефекты с различным зарядом, что достаточно сложно контролировать. При этом не ясно, какие именно дефекты, обусловленные сурьмой, влияют на электрофизические свойства пленок теллурида кадмия, в частности, на такой ключевой фактор, определяющий эффективность солнечного элемента, как времена жизни фотогенерированных носителей тока.

Однако использование сурьмы в качестве легирующего агента все же позволяет повысить КПД фотоэлектрического преобразователя на основе теллурида кадмия [5]. В работе [7] были описаны солнечные элементы с достаточно высоким напряжением холостого хода $U_{OC} = 760$ мВ, что было достигнуто без использования легирования медью и активации хлоридом кадмия. Однако, согласно тео-

ретической работе [8], для таких устройств напряжение холостого хода может быть достигнуто величины ≈ 1200 мВ. В работе [9] было показано, что легирование пленок CdTe фосфором, сурьмой или висмутом повышает концентрацию дырок в них с 10^{14} до 10^{17} см $^{-3}$ без уменьшения времен жизни носителей тока, что в перспективе может привести к увеличению КПД солнечного элемента до 25%.

Чаще всего сурьму в теллурид кадмия вводят в виде металла. Так, например, в работе [10] пленки CdTe:Sb были получены методом магнетронного соиспарения CdTe и Sb при различных температурах подложки. Установлено, что внедрение сурьмы таким методом приводит к значительному уменьшению электрического сопротивления пленок теллурида кадмия. Однако в ряде случаев в соединении сурьма присутствует в виде отдельной фазы. В работе [11] показано, что времена жизни носителей заряда в монокристаллах CdTe, содержащих $(1-5) \times 10^{18}$ ат. Sb см $^{-3}$, полученных методом Бриджмена из элементных Cd, Sb и Te в условиях избытка кадмия, могут иметь как *p*-тип, так и *n*-тип темновой проводимости. При этом времена жизни фотогенерированных носителей тока в них составляли в области 20 нс.

Исследования монокристаллов CdTe:Sb, дополнительно отожженных в парах кадмия или теллура, показали, что тип темновой проводимости таких образцов определяется температурой отжига [12]. Так, например, для температур вплоть до $\approx 450-550^\circ\text{C}$ характерен *p*-тип проводимости вне зависимости от присутствия паров Cd или Te. При этом в образцах существует глубокий акцепторный уровень с энергией ионизации $E_a = E_V + 0.29$ эВ, что соответствует точечным дефектам Sb $_{\text{Te}}$. Тогда как для температуры выше 800°C характерен *n*-тип проводимости, а основными точечными дефектами при обработке в парах кадмия являются Cd $_i$. В работе [13] на основании исследования дефектной структуры эпитаксиальных слоев CdTe:Sb, выращенных на подложках из GaAs, было установлено, что легирование теллурида кадмия сурьмой приводит к образованию акцепторных уровней с энергией ионизации 0.057 эВ.

К другим методам получения пленок CdTe:Sb можно отнести электрохимическое осаждение [14, 15]. Стоит отметить, что сурьма в виде Sb $_2$ Te $_3$ также широко используется для создания омических контактов в устройствах на основе теллурида кадмия. Например, в [16] описаны контакты CdTe/Sb $_2$ Te $_3$ /V. При этом авторами было установлено, что сурьма в таких устройствах может встраиваться в структуру

CdTe. Солнечные батареи на основе теллурида кадмия с контактами Sb $_2$ Te $_3$, полученными методом магнетронного напыления, описаны в работе [17]. Их КПД лишь незначительно уступает аналогам с контактами на основе меди.

Таким образом, введение сурьмы в структуру теллурида кадмия представляет важную практическую и научную задачу. При этом в ряде случаев оно может происходить самопроизвольно. Как следует из [9], увеличение уровня легирования сурьмой при незначительном снижении времен жизни фотогенерированных носителей тока может существенно повысить эффективность солнечного элемента с гетеропереходом CdTe/CdS. Поэтому в данной работе проведено сравнительное исследование влияния легирования сурьмой с разной степенью окисления на времена жизни фотогенерированных носителей тока в модельных системах – порошках твердых растворов CdTe–Sb $_2$ Te $_3$ и CdTe–CdSb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все типы порошков, используемых в исследовании, синтезировали методом твердофазного синтеза в вакуумированных (2×10^{-3} мм рт. ст.) запаянных кварцевых ампулах в несколько этапов. На первом этапе отдельно получали исходные порошки CdTe, Sb $_2$ Te $_3$ и CdSb путем сплавления исходных элементов (чистота Cd–6N, Te–5N, Sb–5N) при $T = 1100^\circ\text{C}$ для Sb $_2$ Te $_3$ и CdTe, $T = 600^\circ\text{C}$ для CdSb в течение 48 ч. При этом теллурид кадмия получали в условиях небольшого избытка теллура для получения *p*-типа проводимости, после чего дополнительно отжигали в динамическом вакууме при $T \approx 800^\circ\text{C}$ для удаления возможных примесей элементных кадмия или теллура. После синтеза содержимое ампулы гомогенизировали в агатовых ступках. Полученные порошки отжигали для стабилизации при $T = 850^\circ\text{C}$ для Sb $_2$ Te $_3$ и CdTe, а для CdSb при 450°C в течение 100 ч. Необходимое количество CdTe вместе с Sb $_2$ Te $_3$ или CdSb смешивалось и растиралось до гомогенного состояния в агатовых ступках. Смеси с разным содержанием сурьмы получали путем последовательного разбавления ее теллуридом кадмия. На заключительном этапе полученные порошки отжигались в вакуумированных герметичных ампулах при $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 100 ч для стабилизации и получения твердых растворов. Описанный выше метод позволяет предотвратить потери компонентов в процессе синтеза.

Исследование фазового состава полученных порошков проводилось методом РФА (PANalitical Aeris, излучение Cu–K $_{\alpha}$), определение параметров их крис-

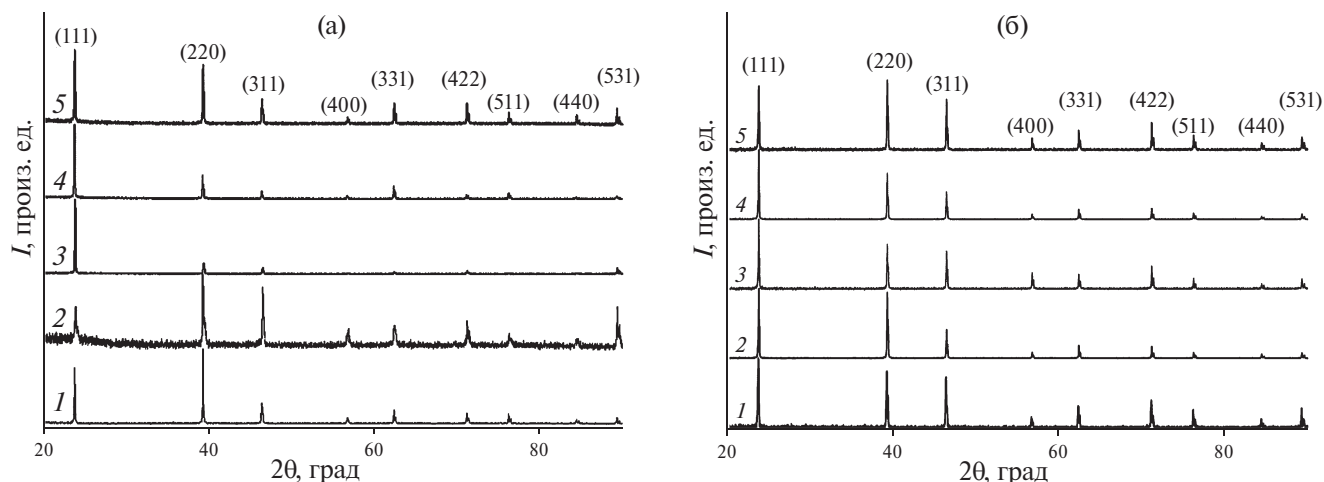


Рис. 1. Данные РФА для образцов CdTe–Sb₂Te₃ (а) и CdTe–CdSb (б): 1 – исходный CdTe, 2 – 5×10^{16} ат. Sb см⁻³, 3 – 10^{17} ат. Sb см⁻³, 4 – 10^{18} ат. Sb см⁻³, 5 – 10^{19} ат. Sb см⁻³.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки синтезированных образцов

CdTe-Sb ₂ Te ₃	a, Å	V, Å ³	CdTe-CdSb	a, Å	V, Å ³
CdTe	6.476	271.63	CdTe	6.476	271.63
CdTe:Sb (5×10^{16})	6.473	271.18	CdTe:Sb (5×10^{16})	6.4788	271.94
CdTe:Sb (10^{17})	6.472	271.11	CdTe:Sb (10^{17})	6.4794	272.02
CdTe:Sb (10^{18})	6.470	270.93	CdTe:Sb (10^{18})	6.4810	272.23
CdTe:Sb (10^{19})	6.465	270.18	CdTe:Sb (10^{19})	6.478	271.79

таллической решетки осуществлялось при помощи комплекса программного обеспечения WinXPoW^(R).

Для исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в порошках CdTe:Sb использовали бесконтактный метод времяразрешенной микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц [18] (УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц”). Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 ($\lambda = 337$ нм, $t_{\text{имп}} = 8$ нс). Максимальная плотность светового потока была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА

На рис. 1 приведены рентенограммы синтезированных образцов. Из рисунка видно, что все образцы однофазны. При этом легирование сурьмой приводит к изменению интенсивности линии (220), что свидетельствует о внедрении ее ионов в струк-

туру теллурида кадмия, как это было показано в работе [19] для пленок CdTe:Sb. В табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки порошков.

Как видно из таблицы, для обеих серий образцов CdTe–Sb₂Te₃ и CdTe–CdSb объем элементарной ячейки меняется практически линейно при возрастании концентрации сурьмы. При этом для серии CdTe–Sb₂Te₃ характерно уменьшение объема элементарной ячейки, а для CdTe–CdSb, наоборот, возрастание. Это можно связать с существенным различием в ионных радиусах Sb³⁺ и Sb³⁻. Таким образом, дефекты, создаваемые Sb₂Te₃ и CdSb в решетке CdTe, должны различаться. Более наглядно данные по изменению объема ячейки представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что для концентрации сурьмы более чем 10^{18} ат. см⁻³ наблюдается резкое изменение объема элементарной ячейки. Можно предположить, что до указанной пороговой концентрации сурьмы образцы представляют собой твердые растворы, а для более высоких концентрация легирующего агента в образцах CdTe характерно существенное изменение структуры.

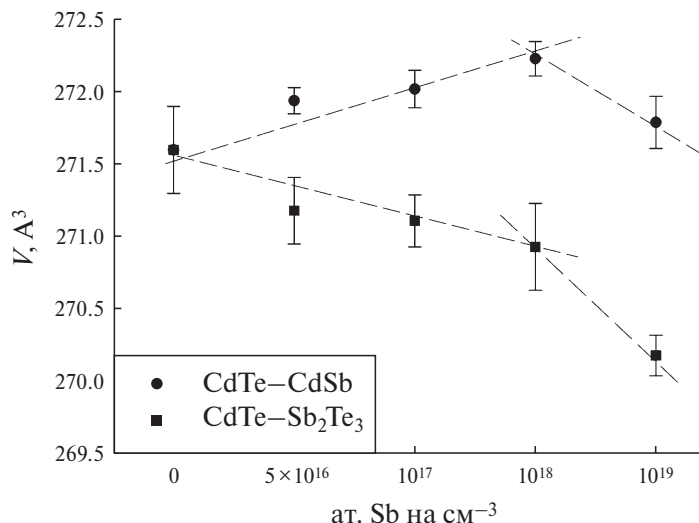
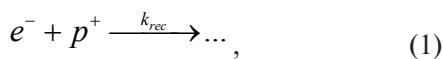


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации сурьмы в синтезированных образцах.

Времяразрешенная микроволновая фотопроводимость

Проведено исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в CdTe–Sb₂Te₃ и CdTe–CdSb. На рис. 3 показаны спады микроволновой фотопроводимости для всех исследуемых образцов. Из рис. 3а видно, что в CdTe–Sb₂Te₃ времена жизни фотогенерированных носителей тока ограничены временным разрешением установки $t_{раз} \approx 5$ нс и слабо зависят от уровня легирования (имеется незначительное увеличение времени спада микроволнового фотоотклика). Тогда как для образцов CdTe–CdSb наблюдалось значительное увеличение времени жизни фотогенерированных носителей тока (рис. 3б).

Спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимировались одной или суммой двух экспоненциальных функций. В табл. 2 показаны характеристические времена спадов быстрой, t_6 , и медленной компонент, τ_m . Из таблицы видно, что t_6 с учетом погрешности мало зависят от способа легирования Sb или от концентрации легирующей добавки. Кроме того, обнаружено, что зависимости амплитуды от интенсивности падающего света на всех образцах были нелинейны. Это может говорить о том, что в эксперименте на временах < 5 нс происходили процессы второго порядка реакции (рекомбинация свободных электронов и дырок) [20]:



где k_{rec} – константа скорости реакции электрон-дырочной рекомбинации. Согласно [21] $k_{rec} \sim 3 \times 10^{-11}$ см³с⁻¹, а $k_B = 2 \times 10^5$ см⁻¹ [22], то можно оценить времена до рекомбинации свободных электронов и дырок

$$\tau_{rec} = 1/k_{rec}k_B\beta I = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ с} \approx 25 \text{ пс.}$$

Полученная величина позволяет утверждать, что на временах меньше < 5 нс происходят процессы электрон-дырочной рекомбинации, которые в свою очередь влияют на быструю компоненту микроволнового фотоотклика.

Медленная компонента микроволнового фотоотклика может быть описана в рамках модели учитывающей процессы захвата носителей заряда на акцепторные ловушки или так называемые “вторичные” процессы, связанными с термическим выходом носителей из ловушек. Как видно, из табл. 2, данная компонента проявляется только при легировании концентрациями 10¹⁹ и 10¹⁸ ат. Sb см⁻³. Вполне возможно, такое поведение обусловлено эффектом самокомпенсации, наблюдающимся ранее для CdTe, легированного йодом и галлием, в работах [20, 23]. Так, согласно [24] для теллурида кадмия, полученного в условиях избытка теллура, при использованных нами температурах синтеза, материал должен содержать порядка 10¹⁸ ат. Sb см⁻³ сверхстехиометрического теллура. По данным [25] преобладающим точечным дефектом в таких образцах являются вакансии кадмия V_{Cd} , которые служат глубокими ловушками для носителей тока [26]. Скорее всего, как и в работах [20, 22] введение легирующей добавки приводит к образованию ассоциатов дефектов – мелких акцепторных ловушек. Таким образом, в том случае, когда количество внесенных атомов сурьмы становится сопоставимым с количеством собственных дефектов, эффект самокомпенсации проявляется в наибольшей степени. Тогда как при более низких концентрациях легирующей до-

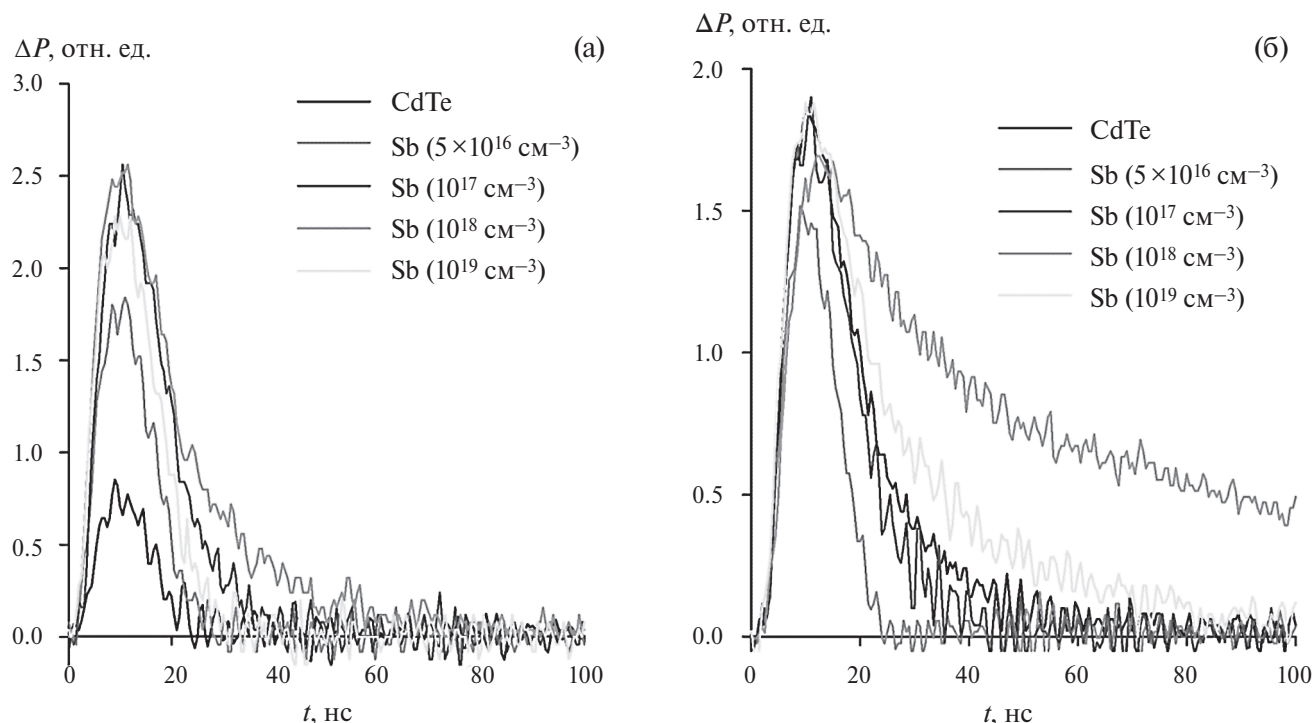


Рис. 3. Спады микроволновой фотопроводимости. (а) CdTe–Sb₂Te₃, (б) CdTe–CdSb. $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс.

Таблица 2. Характеристические времена спадов быстрой и медленной компонент

CdTe–Sb ₂ Te ₃	t_6 , нс	τ_M , нс	CdTe–CdSb	t_6 , нс	τ_M , нс
Исх. CdTe	5 ± 5	–	Исх. CdTe	10 ± 5	–
$5 \cdot 10^{16}$ ат. Sb см ⁻³	5 ± 5	–	$5 \cdot 10^{16}$ ат. Sb см ⁻³	< 5	–
10^{17} ат. Sb см ⁻³	8 ± 5	–	10^{17} ат. Sb см ⁻³	10 ± 5	–
10^{18} ат. Sb см ⁻³	8 ± 5	25 ± 5	10^{18} ат. Sb см ⁻³	20 ± 5	200 ± 5
10^{19} ат. Sb см ⁻³	6 ± 5	–	10^{19} ат. Sb см ⁻³	10 ± 5	40 ± 5

бавки количество таких дефектов незначительно. При введении легирующей Sb в концентрациях выше 10^{18} ат. см⁻³, скорее всего, образуются дефекты другого типа. Сделанное предположение согласуется также с выводами, полученными при изучении структуры материалов. Как видно из рис. 2. для концентрации сурьмы более чем 10^{18} ат. см⁻³ характерно резкое изменение объема элементарной ячейки. Наблюдаемое различие в изменении временных характеристик для разных серий, по-видимому, можно связать с разной степенью окисления сурьмы. При этом согласно полученным данным возможная оптимальная концентрация легирующей добавки порядка 10^{18} ат. Sb см⁻³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного ампульного синтеза получен широкий набор образцов CdTe, легированных сурьмой с разной степенью окисления в широком диапазоне концентраций (5×10^{16} – 10^{19} ат. см⁻³). На

основании рентгенофазового исследования уточнены параметры кристаллической решетки. Обнаружено, что при введении сурьмы Sb³⁺ в теллурид кадмия наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, а при введении Sb³⁻ – увеличение. При этом для концентрации сурьмы более чем 10^{18} ат. см⁻³ характерно резкое изменение объема элементарной ячейки для обеих серий. Сделано предположение о том, что образцы вплоть до концентрации легирующей добавки 10^{18} ат. Sb см⁻³ представляют собой твердые растворы. Тогда как при более высоких концентрациях Sb возможно существенное изменение структуры. На основании анализа кинетики гибели фотогенерированных носителей тока установлено что, малые времена (5–10 нс) спадов быстрой компоненты микроволнового фотоотклика обусловлены процессами электрон-дырочной рекомбинации и не зависят ни от способа легирования Sb, ни от концентрации легирующей добавки. Тогда как медленная компонента увеличивается для некоторых концентраций Sb

($\approx 10^{18}$ ат. см⁻³) и может быть описана в рамках модели учитывающей процессы захвата носителей тока на акцепторные ловушки или так называемые “вторичные” процессы, связанными с термическим выходом носителей из ловушек. Предположено, что это можно связать с образованием ассоциатов дефектов и процессом самокомпенсации, наблюдаемом ранее для образцов CdTe–CdI₂ и CdTe–GaTe.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания АААА-А19-119070790003-7 с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.х.н. Д.В. Корчагина и к.ф.-м.н. Г.Ф. Шилова за предоставление рентгенограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Luque A., Hegedus S.* Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. UK, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 1105 p.
2. *Powalla M., Paetel S., Ahlswede E. et al.* // Applied Physics Reviews. 2018. V. 5. № 4.
3. *Shockley W., Queisser H.J.* // J. Applied Physics. 1961. № 32. P. 510.
4. *Косяченко Л.А.* // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 6. С. 730.
5. *Kranz L., Gretener C., Perrenoud J. et al.* // Nature communications. 2013. V. 4. № 1. P. 2306.
6. *Hehong Zhao et al.* // In Proc. 33rd IEEE “Photovoltaic Specialists Conference”, 2008.
7. *Khan I.S. et al.* // In Proc. 42nd IEEE “Photovoltaic Specialists Conference”, 2015.
8. *Ali M.H., Moon M.M.A., Rahman M.F.* // Materials Research Express. 2019. V. 6. № 9. P. 095515.
9. *McCandless B.E., Buchanan W.A., Thompson C.P. et al.* // Scientific reports. 2018. V. 8. № 1. P. 14519.
10. *Picos-Vega A., Ramírez-Bon R., Espinoza-Beltrán F.J. et al.* // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1997. V. 15. № 5. P. 2592.
11. *Kadys A., Sudzius M., Jarasiunas K. et al.* // Physica Status Solidi (b). 2007. V. 244. № 5. P. 1675.
12. *Fochuk P., Grill R., Nykonyuk Y. et al.* // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2007. V. 54. № 4. P. 763.
13. *Kanie H., Ogino K., Kuwabara H. et al.* // Physica Status Solidi (b). 2002. V. 229. № 1. P. 145.
14. *Nair J.P., Jayakrishnan R., Chaure N.B. et al.* // Semiconductor science and technology. 1998. V. 13. № 3. P.340.
15. *Nair J.P., Chaure N.B., Jayakrishnan R. et al.* // J. Physics and Chemistry of Solids. 2002. V. 63. P. 31.
16. *Kraft D., Späth B., Thißen A. et al.* // MRS Online Proceedings Library. 2002. V. 763. № 33.
17. *Paudel N.R., Wieland K.A., Compaan A.D.* // J. Materials Science: Materials in Electronics. 2015. № 26. P.78.
18. *Novikov G.F.* // J. Renewable and Sustainable Energy. 2015. V. 7. № 1. P. 011204.
19. *Khan I.S.* PhD Thesis. Tampa: Department of Electrical Engineering College of Engineering University of South Florida, 2018.
20. *Гапанович М.В., Рабенюк Е.В., Голованов Б.И. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 12. С. 1176.
21. *Гапанович М.В., Радычев Н.А., Рабенюк Е.В. и др.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1190.
22. *Mathew X., Sebastian P.J.* // Solar energy materials and solar cells. 1999. V. 59. № 1–2. P. 85.
23. *Рабенюк Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 7. С. 878.
24. *Rudolph P.* // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 1994. V. 29. № 1–4. P. 275.
25. *Hofmann D.M., Stadler W., Christmann P. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 1996. V. 380. № 1–2. P. 117.
26. *Rabenok E.V., Galanovich M.V., Novikov G.F. et al.* // Semiconductors. 2009. № 43. P. 846.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ РЕДКОСШИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕЛЯ НА ЕГО ОСНОВЕ© 2024 г. У. Ю. Аллаярова^а, Е. Н. Климанова^а, Т. Е. Сашенкова^а, В. А. Абрамов^б, А. Р. Гатауллин^б, С. А. Богданова^б, С. В. Демидов^а, Д. В. Мищенко^{а,с}, С. Р. Аллаяров^{а,*}^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия^бКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 11.08.2023 г.

После доработки 15.09.2023 г.

Принята к публикации 16.09.2023 г.

Исследовано влияние γ -облучения на острую токсичность промышленной редкосшитой полиакриловой кислоты, торговой марки “Карбомер 141G” и геля на ее основе при внутрибрюшинном, накожном и пероральном способе введения подопытным мышам линии Balb/c и C57BL/6. Предварительное γ -облучение карбомера снижает токсичность его водной дисперсии при внутрибрюшинном введении. При этом динамика массы тела экспериментальных животных показывает достоверное ($p = 0.05$) снижение средней массы тела ко 2–3 суткам после введения водной дисперсии как необлученного, так и облученного карбомера с тенденцией к восстановлению массы тела к 14 суткам, дисперсии с высоким содержанием карбомера приводят к летальному исходу. В отличие от перорального введения гелей, когда наблюдается снижение массы подопытных животных, в случае накожного введения гелей с первых же дней эксперимента наблюдается прибавление в весе подопытных животных, и не происходит их гибели. Добавление углеродных нанотрубок УНТ (0.07 мас. %) и фуллерена C60 (0.10 мас.%) в гели приводит к уменьшению привеса средней массы животных как при пероральном, так и накожном введении гелей, не вызывая токсического действия на организм. Исследования острой токсичности исходного карбомера и его γ -облученного до 1000 кГр аналога позволяют их отнести к 3-му классу опасности для внутрибрюшинного способа введения в соответствии с ГОСТ 12.1.007–76. Результаты исследования указывают на то, что полимерные гели на основе редкосшитой полиакриловой кислоты (в облученной и необлученной формах) могут быть использованы в качестве носителей активных компонентов лекарственных средств для адресной доставки при терапии социальнозначимых заболеваний.

Ключевые слова: редкосшитая полиакриловая кислота, карбомер, γ -облучение, водная дисперсия, гель, углеродные нанотрубки, фуллерен, острая токсичность

DOI: 10.31857/S0023119324020032 EDN: VSTCXN

ВВЕДЕНИЕ

Гели на основе редкосшитой полиакриловой кислоты, с торговым названием “Карбомеры” являются суперабсорбентами, т.е. способны поглощать в себя большое количество растворителя. Благодаря этому свойству карбомеры (КБМ) широко используются в качестве гелевой матрицы, в которую можно вводить биологически активные компоненты и лекарственные средства [1]. Основные различия промышленных марок КБМ связаны с наличием сомомера, плотностью поперечных связей и молекулярной массой. Изменяя эти переменные, можно менять свойства и характеристики полимерных гелей, что является актуальной задачей. Одним из способов модификации КБМ является использование ионизирующего излучения [2, 3], которое

позволяет управлять гелеобразующими свойствами КБМ с помощью дозы γ -облучения [3, 4]. Показано [4], что γ -облучение на воздухе оказывает деструктурирующее действие на КБМ и приводит к уменьшению реологических показателей — вязкости, предела текучести и площади петли гистерезиса. Облучение КБМ дозами более 300 кГр на воздухе приводит к существенному снижению или полному отсутствию у них гелеобразующих свойств. Вместе с тем, облучение КБМ той же дозой в вакууме приводит к падению вязкости лишь на 2% по сравнению с исходными системами. Из этого следует, что на гелеобразующие свойства КБМ можно повлиять не только дозой, но и условиями облучения. Установлено, что оптимальным гелеобразователем для получения устойчивых гелей антибактериального назначения является КБМ марки “Карбомер 141G”, облученный

дозой 30 кГр [4] или “Карбомер-140”, облученный дозой 70 кГр [2].

Модифицирование КБМ ионизирующим излучением, наряду с реологическими свойствами, может влиять и на токсичность полимера. Это делает весьма актуальным исследование токсичности радиолизованного КБМ и гелей на его основе для дальнейшего безопасного использования. К тому же, в настоящее время полимерные гели используются в качестве носителей радиоактивных элементов для лечения кожных заболеваний, например, радиоактивного изотопа Радий-223, поэтому важно оценить влияние ионизирующего облучения на их свойства [5], в том числе на токсичность. Вместе с тем применение γ -излучения может оказывать бактерицидное действие, что способствует созданию антибактериальных гелевых форм [6]. Исследование токсичности облученных полимеров также обусловлено широким использованием ионизирующего излучения для стерилизации полимерных изделий медицинского назначения и средств доставки лекарств [7, 8]. Рекомендательная доза облучения при стерилизации обычно составляет 25 кГр в соответствии с Кодексом практики МАГАТЭ (1974 г.) и фармакопеей [9]. На практике в большинстве случаев используются стерилизующие дозы от 25 до 40 кГр [8]. Однако полимеры и изделия из них могут подвергаться воздействию достаточно больших доз ионизирующего излучения.

В связи с вышесказанным, предметом исследования настоящей работы было изучение влияния дозы γ -облучения до 1000 кГр на токсичность образцов редкосшитой полиакриловой кислоты марки “Карбомер 141G” и гелей на основе данного КБМ, облученных дозой 300 кГр при накожном, внутрижелудочном и внутрибрюшном введении лабораторным животным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали КБМ марки Карбомер 141G производства “EVONIK” (Германия) со среднечисловой молекулярной массой 1250000, и молекулярной массой между сшивками 240000.

Гелевые композиции на основе КБМ были получены следующим образом: порошок КБМ оставляли набухать в воде на сутки, затем перемешивали на гомогенизаторе ПЭ-8100 при 200 об/мин до гомогенизации системы, после чего вводили глицерин. Золь-гель переход осуществляли введением триэтаноламина. Используемые в работе гелевые композиции плотностью 0.9964 г/мл содержали КБМ

(0.40 мас. %), триэтаноламина (0.30 мас. %), глицерина (5.00 мас. %), неионогенного поверхностно-активного вещества на основе оксида этилена и высших жирных спиртов со средней степенью оксигетилирования $n = 10$ (0.02 мас. %) и воду (94.28 мас. %). В составе геля с УНТ кроме КБМ, триэтаноламина, глицерина и поверхностно-активного вещества того же содержания, также находились УНТ (0.07 мас. %) и вода (94.21 мас. %). Гели с фуллереном кроме КБМ, триэтаноламина и глицерина содержали в качестве поверхностно-активного вещества Полоксамер 184 (0.06 мас. %), воду (94.14 мас. %) и фуллерен C60 (0.10 мас. %). Таким образом, в составе использованных в работе трех типов гелей содержались одинаковое количество основных компонентов — КБМ, триэтаноламина, глицерина и воды.

Гамма-облучение

Облучение образцов γ -лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамма-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при 23°C на воздухе.

Исследование острой токсичности

Опыты по определению острой токсичности проводились в соответствии с Руководством по проведению доклинических исследований лекарственных средств [10] и с соблюдением принципов гуманного обращения с животными в соответствии с национальными и международными стандартами.

Для изучения острой токсичности КБМ подопытным животным внутрибрюшинно однократно вводили диспергированные в дистиллированной воде порошок исходного и γ -облученного КБМ. Контрольным животным внутрибрюшинно вводили дистиллированную воду без КБМ в тех же объемах. Для внутрибрюшинного введения использовали одноразовый инсулиновый шприц объемом 1.0 мл. Острая токсичность геля на основе КБМ исследовалась на примере гелевых композиций, содержащих УНТ и фуллерен, а также без наночастиц. Для изучения влияния дозы радиации на токсичность гелей, перед их введением подопытным животным, они были облучены γ -лучами при 300 кГр.

В экспериментах с нанесением на кожу гелей использовали белых мышей линии Balb/c весом 20–22 г. В опытах по определению острой токсичности при внутрибрюшинном введении облученного КБМ, а также для экспериментов с пероральным введением гелей были использованы мыши линии C57BL/6 весом 20–22 г. В экспериментах были использованы мыши самцы, полученные из УНУ “Пи-

томник и виварий ФИЦ ПХФ и МХ РАН”. Подопытные животные находились на стандартной сбалансированной диете с использованием экструдированного комбикорма для содержания мелких лабораторных грызунов “ЧАРА” (ЗАО “Ассортимент-Агро”) и получали чистую питьевую воду.

При накожном применении исследуемые гели наносили на выстриженный участок кожи размером 2 см² на спине мышей путем втирания до полного всасывания один раз в день в течение 5 дней. Наблюдение за животными проводилось в лаборатории в течение 72 ч с момента нанесения геля, при этом отмечалось их состояние до 14 дней в условиях вивария.

Токсикологическая оценка облученных гелей также включала внутрижелудочное введение гелей подопытным мышам посредством атравматического металлического зонда. Оно производилось один раз в день исследуемого геля на каждую мышь в течение 5 сут.

После введения исследуемого соединения у животных регистрировали клинические признаки интоксикации, гибель животных от токсичности, сроки их гибели, изменение массы тела мышей, сохранение двигательных функций, состояние шерстяного покрова, дыхания, реакции на внешние раздражители. Ежедневно проводился осмотр всех животных в клетках содержания с целью выявления смертности или признаков отклонения в состоянии здоровья. Для оценки повреждающего действия КБМ и гелей на внутренние органы и ткани все животные были умерщвлены с помощью дислокации шейных позвонков, после чего было проведено патологоанатомическое вскрытие.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Острая токсичность γ -облученного КБМ

Введенные опытным животным водные дисперсии КБМ, предварительно облученного дозами радиации 500 и 1000 кГр, проявляют меньший токсический эффект, чем водная дисперсия карбомера, не подвергшегося действию гамма-облучения. Полулетальная доза, которая вызывает гибель половины подопытных животных (ЛД₅₀), в случае использования раствора не облученного КБМ составляет 600 мг/кг, в то же время для водных дисперсий образцов КБМ, облученных дозами 500 и 1000 кГр, ЛД₅₀ составляет 1123 и 1150 мг/кг соответственно. Согласно этому, предварительное γ -облучение КБМ

в два раза снижает токсичность его водных дисперсий.

Экспериментально определенные при внутрибрюшинном введении параметры острой токсичности водных дисперсий исходного и облученных дозой 500 и 1000 кГр образцов КБМ, приведены в табл. 1. Перечисленные в таблице параметры токсичности в зависимости от дозы облучения порошка КБМ (кГр) и от дозы введения в каждое подопытное животное количества КБМ (мг/кг) включают значения максимальной переносимой дозы КБМ (МПД), когда не обнаружен летальный исход, средние смертельные дозы введенного карбомера ЛД₅₀, а также дозы ЛД₁₆, ЛД₈₄ и ЛД₁₀₀, вызывающие гибель 16, 84 и 100% подопытных животных. Для определения показателя средних смертельных доз по экспериментальным данным по смертности был использован метод графического анализа зависимости “доза–эффект”. Для этого использовали графики, представляющие соотношения погибших и выживших особей в группах животных, получавших КБМ в последовательных нарастающих с логарифмическим шагом дозах введения (по методу Беренса). Кривые “доза–эффект” для определения параметров острой токсичности КБМ при различных дозах облучения КБМ представлены на рис. 1.

Несмотря на снижение токсичности КБМ после γ -облучения при внутрибрюшинном введении его водной дисперсии, в ходе эксперимента с ним наблюдалась гибель животных, как и в случае введения дисперсии необлученного КБМ. Летальный исход регистрируется на 3–7 сутки после однократного внутрибрюшинного введения раствора радиолитованного КБМ. Клиническая картина интоксикации животных, получивших смертельные дозы, после введения водной дисперсии КБМ проявлялась в виде нарушения координации, тремора, нарушения дыхания, взъерошенной шерсти. Смерть подопытных животных наступала в состоянии глубокого угнетения.

Анализ динамики изменения массы тела экспериментальных животных, получавших водные дисперсии облученного и необлученного КБМ, приведен на рис. 1. Видно достоверное ($p = 0.05$) снижение средней массы тела ко 2–3 суткам после введения КБМ с тенденцией к восстановлению массы тела к 14 суткам. На кривой зависимости потери веса (рис. 2, кривая 2) видно, что введение 500 мг/кг необлученного КБМ приводит к снижению среднего веса подопытных животных на 3.5 мг. В то же время, при введении мышам в два раза большего количества КБМ, облученного 500 кГр, приводит к снижению

Таблица 1. Параметры острой токсичности исходного и γ -облученного КБМ при внутрибрюшинном способе введения мышам линии C57BL/6

Доза, кГр	Количество животных в группе, шт.	Доза, мг/кг	МПД	ЛД ₁₆	ЛД ₅₀	ЛД ₈₄	ЛД ₁₀₀
0	6	400	400	490	600	710	800
		500					
		600					
		700					
		800					
500	6	800	800	990	1150	1310	1400
		1000					
		1150					
		1300					
		1400					
1000	6	1000	1000	1055	1123	1225	1400
		1100					
		1150					
		1300					
		1400					

их веса всего лишь на 2 мг, а в случае использования КБМ, облученного дозой 1000 кГр наблюдается еще меньшее снижение веса. Это еще раз свидетельствует о снижении токсичности КБМ после воздействия γ -радиации при его внутрибрюшинном введении подопытным животным.

Кроме того, предварительное γ -облучение приводит к тому, что масса тела животных быстрее восстанавливается в ходе эксперимента в случае введения облученного КБМ, чем необлученного. Следует отметить, что в условиях эксперимента у животных, получавших внутрибрюшинным путем дистиллированную воду без КБМ, наблюдается линейное со временем прибавление в весе с первого дня наблюдения (рис. 1, кривая 1). Таким образом, внутрибрюшинное введение как облученного КБМ, так и

необлученного негативно сказывается на прибавление веса подопытными животными, и предварительное γ -облучение КБМ снижает неблагоприятное влияние на набор веса животными.

При патологоанатомическом вскрытии умерших животных в ходе эксперимента с внутрибрюшинным введением водных дисперсий КБМ было обнаружено увеличение печени и почек, а также изменение их цвета до светло-коричневого, что может свидетельствовать о токсических проявлениях при внутрибрюшинном введении водных дисперсий облученного и необлученного КБМ. В других внутренних органах (селезенка, легкие, сердце) паталогических изменений, вызванных интоксикацией, обнаружено не было.

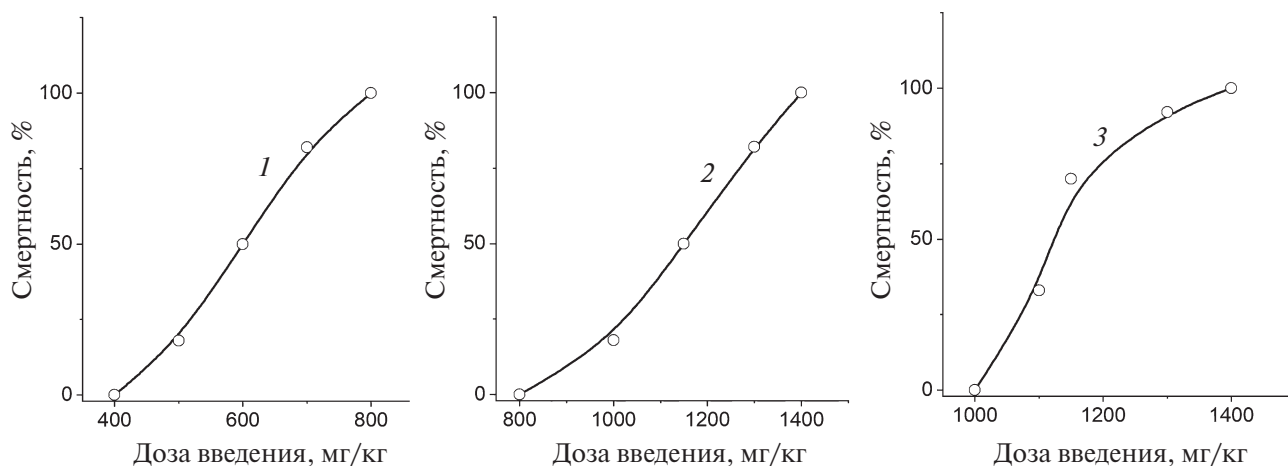


Рис. 1. Кривая зависимости “доза–эффект” после однократного внутрибрюшинного введения мышам линии C57BL/6 КБМ с дозой облучения (кГр): 0 (1), 500 (2), 1000 (3).

Результаты исследования позволяют отнести КБМ и его аналоги, γ -облученные дозой до 1000 кГр к 3 классу умеренно токсичных соединений в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 для внутрибрюшинного способа введения мышам линии С57ВL/6.

Острая токсичность геля на основе КБМ при накожном и внутрижелудочном применении

Для изучения влияния γ -облучения на токсичность геля на основе КБМ было проведено исследование их накожного и внутрижелудочного введения лабораторным животным. В ходе эксперимента также исследовано влияние добавок 0.07 мас. % УНТ и 0.10 мас. % фуллерена С60 и дозы облучения 300 кГр на токсичность геля.

Изменение массы тела экспериментальных животных при накожном нанесении 0.5 г гелей в день в течение пяти дней на выстриженный участок кожи размером 2 см² на спине мышей приведено на рис. 3. Видно, что при накожном введении необлученных (кривая 1) и облученных дозой 300 кГр гелей (кривая 2) наблюдается повышение средней массы тела подопытных животных, как и в случае контрольной группы мышей без нанесения геля на их кожу [11]. Однако после нанесения на кожу животных гелей содержащих УНТ (рис. 3, кривая в) или фуллерен (рис. 3, кривая д), наблюдается некоторое снижение среднего прироста массы животных. В результате, животные с нанесенными на спину гелями, содержащими наночастицы, в течение 14 суток опыта

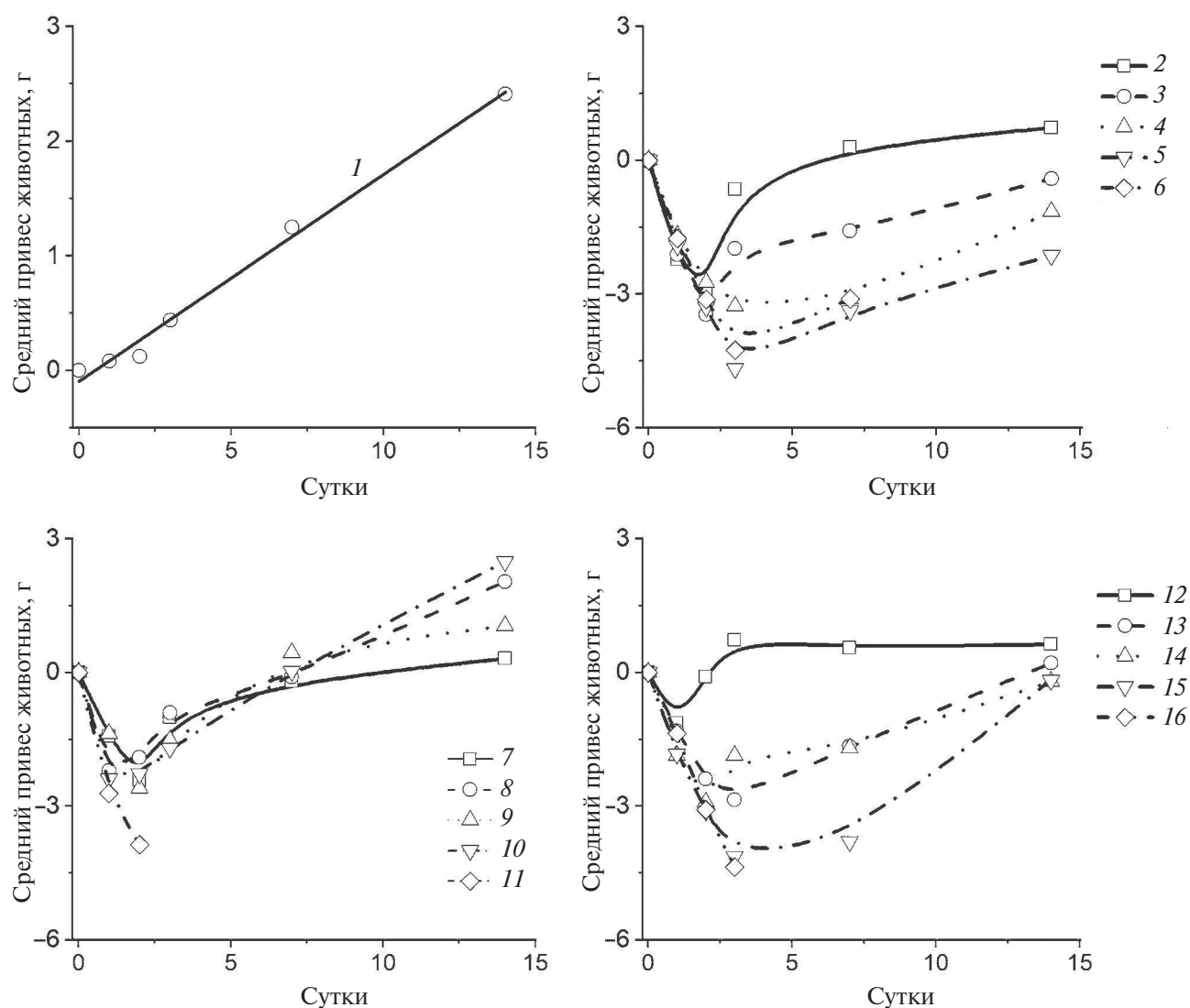


Рис. 2. Изменение массы тела мышей в ходе контрольного эксперимента (1) и при изучении острой токсичности необлученного (2, 3, 4, 5, 6) и облученного дозой 500 (7, 8, 9, 10, 11) и 1000 кГр КБМ (12, 13, 14, 15, 16) при внутрибрюшинном введении в дозах (мг/кг): 300 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5), 800 (6, 7), 1000 (8, 12), 1100 (13), 1150 (9, 14), 1300 (10, 15), 1400 (11, 16). В контрольном эксперименте (1) животным внутрибрюшинно вводили дистиллированную воду без КБМ в тех же объемах, что и водная дисперсия КБМ.

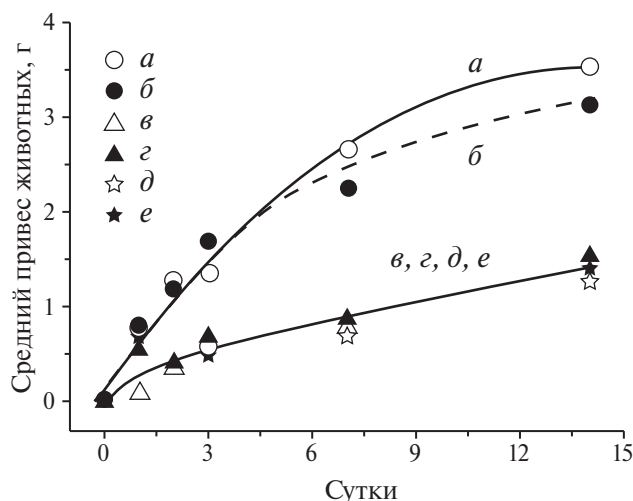


Рис. 3. Изменение прироста массы тела экспериментальных животных при накожном нанесении необлученного (1, 3, 5) и предварительно γ -облученного (2, 4, 6) гелями. В составе образцов гелей (3, 4, 5, 6) дополнительно содержались 0.07 мас. % УНТ (3, 4) и 0.10 мас. % фуллерена С60 (4, 6). В экспериментах 0.5 г геля в день в течение первых пяти дней наносили на выстриженный участок кожи на спине мышей размером 2 см² путем втирания до полного всасывания.

прибавили в весе всего лишь на 1 г, в тот же промежуток времени, у мышей с нанесенными на спину гелями без наночастиц привес в средней массе составил 3 г.

В случае внутрижелудочного введения гелей (рис. 4) также, как и в случае внутрибрюшинного введения облученного и необлученного КБМ (рис. 2) наблюдается тенденция к восстановлению средней массы тела после незначительного ее снижения в первые 2–3 суток. Такой характер изменения веса подопытных животных сохраняется независимо от наличия в гелях наночастиц или их предварительного γ -облучения. Наблюдаемое восстановление средней массы тела подопытных животных в конце эксперимента связано, очевидно, с прекращением в этот период опыта внутрижелудочного введения гелей или внутрибрюшинного введения растворов КБМ подопытным животным.

В эксперименте с внутрижелудочным введением гелей, также, как и их накожным нанесением, присутствие в гелях наночастиц отрицательно влияет на набор веса подопытными животными. Несмотря на снижение средней массы тела исследуемых мышей в начале эксперимента после перорального введения всех исследуемых гелей, в процессе данного опыта не наблюдалось серьезных клинических проявлений интоксикации.

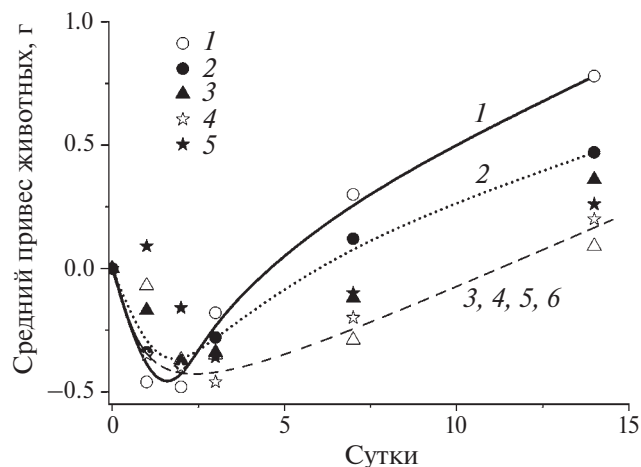


Рис. 4. Изменение массы тела экспериментальных животных, получавших внутрижелудочно необлученные (1, 3, 5) и γ -облученные гели (2, 4, 6) на основе КБМ. В составе образцов гелей (3, 4, 5, 6) дополнительно содержались УНТ (3, 4) или фуллерен (5, 6). Доза предварительного γ -облучения гелевых композиций 300 кГр. Внутрижелудочное введение гелей посредством металлического зонда производилось один раз в день по 0.5 г исследуемого геля на каждую мышь в течение 5 дней.

В целом, эксперименты показали, что наибольший привес наблюдается у животных, получавших гели без наночастиц и с необлученным КБМ. Видимо, внутрижелудочное и накожное введение гелей в максимально возможной дозе, в отличие от внутрибрюшинного введения водного раствора КБМ, не оказывает значимого токсического действия на организм лабораторных животных и не вызывает их гибели.

Поведение экспериментальных мышей в период наблюдения не отличалось от поведения животных контрольной группы, мыши были активны и проявляли любопытство. За весь период наблюдения у мышей не было выявлено угнетения двигательной активности, нарушение ритма дыхания, расстройств пищеварения, а также местно-раздражающего действия при макроскопическом исследовании участков контакта с полимерным гелем. Шерстяной покров в опытных группах был опрятным, блестящим.

Таким образом, к наибольшей токсичности с летальным исходом приводит только внутрибрюшинное введение экспериментальным животным водной дисперсии КБМ. Снижение острой токсичности исходного КБМ можно достичь предварительным облучением порошка КБМ.

В заключение можно выделить следующие токсикологические особенности γ -облучения редкосшитой полиакриловой кислоты и гелей на ее основе:

- при внутрибрюшинном способе введения водная дисперсия порошка КБМ, облученного дозами радиации 500 и 1000 кГр, проявляет меньший токсический эффект, чем дисперсия необлученного КБМ. Анализ полученных данных показывает, что водные дисперсии облученного и необлученного КБМ являются умеренно токсичными и относятся к 3 классу опасности для внутрибрюшинного способа введения (ГОСТ 12.1.007-76);
- облученные и необлученные γ -радиацией гелевые композиции на основе КБМ не оказывают значимого токсического действия на организм лабораторных животных и не вызывают их гибели при накожном и внутрижелудочном введении. В данном опыте наибольший привес наблюдается у подопытных животных, употреблявших необлученный гель без наночастиц, поскольку наличие в составе гелей 0.07 мас. % УНТ или 0.10 мас. % фуллерена уменьшает динамику набора веса подопытными животными;
- морфологическая картина внутренних органов, обнаруженная при патологоанатомическом вскрытии всех экспериментальных животных, употреблявших гели не отличалась от таковой, наблюдаемой у контрольных животных. Следовательно, подобные гелевые композиции могут быть использованы в качестве носителей радиоактивных элементов для лечения кожных заболеваний, а также для адресной доставки лекарственных средств.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119071890015-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анурова М.Н., Бахрушина Е.О., Демина Н.Б. // Химико-фармацевтический журнал. 2015. № 9. С. 39.
2. Шаймухаметова И.Ф., Шигабиева Ю.А., Богданова С.А., Аллаяров С.Р. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 122.
3. Allayarov S.R., Shaimukhametova I.F., Confer M.P., Bogdanova S.A., Shigabieva Y.A., Dixon D.A. // Polymer Degradation and Stability. 2021. V. 191. P. 109697.
4. Абрамов В.А., Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Демидов С.В., Кемалов Р.А., Аллаяров С.Р. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. С. 460.
5. Saez V., Khoury H.J., da Silva M.I.B., Mansur C.R.E., Santos-Oliveira R. / Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 145. P. 19.
6. Silindir M., Özer Y. // PDA J. Pharm Sci. and Tech. 2012. V. 66. P. 184.
7. Sevil U.A., Güven O. // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 46. P. 875.
8. Fintzou A.T., Badeka A.V., Kontominas M.G., Rigankos K.A. // Radiat. Phys. Chem. 2006. V. 75. P. 87–97.
9. Darboir J.C., Pavis F., Laizier J. // Ann. Pharm. Fr. 1985. V. 43. P. 241.
10. Миронов А.Н., Сакаева И.В., Саканян Е.И., Буянтян Н.Д., Ковалева Е.Л., Митькина Л.И., Шемерянкина Т.Б., Яшикир / Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2012. № 3. С. 56.
11. Миронов А.Н., Сакаева И.В., Саканян Е.И., Буянтян Н.Д., Ковалева Е.Л., Митькина Л.И., Шемерянкина Т.Б., Яшикир / Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2012. № 3. С. 56.
12. Аллаяров С.Р., Аллаярова У.Ю., Климанова Е.Н., Демидов С.В., Сашенкова Т.Е., Блохина С.В., Мищенко Д.В. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. С. 125.

УДК 544.54

О НОВОМ ПОДХОДЕ К ИЗУЧЕНИЮ И ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДНК-СПЕЦИФИЧНЫХ РАДИОПРОТЕКТОРОВ

© 2024 г. М. А. Кольванова^{a, b}, Н. С. Лифановский^a, Е. А. Никитин^c, М. А. Климович^{a, b}, А. В. Белоусов^b, В. Ю. Тюрин^c, В. А. Кузьмин^a, В. Н. Морозов^{a, *}

^a Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^b Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России,

ул. Живописная, 46, Москва, 123098 Россия

^c Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 46, Москва, 119991 Россия

*E-mail: morozov.v.n@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Исследована принципиальная возможность использования способности молекул ДНК низкой молекулярной массы образовывать оптически активные холестерические жидкокристаллические дисперсии (ХЖКД) для оценки эффективности ДНК-специфичных радиопротекторов. На примере широко известного красителя Hoechst 33258, взаимодействующего с ДНК по модели связывания в малой бороздке и обладающего выраженными радиозащитными свойствами, показано, что изменение амплитуды аномального сигнала кругового дихроизма ХЖКД, формируемых из молекул ДНК, предварительно облученных рентгеновским излучением в отсутствие и в присутствии исследуемого соединения, позволяет оценить величину его защитного действия.

Ключевые слова: жидкие кристаллы ДНК, круговой дихроизм, радиопротекторы, Hoechst 33258, ионизирующее излучение

DOI: 10.31857/S0023119324020042 EDN: VSOYKD

ВВЕДЕНИЕ

Существующие системы классификации противолучевых средств сходятся в определении радиопротекторов как соединений, оказывающих защитный эффект на физико-химической стадии взаимодействия ионизирующего излучения (ИИ) с веществом и уменьшающих количество индуцируемых им повреждений биологических систем [1]. Поиск соединений с подобными свойствами ведется с конца 1940-х — начала 1950-х годов и характеризуется пиком активности в 60–80-х, когда проводились масштабные скрининговые программы и были открыты такие высокоэффективные агенты как WR-2721 (амифостин/гаммафос/этиол) и Б-190 (индралин) [2]. Это направление и сейчас развивается весьма интенсивно (см. обзорные статьи [3–7]), несмотря на то, что радиопротекторы не нашли широкого применения в “гражданской науке”, а развитие противолучевых средств сосредоточилось на ускорении процессов пострадиационного восстановления [8].

Из множества соединений, у которых были обнаружены радиозащитные свойства, в отдельную группу можно выделить способные к образованию

комплексов с ДНК (см., к примеру, работы [9–13]). Поскольку ДНК является основной внутриклеточной мишенью воздействия ИИ, подобные соединения, главным образом, обладающие высокой специфичностью, вызывают особенный интерес. Отметим, однако, что число таких радиопротекторов весьма невелико, а связь величины их защитного действия и эффективности взаимодействия с ДНК зачастую не до конца исследована. Так, например, для WR-2721, одного из немногих радиопротекторов, одобренных для использования в лучевой терапии, и WR-1065, его тиольной формы, она стала очевидной только в ретроспективе [14].

Заметное место среди ДНК-специфичных радиопротекторов занимают бисбензимидазолы, к которым, в частности, относятся представители семейства Hoechst и различные их аналоги [15–18]. Ключевой вклад в изучение их противолучевых свойств принадлежит группе Мартина: среди прочего ими был синтезирован метилпроамин — соединение, которое в тестах *in vitro* при более чем в 100 раз меньшей концентрации продемонстрировало более высокую эффективность, чем WR-1065 [19]. В нашей стране синтез новых бисбензимидазолов

для биомедицинских приложений также ведется довольно активно (см., к примеру, работы группы Жузе [20, 21]), однако полученные соединения практически не исследовались на предмет защиты от ИИ.

В этой связи интересной задачей представляется поиск подходов, позволяющих с помощью простых физико-химических методов, например методов оптической спектроскопии, проводить как первоначальный скрининг (или, другими словами, экспресс-оценку) потенциальных ДНК-специфичных радиопротекторов, так и более детально изучать механизмы их защитного действия. В настоящей работе мы изучили возможность использования для этого способности молекул ДНК низкой молекулярной массы образовывать в результате фазового исключения в присутствии нейтрального полимера оптически активные холестерические жидкокристаллические дисперсии (ХЖКД; среди прочего они интересны как с позиции детектирования и дозиметрии ИИ [22, 23], так и для изучения поведения лигандов в условиях близких к “биологическим” [24]). В качестве тестового соединения был выбран широко известный краситель Hoechst 33258 (**Ht58**; схема 1), взаимодействующий с ДНК по модели связывания в малой бороздке, активно используемый в клеточной биологии (о его приложениях см. подробно в работе [25]) и также обладающий выраженными радиопротекторными свойствами [26–28].

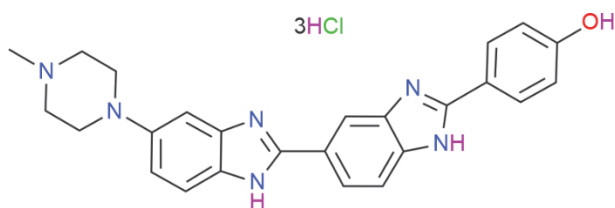


Схема 1. Структура молекулы красителя Ht58.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали коммерческие препараты выделенной из молок осетровых/лососевых рыб и деполимеризованной ультразвуком ДНК (Деринат[®]; $(0.25\text{--}0.5) \times 10^6$ Да; Техномедсервис, Россия) и полиэтиленгликоля (ПЭГ, 4000 Да; ПанЭко, Россия). Их растворы приготавливали на основе водно-солевого буфера, содержащего 10^{-2} М Na_2HPO_4 и 0.3 М NaCl ($\text{pH} \approx 7.4$). Также использовали коммерческий препарат Ht58 (ПанЭко, Россия). Стоковый раствор красителя с концентрацией 7×10^{-4} М готовили в дистиллированной воде.

Подробное описание методики облучения, его дозиметрического сопровождения и процедуры приготовления ХЖКД из облученных молекул ДНК

представлено в нашей недавней работе [22]. Водно-солевые растворы ДНК объемом 1.5 мл (концентрация нуклеиновой кислоты составляла 7.48×10^{-5} М в парах оснований (п.о.) — для ее вычисления использовали значение коэффициента экстинкции $\epsilon_{260} \approx 13200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) облучали рентгеновским излучением в дозах от 0 до 1000 Гр в отсутствие или в присутствии Ht58, а затем на их основе приготавливали ХЖКД: из облученных растворов отбирали по 800 мкл жидкости и смешивали ее с 400 мкл 60% раствора ПЭГ с таким расчетом, чтобы конечная концентрация полимера в системе составляла 20%. Полученные образцы интенсивно перемешивали и в течение примерно 90 мин выдерживали при комнатной температуре до окончательного формирования оптически активной дисперсии.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали с помощью спектрофотометра UV-3101 PC (Shimadzu, Япония) и спектрофлуориметра Флюорат-02-Панорама (Люмэкс, Россия) в прямоугольных кварцевых кюветах сечением 1.0 см \times 0.4 см. Спектры КД измеряли, используя дихрограф СКД-2 (Институт спектроскопии РАН, Россия) и кварцевые кюветы сечением 1.0 см \times 1.0 см. Спектры КД представляли в виде зависимости разницы поглощения лево- и правополяризованного света $\Delta A = A_L - A_R$ от длины волны λ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показаны изменения спектра поглощения водно-солевого раствора ДНК, вызванные воздействием на него рентгеновского излучения в дозе 1000 Гр. Видно, что в исследуемых условиях облучение приводит к увеличению оптической плотности (до $\approx 10\%$ в области 260 нм и до $\approx 27\%$ в области 206 нм) — так называемому радиационно-индуцированному гиперхромизму. Зависимости величины гиперхромного эффекта H_λ на длинах волн 260 и 206 нм от дозы, рассчитанные по формуле (1):

$$H_\lambda = (A - A_0)/A_0, \quad (1)$$

где A_0 и A — значения оптической плотности до и после облучения, и показанные на рис. 1б, близки к линейному виду. Известно, что радиационно-индуцированный гиперхромизм возникает в результате частичной денатурации молекул ДНК из-за разрушения водородных связей, стабилизирующих полинуклеотидные цепочки, тогда как разрушение азотистых оснований, напротив, приводит к уменьшению оптической плотности. Как отмечено в работе [29], изменение интенсивности поглощения ДНК под воздействием ИИ должно представлять

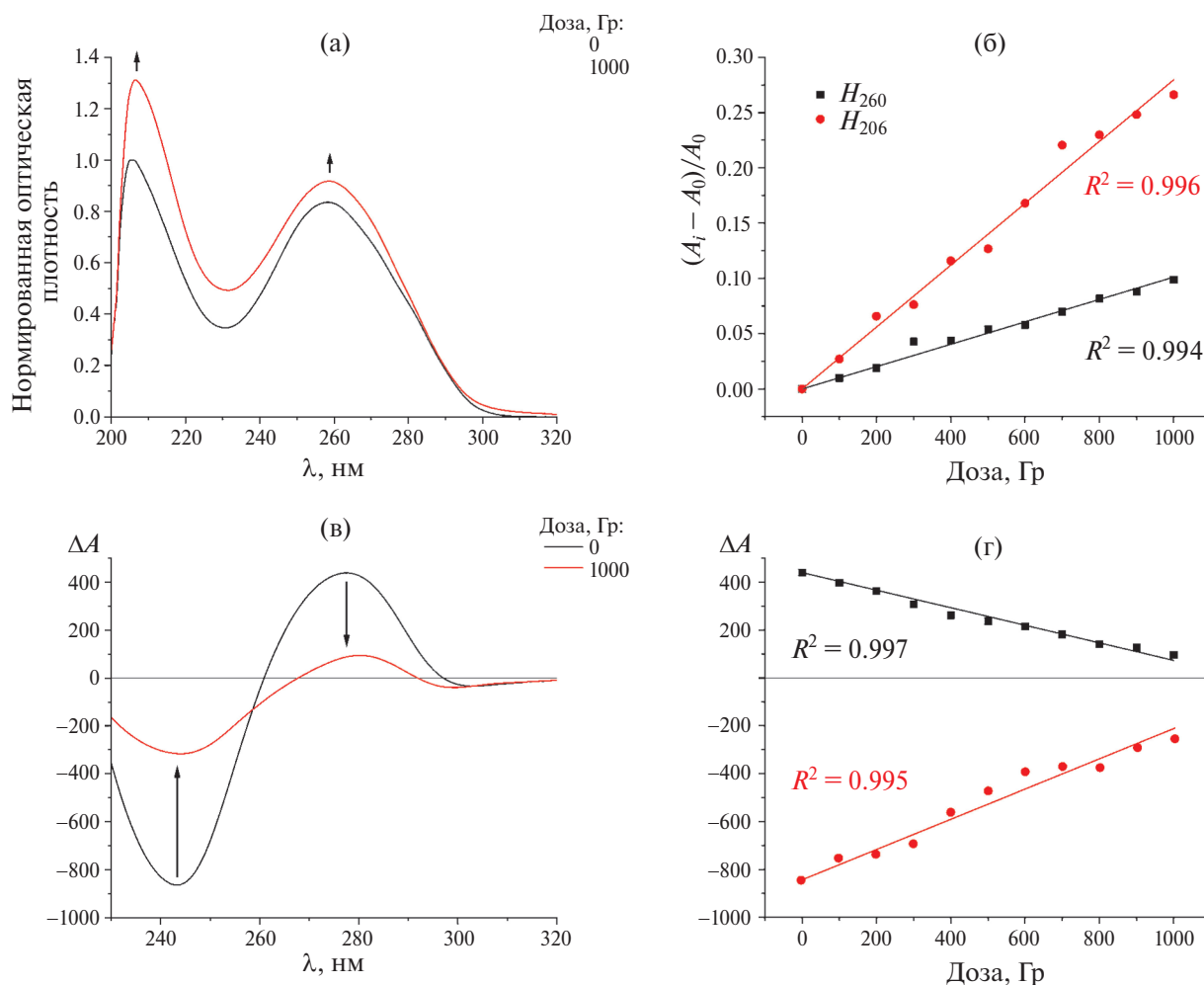


Рис. 1. (а) Нормированные спектры поглощения водно-солевого раствора ДНК до (черный) и после облучения в дозе 1000 Гр (красный). Нормирование выполнено на величину оптической плотности на длине волны 206 нм в необлученном образце. (б) Зависимости величины H_λ на длинах волн 260 нм (черный) и 206 нм (красный) от поглощенной дозы. (в) Спектры КД нативного раствора ДНК (черный) и облученного в дозе 1000 Гр (красный). (г) Дозовые зависимости амплитуд положительного (черный) и отрицательного (красный) КД-сигналов.

суперпозицию двух этих эффектов. Заметим, однако, что при аналогичных дозовых нагрузках гиперхромизм более характерен для растворов ДНК высокой ионной силы, тогда как при малых ее значениях преимущественно наблюдается снижение оптической плотности [30].

На спектре КД в это же время наблюдается симбатное уменьшение амплитуд характерных для “молекулярного” сигнала В-ДНК отрицательно и положительно ориентированных полос: первая снижается в ≈ 3.3 раза, а вторая — более чем в 4.5 раза (рис. 1в). Соответствующие дозовые зависимости также близки к линейному виду (рис. 1г).

При облучении водно-солевого раствора ДНК в присутствии 7×10^{-6} М красителя Ht58 гиперхромный эффект выражен слабее (соответствующие изменения спектра поглощения, вызванные облучением в дозе 1000 Гр, показаны на рис. 2а) — оптиче-

ская плотность возрастает до $\approx 8\%$ в области 260 нм и до $\approx 13\%$ в области 206 нм. Отметим, что зависимости H_{260} и H_{206} от поглощенной дозы заметно отклоняются от линейного тренда и значительно лучше описываются в рамках экспоненциальной модели (данные варианты фитирования экспериментальных данных представлены на рис. 2б пунктиром и сплошными кривыми соответственно). Отметим, что хотя сопоставление дозовых зависимостей H_{260} и H_{206} в отсутствие и в присутствии Ht58 однозначно свидетельствует о радиозащитном действии этого красителя, тот факт, что они по-разному изменяются с ростом дозы, затрудняет использование величины радиационно-индуцированного гиперхромизма в качестве параметра для оценки его эффективности. Существенным ограничением выступает и упомянутая выше комплексная природа

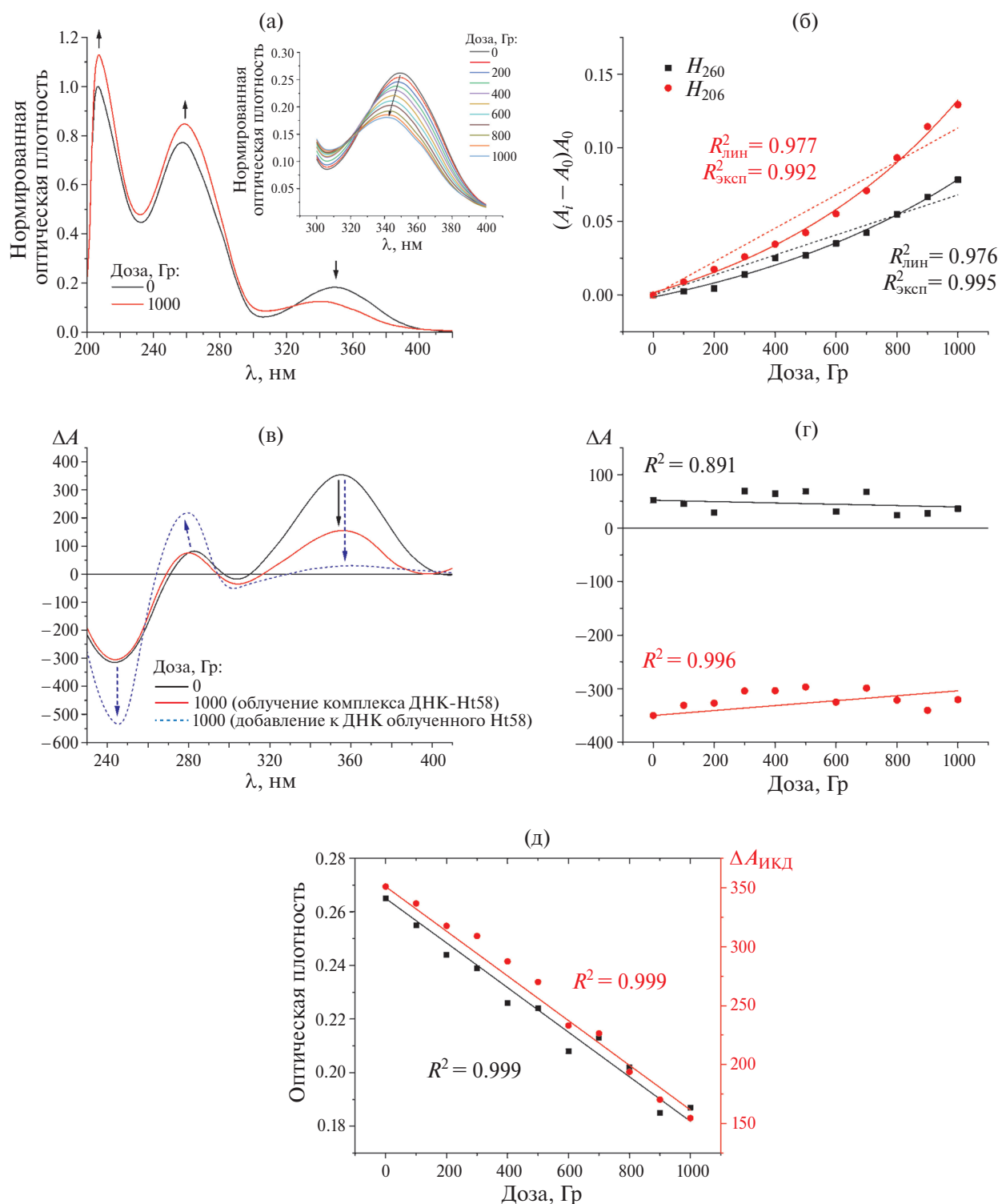


Рис. 2. (а) Нормированные спектры поглощения водно-солевого раствора комплекса ДНК-Нт58 до (черный) и после облучения в дозе 1000 Гр (красный). Нормирование выполнено на величину оптической плотности на длине волны 206 нм в необлученном образце. (б) Зависимости величины H_λ на длинах волн 260 нм (черный) и 206 нм (красный) от поглощенной дозы. Пунктир – фитинг по линейной модели, сплошные кривые – по экспоненциальной модели. (в) Спектры КД нативного раствора комплекса ДНК-Нт58 (черный) и облученного в дозе 1000 Гр (красный). Синим пунктиром обозначен КД-спектр комплекса ДНК с предварительно облученным в дозе 1000 Гр красителем. (г) Дозовые зависимости амплитуд положительного (черный) и отрицательного (красный) КД-сигналов ДНК. (д) Зависимости пиковой оптической плотности в области поглощения Нт58 (черный) и амплитуды полосы индуцированного КД (красный) от дозы.

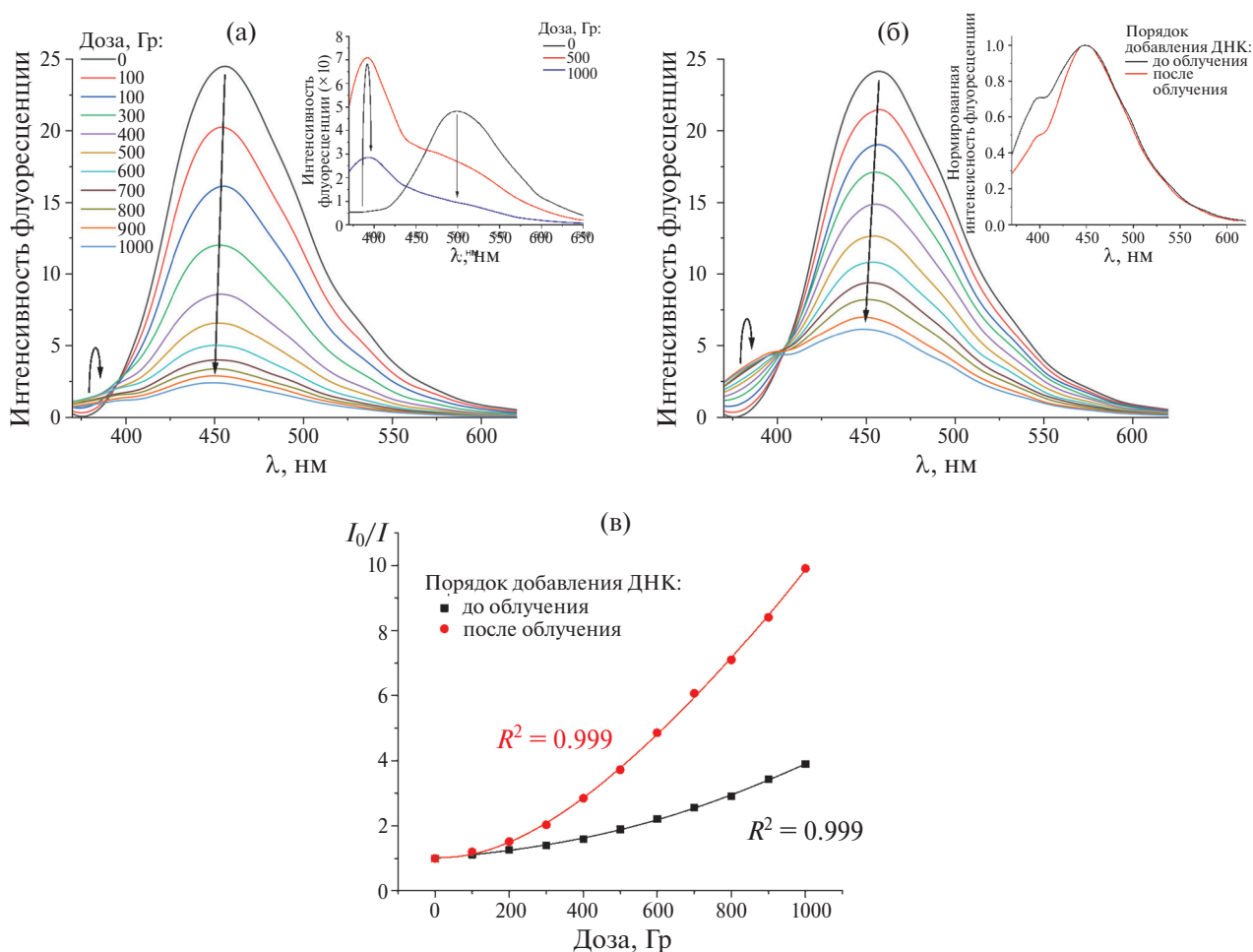


Рис. 3. (а) Спектры флуоресценции 7×10^{-6} М Nt58, облученного в водно-солевом с последующим добавлением 7.48×10^{-5} М ДНК. На вставке показаны спектры флуоресценции свободного красителя при дозах облучения 0 Гр (черный), 500 Гр (красный) и 1000 Гр (синий). (б) Спектры флуоресценции Nt58, облученного в аналогичных условиях в комплексе с ДНК. Использована та же цветовая легенда, что и на рис. 3а. На вставке приведены нормированные спектры флуоресценции комплекса ДНК-краситель при дозе облучения в 1000 Гр для случаев добавления нуклеиновой кислоты до (черный) и после облучения (красный). Нормирование в каждом случае выполнено на соответствующую величину пиковой интенсивности флуоресценции Nt58. (в) Дозовые зависимости I_0/I для случаев добавления ДНК до (черный) и после облучения (красный).

изменения сигнала поглощения при облучении ДНК в растворе.

Видно, что облучение в присутствии Nt58 не приводит к изменению характерных сигналов КД раствора ДНК аналогичному представленному выше: при дозе в 1000 Гр амплитуда отрицательной полосы уменьшается всего на $\approx 10\%$, а положительной – на 43% (рис. 2в и 2г). К существенно более сильному возмущению КД-спектра ДНК, в особенности в части изменения амплитуды и положения положительной полосы, приводит само введение Nt58 в систему, что, однако, хорошо согласуется с данными Бажулиной и др. [31]. Отметим также, что возмущение КД-спектра заметно снижается в случае связывания с ДНК предварительно облученного красителя (см. пунктирную кривую на рис. 2в).

Вместе с тем в облученных растворах наблюдается синхронное снижение интенсивности поглощения красителя, сопровождающееся гипсохромным смещением положения пика, и уменьшение амплитуды сигнала индуцированного КД (ИКД; рис. 2д). Это позволяет предположить, что в результате деградации ДНК с ростом поглощенной дозы молекулы красителя высвобождаются из комплекса и переходят в раствор (т.е. несмотря на упомянутое отсутствие значительных изменений на спектре КД, молекулы нуклеиновой кислоты все же подвергаются повреждениям). Действительно, в связанном с ДНК состоянии максимум поглощения Nt58 лежит в области 350 нм, тогда как свободный краситель характеризуется максимумом вблизи 340 нм. Однако, как мы показали ранее, в водном растворе при анало-

гичных условиях облучения наблюдается довольно быстрая деградация этого красителя — так, например, уже при дозе в 350 Гр его флуоресценция практически отсутствует [32]. В исследуемой же системе, напротив, даже при дозе в 1000 Гр наблюдается ярко выраженный сигнал (см. ниже). Таким образом, можно заключить, что высокая концентрация соли (о ее влиянии на чувствительность растворов ДНК к ИИ см. в работе [30]) и комплекс с ДНК препятствуют деградации Нt58.

Для проверки этого предположения мы провели облучение линейки водно-солевых растворов, содержащих 7×10^{-6} М Нt58, после чего к каждому из них добавили 7.48×10^{-5} М ДНК и сопоставили полученную дозовую зависимость эффективности радиационно-индуцированного тушения флуоресценции с зарегистрированной в случае облучения в аналогичных условиях комплекса ДНК-краситель. Результаты эксперимента представлены на рис. 3. Видно, что в обоих случаях интенсивность флуоресценции Нt58 уменьшается с ростом поглощенной дозы. При этом заметно более сильное снижение наблюдается при облучении красителя в отсутствие ДНК (ср. спектры флуоресценции на рис. 3а и 3б). В то же время, при таком подходе полоса, возникающая в облученных растворах Нt58 в области 390–400 нм, которую ранее мы определили как сигнал флуоресценции продуктов разложения молекул красителя [32], заметно менее выражена относительно основного сигнала (в качестве примера на вставке на рис. 3б представлено сопоставление нормированных спектров флуоресценции исследуемых систем, облученных в дозе 1000 Гр). В количественном выражении различия в эффективности радиационно-индуцированного тушения флуоресценции Нt58 представлены на рис. 3в в адаптированных координатах Штерна–Фольмера, традиционно использующихся для описания тушения флуоресценции [33], где концентрация тушителя заменена на величину поглощенной дозы, а I_0 и I представляют собой значения интенсивности сигнала до и после облучения соответственно. Видно, что при максимальной исследованной дозе в 1000 Гр интенсивность флуоресценции предварительно облученного красителя снижается почти в 10 раз, тогда как в случае облучения Нt58 в комплексе с ДНК она уменьшается всего в ≈ 3.9 раза. Таким образом, можно заключить, что находясь в связанном состоянии молекулы красителя действительно значительно менее доступны для продуктов радиолиза среды, действие которых в значительной мере обуславливает их деградацию. Что же касается влияния соли, то в буферном растворе в отсутствие нуклеи-

новой кислоты интенсивность флуоресценции Нt58 при дозе в 500 Гр снижается в ≈ 1.81 раза (см. вставку на рис. 3а), тогда как при данной дозе облучения его сигнал в дистиллированной воде уменьшается более чем в 54 раза [32].

В условиях энтропийной или, иначе, *psi*-конденсации (акроним слов “*Polymer and Salt Induced*” [34]), инициируемой добавлением к водно-солевому раствору низкомолекулярной ДНК высокой ионной силы некоторой критической концентрации ПЭГ (обычно от ≈ 12.5 до $\approx 25\%$ по массе), ее молекулы способны к образованию дисперсной фазы, для которой характерен выдающийся по интенсивности отрицательный сигнал на спектре КД в области поглощения азотистых оснований [35]. Такой КД-сигнал, также называемый “аномальным”, может в десятки раз превосходить по амплитуде сигнал изотропного раствора ДНК из-за своей “структурной” природы — его возникновение обусловлено внутренней организацией частиц дисперсии: молекулы нуклеиновой кислоты в них располагаются в параллельных слоях, повернутых друг относительно друга на некоторый угол и образующих типичную для холестерических мезофаз спиральную закрутку (именно из-за этого ХЖКД ДНК и получили свое название) [36].

Ранее мы показали, что ХЖКД, сформированные из предварительно облученных ИИ молекул ДНК, обладают значительно сниженным КД-сигналом, причем его амплитуда является некоторой функцией поглощенной дозы [22]. Хорошо известно, что ИИ может вызывать множество различных повреждений ДНК — от модификации азотистых оснований до разрывов сахаро-фосфатного остова (см. подробнее в [37]), и, хотя на данный момент не определено как именно конкретные их виды влияют на образование ХЖКД, очевидно, что обнаруженный эффект напрямую связан с целостностью молекул нуклеиновой кислоты. Так, например, одной из причин снижения амплитуды аномального КД-сигнала может быть уменьшение молекулярной массы ДНК, вызываемое двунитевыми разрывами, поскольку к образованию ХЖКД способны, как известно, лишь молекулы с длиной от $\approx 3.25 \times 10^4$ до $\approx 3 \times 10^6$ Да (т.е. от ≈ 50 до ≈ 4600 пар оснований) [38]. Присутствие же в системе соединения, оказывающего радиозащитный эффект, должно приводить к снижению числа повреждений, а, следовательно, и к ослаблению влияния ИИ на аномальный КД-сигнал ХЖКД, приготовляемых из облученных молекул нуклеиновой кислоты (возможность защиты готовой ХЖКД ДНК от действия ИИ была показана нами ранее [39]).

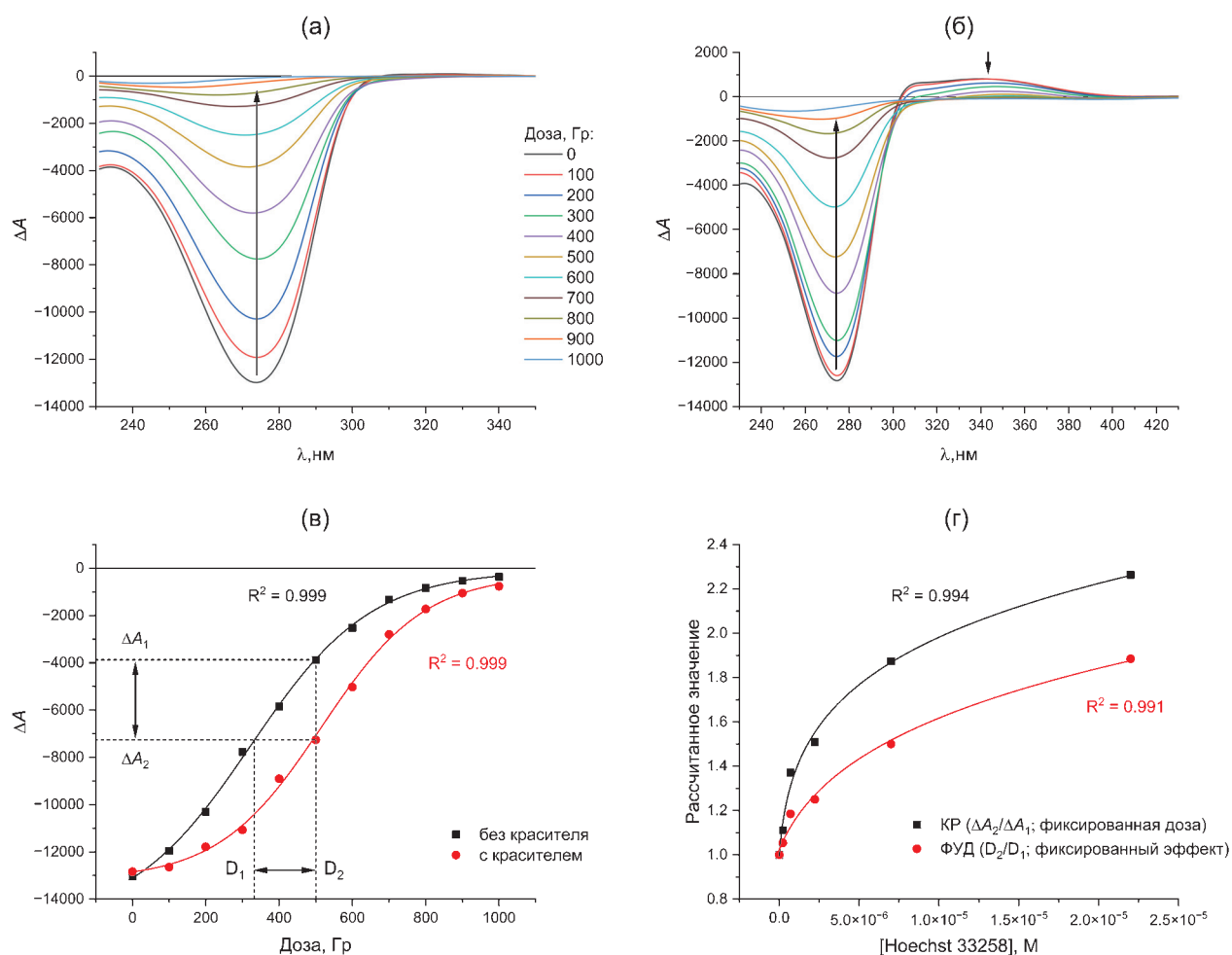


Рис. 4. (а, б) КД-спектры ХЖКД, приготовленных из водно-солевых растворов ДНК, предварительно облученных в дозах от 0 до 1000 Гр в отсутствии (а) или в присутствии (б) 7×10^{-6} М Нт58. Цветовая легенда на рис. 4а и 4б идентична. (в) Дозовые зависимости амплитуды аномального КД-сигнала для ХЖКД, приготовленных из растворов ДНК, облученных в отсутствии (черный) или в присутствии (красный) 7×10^{-6} М Нт58. (г) Зависимости рассчитанных значений КР (черный) и ФУД (красный) от концентрации красителя.

Для проверки этого предположения из водно-солевых растворов ДНК, предварительно облученных в различных дозах в отсутствии или в присутствии 7×10^{-6} М Нт58, была приготовлена линейка образцов ХЖКД. Спектры КД полученных систем представлены на рис. 4а и 4б соответственно. Хотя в обоих случаях аномальный КД-сигнал уменьшается с ростом поглощенной дозы, сопоставление экспериментальных данных наглядно свидетельствует о радиозащитном действии Нт58. Так, например, при дозе в 300 Гр уменьшение амплитуды КД-сигнала относительно исходного значения для системы с красителем составляет $\approx 15\%$, тогда как в его отсутствие оно превышает 40%.

В радиационной биологии для оценки эффективности радиомодификаторов традиционно пользуются так называемой кривой доза–эффект. Существует, однако, множество способов ее количе-

ственного выражения (см. подробно в [40]). Так, например, это можно сделать сопоставлением эффектов, наблюдаемых в отсутствие и в присутствии радиомодификатора при фиксированной величине поглощенной дозы, или же по отношению доз, приводящих к одному и тому же эффекту в системах с добавлением радиомодификатора и без него (оба этих подхода наглядно проиллюстрированы на рис. 4в). Мы будем обозначать полученные этими способами величины как коэффициент радиозащиты (КР) и фактор уменьшения дозы (ФУД) соответственно. Их значения рассчитывались по формулам (2) и (3) на основе данных фитинга экспериментальных кривых доза–эффект:

$$\text{КР} = \Delta A_2 / \Delta A_1, \quad (2)$$

$$\text{ФУД} = D_2 / D_1, \quad (3)$$

где ΔA_2 и ΔA_1 – амплитуды КД-сигнала, зарегистрированные при фиксированной величине поглощенной дозы, а D_2 и D_1 – дозы ИИ, при которых наблюдается одинаковое изменение амплитуды аномального КД-сигнала ХЖКД. Индексы “2” и “1” обозначают присутствие Ht58 при облучении системы или же его отсутствие. Полученные зависимости КР и ФУД от концентрации красителя представлены на рис. 4г. В исследуемом диапазоне концентраций от 2.23×10^{-7} М до 2.23×10^{-5} М значения ФУД составляют от ≈ 1.05 до ≈ 1.89 , а значения КР – от ≈ 1.11 до ≈ 2.26 соответственно.

Таким образом, явно выраженный защитный эффект Ht58, как и для многих других радиопротекторов (см., к примеру, [41]), наблюдается начиная с концентрации порядка 10^{-7} М. В то же время, полученные результаты довольно хорошо согласуются с литературными данными и по величине эффекта радиозащиты. Например, Денисон и др. показали, что величина ФУД¹, полученная в эксперименте с плазмидной ДНК для соотношения [Ht58] : [п.о.], равного ≈ 0.07 , составляет ≈ 1.5 при D_{37} , а в эксперименте на культуре клеток V79 для концентрации красителя равной 2×10^{-5} М величина ФУД составляет ≈ 1.3 при D_{10} [26]. В настоящей работе величина ФУД, рассчитанная по отношению доз, при которых в системах в присутствии и в отсутствии Ht58 амплитуда аномального сигнала КД составляет $\approx 37\%$ от исходного значения, примерно равна 1.35 для соотношения [Ht58] : [п.о.], равного ≈ 0.09 , а при амплитуде сигнала в 10% от исходного значения – примерно 1.2 для концентрации красителя, равной 7×10^{-6} М. Все это весьма убедительно свидетельствует в пользу состоятельности показанного подхода.

Что же касается возможности практического применения, то, на наш взгляд, показанный в настоящей работе подход может дополнить существующую палитру модельных физико-химических тестов для экспресс-оценки эффективности радиопротекторов, поскольку большинство из них связаны с теми или иными допущениями или упрощениями, и для наиболее полного описания радиозащитных свойств исследуемых соединений целесообразно применять различные экспериментальные методы в комплексе. Так, например, реакции, протекающие в ходе таких колориметрических тестов по восстановлению сво-

бодных радикалов как ДФПГ-тест [42] и АВТС-тест [43], имеют мало общего с процессами, происходящими при облучении биологических систем – различаются как природа и свойства растворителей, так и сама структура радикалов. Подходы, реализующие генерацию активных форм кислорода (АФК) *in situ*, такие как NBT-тест [44] и метод, основанный на реакции Фентона [45], также не дают полной картины, поскольку каждый из них оперирует только одним из множества радикальных продуктов (O_2^{\bullet} и HO^{\bullet} соответственно). Вместе с тем, радиопротекторное действие зачастую не ограничивается антиоксидантной активностью: для того же Ht58 помимо перехвата АФК высказывались предположения о таких механизмах купирования повреждений, как донирование электрона или атома водорода [26–28]. Изучение же “интегрального” радиозащитного эффекта непосредственно на модели изолированной ДНК связано с аналогичными проблемами. Так, например, широко используемый в радиационной биологии метод электрофоретического разделения топологических изомеров плазмидной ДНК (см., к примеру, работы [46–48]) позволяет оценить весьма ограниченный набор радиационно-индуцированных повреждений (главным образом одно- и двунитевые разрывы). Кроме того, некоторые ДНК-специфичные соединения способны конденсировать плазмидную ДНК (к примеру, такое свойство Ht58 было принципиально показано с помощью атомно-силовой микроскопии в работе [49]), что может существенно ограничить возможность применения к ним этого метода.

В заключение следует упомянуть и некоторые преимущества показанного подхода: 1) возможность работать с теми же видами АФК, что образуются при облучении биологических систем; 2) возможность работать в условиях близких к физиологическим; 3) возможность комплексно задействовать различные механизмы радиозащитного действия исследуемых соединений; 4) возможность масштабировать скрининг потенциальных ДНК-специфичных радиопротекторов благодаря доступности и низкой стоимости компонентов, простоте эксперимента, и, что кажется нам особенно важным, имеющимся анализаторам отечественного производства [50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на примере широко известного красителя Ht58, обладающего выраженным радиозащитным действием, исследована принципиальная возможность использования способности молекул ДНК образовывать ХЖКД для оценки эф-

¹ Здесь речь идет об отношении доз, при которых в присутствии Ht58 или в его отсутствии авторы наблюдали в экспериментальных образцах содержание $\approx 37\%$ суперскрученной формы плазмидной ДНК (D_{37}) или же выживаемость $\approx 10\%$ клеток в облученной культуре (D_{10}).

фективности ДНК-специфичных радиопротекторов. Маркером радиационно-индуцированных повреждений молекул нуклеиновой кислоты и, следовательно, радиозащитного действия исследуемого красителя, в этом случае является амплитуда обусловленного внутренней структурой частиц дисперсии аномального КД-сигнала. Полученные в ходе анализа кривых доза–эффект значения ФУД и КР в исследованном диапазоне концентраций красителя от 2.23×10^{-7} М до 2.23×10^{-5} М составляют 1.05–1.89 и 1.11–2.26 соответственно. Полученные результаты как качественно, так и количественно довольно хорошо согласуются с известными литературными данными, что весьма убедительно свидетельствует в пользу состоятельности показанного подхода. Кроме того, в настоящей работе показано, что не только Ht58 способен защищать от повреждений молекулы ДНК, но и комплекс с нуклеиновой кислотой в свою очередь может препятствовать деградации красителя под действием радиолитических продуктов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят студента НИЯУ МИФИ М.А. Быковского за помощь в проведении предварительных экспериментов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-23-10030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рождественский Л.М.* // Радиационная биология. Радиоэкология. 2017. Т. 57. № 2. С. 117.
2. *Васин М.В.* Средства профилактики и лечения лучевых поражений. М.: РМАПО, 2001. 312 с.
3. *Singh V.K., Hanlon B.K., Santiago P.T., Seed T.M.* // Int. J. Radiat. Biol. 2017. V. 93. № 9. P. 885.
4. *Mishra K., Alsbeih G.* // 3 Biotech. 2017. V. 7. № 5. P. 292.
5. *Mun G.I., Kim S., Choi E., Kim C.S., Lee Y.S.* // Arch. Pharm. Res. 2018. V. 41. № 11. P. 1033.
6. *Zivkovic-Radojevic M., Milosavljevic N., Miladinovic T.B., Janković S., Folc M.* // Int. J. Radiat. Biol. 2023. V. 99. № 4. P. 594.
7. *Liu L., Liang Z., Ma S., Li L., Liu X.* // Mol. Med. Rep. 2023. V. 27. № 3. P. 66.
8. *Баранов А.Е., Рождественский Л.М.* // Радиационная биология. Радиоэкология. 2008. Т. 48. № 3. С. 287.
9. *Smoluk G.D., Fahey R.C., Ward J.F.* // Radiat. Res. 1986. V. 107. № 2. P. 194.
10. *Isabelle V., Franchet-Beuzit J., Sabattier R., Laine B., Spothem-Maurizot M., Charlier M.* // Int. J. Radiat. Biol. 1993. V. 63. № 6. P. 749.
11. *Chiu S., Oleinick N.L.* // Radiat. Res. 1998. V. 149. № 6. P. 543.
12. *Mishra K., Bhardwaj R., Chaudhury N.K.* // Radiat. Res. 2009. V. 172. № 6. P. 698.
13. *Sharma D., Singh A., Pathak M., Kaur L., Kumar V., Roy B.G., Ojha H.* // Chem. Biol. Interact. 2020. V. 332. P. 109313.
14. *Lobachevsky P., Ivashkevich A., Martin O.A., Martin R.F.* DNA-Binding radioprotectors. In Selected Topics in DNA Repair. Chen C., Ed. London: InTech, 2011. P. 497–518.
15. *Smith P.J., Anderson C.O.* // Int. J. Radiat. Biol. 1984. V. 46. № 4. P. 331.
16. *Martin R.F., Broadhurst S., D'Abrew S., Budd R., Sephton R., Reum M., Kelly D.P.* // Br. J. Cancer. 1996. V. 74. № 27. P. S99.
17. *Tawar U., Jain A.K., Dwarakanath B.S., Chandra R., Singh Y., Chaudhury N.K., Khaitan D., Tandon V.* // J. Med. Chem. 2003. V. 46. № 18. P. 3785.
18. *Nimesh H., Tiwari V., Yang C., Gundala S.R., Chuttani K., Hazari P.P., Mishra A.K., Sharma A., Lal J., Katyal A., Aneja R., Tandon V.* // Mol. Pharmacol. 2015. V. 88. № 4. P. 768.
19. *Martin R.F., Broadhurst S., Reum M.E., Squire C.J., Clark G.R., Lobachevsky P.N., White J.M., Clark C., Sy D., Spothem-Maurizot M., Kelly D.P.* // Cancer Res. 2004. V. 64. № 3. P. 1067.
20. *Koval V.S., Arutyunyan A.F., Salyanov V.I., Klimova R.R., Kushch A.A., Rybalkina E.Y., Susova O.Y., Zhuze A.L.* // Bioorg. Med. Chem. 2018. V. 26. № 9. P. 2302.
21. *Koval V.S., Arutyunyan A.F., Salyanov V.I., Kostyukov A.A., Melkina O.E., Zavilgelsky G.B., Klimova R.R., Kushch A.A., Korolev S.P., Agapkina Y.Y., Gottikh M.B., Vaiman A.V., Rybalkina E.Y., Susova O.Y., Zhuze A.L.* // Bioorg. Med. Chem. 2020. V. 28. № 7. P. 115378.
22. *Kolyvanova M.A., Klimovich M.A., Belousov A.V., Kuzmin V.A., Morozov V.N.* // Photonics. 2022. V. 9. № 11. P. 787.
23. *Kolyvanova M.A., Klimovich M.A., Shibaeva A.V., Koshevaya E.D., Bushmanov Y.A., Belousov A.V., Kuzmin V.A., Morozov V.N.* // Liq. Cryst. 2022. V. 49. № 10. P. 1359.
24. *Morozov V.N., Klimovich M.A., Kostyukov A.A., Belousov A.V., Kolyvanova M.A., Nekipelova T.D., Kuzmin V.A.* // J. Lumin. 2022. V. 252. P. 119381.
25. *Bucevičius J., Lukinavičius G., Gerasimaitė R.* // Chemosensors. 2018. V. 6. № 2. P. 18.
26. *Denison L., Haigh A., D'Cunha G., Martin R.F.* // Int. J. Radiat. Biol. 1992. V. 61. № 1. P. 69.
27. *Martin R.F., Denison L.* // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. 1992. V. 23. № 3. P. 579.

28. Kakkar R., Garg R., Suruchi // J. Mol. Struct. 2004. V. 668. № 2–3. P. 243.
29. Scholes G., Ward J.F., Weiss J. // J. Mol. Biol. 1960. V. 2. № 6. P. 379.
30. Tankovskaia S.A., Kotb O.M., Dommès O.A., Paston S.V. // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 200. P. 85.
31. Bazhulina N.P., Nikitin A.M., Rodin S.A., Surovaya A.N., Kravatsky Y.V., Pismensky V.F., Archipova V.S., Martin R., Gursky G.V. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2009. V. 26. № 6. P. 701.
32. Kolyvanova M.A., Klimovich M.A., Koshevaya E.D., Nikitin E.A., Lifanovsky N.S., Tyurin V.Y., Belousov A.V., Trofimov A.V., Kuzmin V.A., Morozov V.N. // Photonics. 2023. V. 10. № 6. P. 671.
33. Gehlen M.H. // J. Photochem. Photobiol. C. 2020. V. 42. P. 100338.
34. Jordan C.F., Lerman L.S., Venable J.H. // Nat. New Biol. 1972. V. 236. № 64. P. 67.
35. Morozov V.N., Klimovich M.A., Shibaeva A.V., Klimovich O.N., Koshevaya E.D., Kolyvanova M.A., Kuzmin V.A. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 14. P. 11365.
36. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Сялянов В.И., Волков В.В., Дадинова Л.А., Компанец О.Н., Кац Е.И. // Биофизика. 2015. Т. 60. № 5. С. 861.
37. Sonntag C. Free-radical-induced DNA damage and its repair. Berlin: Springer, 2006. 523 p.
38. Евдокимов Ю.М., Сялянов В.И., Семенов С.В., Скуридин С.Г. Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК. М.: Радиотехника, 2008. 296 с.
39. Колыванова М.А., Белоусов А.В., Кузьмин В.А., Морозов В.Н. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 416.
40. Subiel A., Ashmore R., Schettino G. // Theranostics. 2016. V. 6. № 10. P. 1651.
41. Raghuraman M., Verma P., Kunwar A., Phadnis P.P., Jain V.K., Priyadarsini K.I. // Metallomics. 2017. V. 9. P. 715.
42. Bondet V., Brand-Williams W., Berset C. // Food Sci. Technol. 1997. V. 30. № 6. P. 609.
43. Miller N.J., Rice-Evans C., Davies M.J., Gopinathan V., Milner A. // Clin. Sci. 1993. V. 84. № 4. P. 407.
44. Kubo I., Masuoka N., Ha T.J., Tsujimoto K. // Food Chem. 2006. V. 99. № 3. P. 55.
45. Sakanaka S., Tachibana Y. // Food Chem. 2006. V. 95. № 2. P. 243.
46. Rajagopalan R., Wani K., Huilgol N.G., Kagiya T.V., Krishnan Nair C.K. // J. Radiat. Res. 2002. V. 43. № 2. P. 153.
47. Mishra K., Bhardwaj R., Chaudhury N.K. // Radiat. Res. 2009. V. 172. № 6. P. 698.
48. Morozov K.V., Kolyvanova M.A., Kartseva M.E., Shishmakova E.M., Dement'eva O.V., Isagulieva A.K., Salpagarov M.H., Belousov A.V., Rudoy V.M., Shtil A.A., Samoylov A.S., Morozov V.N. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 5. P. 952.
49. Saito M., Kobayashi M., Iwabuchi S.I., Morita Y., Takamura Y., Tamiya E. // J. Biochem. 2004. V. 136. № 6. P. 813.
50. Евдокимов Ю.М., Компанец О.Н. // Научное приборостроение. 2018. Т. 28. № 3. С. 44.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАММА–ОБЛУЧЕННОГО СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИЕЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2024 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исмаатов^а, С. В. Демидов^б, С. Р. Аллаяров^{б, *}

^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 11.08.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Химический состав поверхности γ -облученного сополимера тетрафторэтилена и этилена был изучен методом РФЭС. В обзорном РФЭ-спектре исходного и радиолитизованного сополимера регистрируются пики, относящиеся к атомам фтора, углерода и кислорода. Анализ C1s фотоэлектронов показывает, что в облученном сополимере уменьшается относительная интенсивность пика, характерного для группы $-\text{CF}_2$. Факт уменьшения количества CF_2 -группы при радиолитизе также подтверждается уменьшением интенсивности пика в спектре F1s после радиационного воздействия. Показано, что в облученном сополимере повышается содержание углерода, что свидетельствует о радиационной карбонизации его поверхности. В спектре O1s появляется интенсивный пик, характерный для групп, содержащих C–O связь. Увеличение его интенсивности с дозой облучения свидетельствует о заметном радиационном окислении поверхности сополимера с образованием кислородсодержащих групп. Появление сигналов от связей C=O и C=C в спектрах комбинационного рассеяния света также свидетельствует о радиационном окислении и карбонизации цепи облученного сополимера.

Ключевые слова: сополимер тетрафторэтилена и этилена, γ -облучение, РФЭС, КР, химический состав

DOI: 10.31857/S0023119324020056 **EDN:** VSMJXC

ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие сополимеры широко применяются благодаря уникальным механическим свойствам, морозостойкости, устойчивости к высокой температуре и химической стойкостью. Сополимер этилена с тетрафторэтиленом (ЭТФЭ) занимает особое положение среди фторполимеров обладая лучшей радиационной стойкостью, чем его перфторированные аналоги [1, 2]. Многие химические, а также физико – химические свойства радиолитизованных полимеров и сополимеров в большей степени зависят от изменения их химического состава, от направления радиационно – химических процессов в сторону радиационной сшивки, деструкции или окисления облучаемого полимера [3–5].

В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию химического состава поверхности γ -облученного сополимера тетрафторэтилена и этилена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы порошки и пленки ЭТФЭ марки “Фторопласт – 40АМ” производства ООО “ГалоПолимер Кирово-Чепецк”. Образцы сополимера не были подвергнуты дополнительной очистке.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были получены на сканирующем электронном микроскопе марки “JEOL 7000 FE”.

Рамановские спектры образцов ЭТФЭ были исследованы прибором Confotec MR200. В рамановской спектроскопии в качестве источника возбуждения использовался твердотельный He-Ne лазер с длиной волны 633 нм со спектральным разрешением 1.4 см^{-1} и диаметром пучка на образце 0.65 мм. Время накопления сигнала составляло 10 с, а средняя мощность излучения порядка 10 мВт.

Гамма-облучение образцов ЭТФЭ проводилось γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы облучения 3.6 Гр/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФЭ-спектры γ -облученного ЭТФЭ

На рис. 1а (спектр 1) представлен обзорный РФЭ-спектр исходного ЭТФЭ. На нем помимо углеродного (C_{1s}) и фторного (F_{1s}) пиков появляется также

пик кислорода (O_{1s}). Кислород, регистрируемый на РФЭ-спектре исходного ЭТФЭ, видимо, является примесью. Регистрируемый в спектре ЭТФЭ пик C_{1s} можно разложить на $C-C$ (289.5 эВ) и $C-F_2$ (284.8 эВ) (рис. 1б, спектр 1). Как видно, линия C_{1s} с энергией связи 289.5 эВ, соответствует атомам

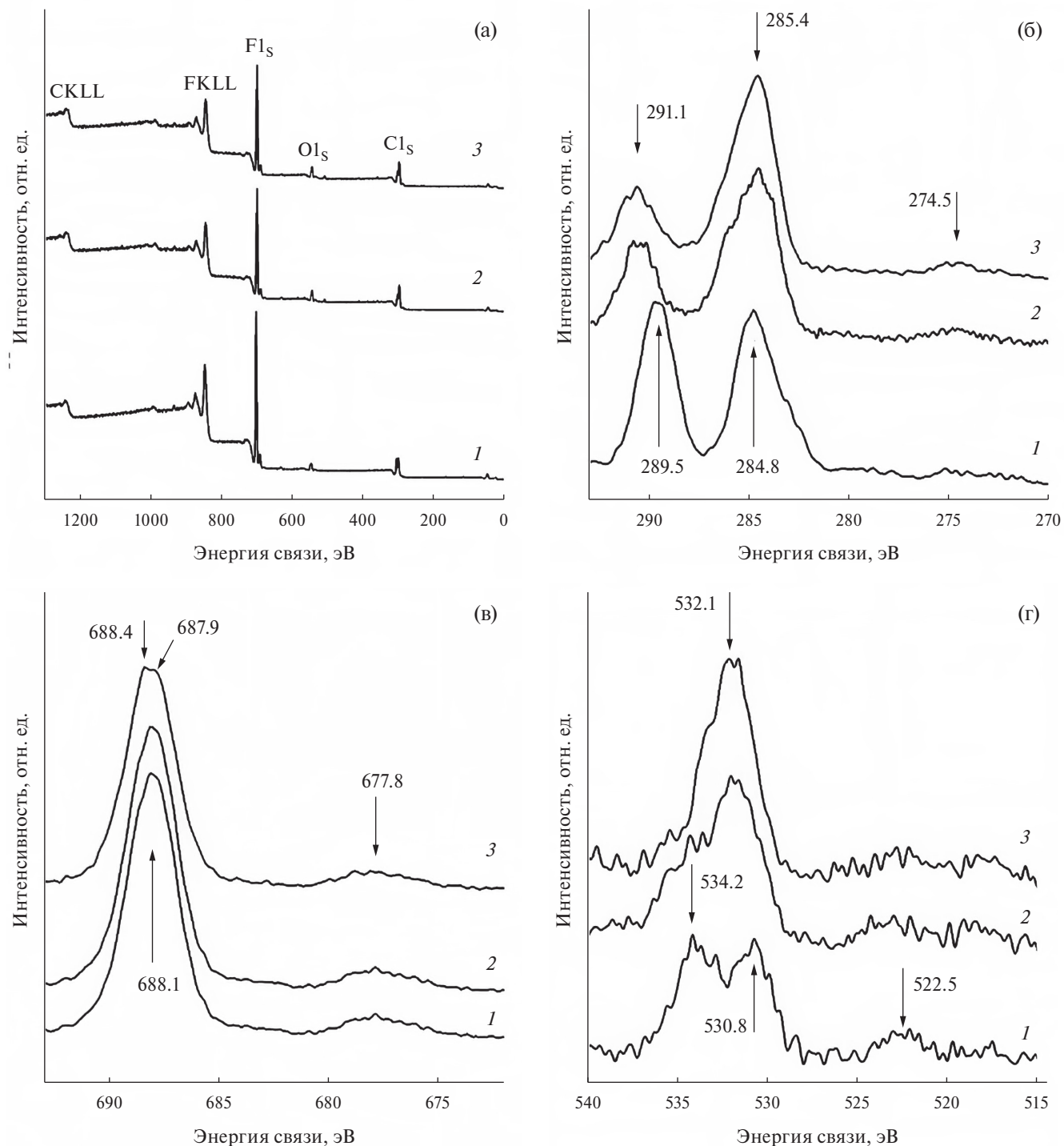


Рис. 1. Обзорные (а) и расширенные РФЭ – спектры C_{1s} (б), F_{1s} (в) и O_{1s} (г) на поверхности исходного (1) и γ -облученного ЭТФЭ (2, 3). Доза облучения 120 (2) и 200 кГр (3) при 300 К.

углерода, входящим в состав группы CF_2 . Пик, наблюдающийся при $E_{\text{св}} = 284.8$ эВ относится к C1s -электронам $\text{C}-\text{C}$ группы. В РФЭ-спектре F1s (рис. 1в, спектр *Л*) регистрируется интенсивный пик $\text{C}-\text{F}_2$ (688.1 эВ) и малоинтенсивный пик при 677.8 эВ. Энергия связи 689.1 эВ, которая близка к значению 688.1 эВ в РФЭ-спектре ЭТФЭ, является типичной для F1s в ПТФЭ и соответствует связи $\text{C}-\text{F}_2$ [6, 7].

Количество пиков в РФЭ-спектре практически не изменяется после γ -облучения образца сополимера (табл. 1). Однако сравнительный анализ спектров линии C1s , F1s и O1s для исходной и γ -облученной пластинки ЭТФЭ (рис. 1) свидетельствует об изменении их относительной интенсивности в результате γ -облучения. Химический состав поверхности ЭТФЭ (ат. %), установленный при анализе РФЭ-спектра ($\text{C}:\text{F}:\text{O} = 43.24:51.57:5.19$), заметно изменяется после γ -облучения дозой 120 кГр ($\text{C}:\text{F}:\text{O} = 51.64:39.65:8.71$) и 200 кГр ($\text{C}:\text{F}:\text{O} = 56.09:34.32:9.59$). Как видно, в элементном составе поверхности γ -облученного ЭТФЭ после дозы облучения 200 кГр доля фтора уменьшается на 17.25 ат. %. При данной дозе облучения содержание углерода увеличивается на 12.85 ат. %, а доля кислорода растет на 4.4 ат. % (табл. 1). В результате, на поверхности облученного дозой 200 кГр ЭТФЭ отношение $[\text{F}/\text{C}] = 0.77$ существенно ниже отношения этих элементов на поверхности исходного ЭТФЭ $[\text{F}/\text{C}] = 1.19$. Это связано с карбонизацией γ -облученного ЭТФЭ, в первую очередь в результате де-

струкции цепи сополимера с выделением HF. Процесс эффективного выделения HF и механизм радиационного дегидрофторирования подробно описан в работе [8], посвященной радиационной деградации поливинилиденфторида в условиях, близких условиям экспериментов в настоящей работе. Увеличение интенсивности пика O1s в РФЭ-спектре облученного ЭТФЭ, видимо, является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного сополимера.

Особенностью РФЭ-спектров γ -облученного ЭТФЭ является смещение рентгеноэлектронных C1s (289.5 эВ) и F1s (688.1 эВ) спектров в сторону больших энергий связи C1s (290.6 эВ) и F1s (688.4 эВ). К тому же в спектре C1s облученного сополимера присутствует асимметрия, что представляет интерес для дальнейшего изучения. В спектре O1s фотоэлектронов исходного ЭТФЭ кроме двух пиков при 534.2 и 530.8 эВ появляется мало интенсивный пик при 522.5 эВ. В ходе радиолиза сополимера заметно возрастает относительная интенсивность пика при энергии 532.1 эВ. Кислород, находящийся на поверхности образца, в большей части связан с углеродом, поскольку значение энергии связи 525.0 эВ характерно для групп, содержащих $\text{C}=\text{O}$ связь (карбонильные, карбоксильные, сложноэфирные), >532.9 эВ для групп, содержащих $\text{C}-\text{O}$ связь (карбоксильные, эфирные) [9].

Таким образом, значительное увеличение интенсивности пика при 532.1 эВ в γ -облученном сополимере свидетельствует о заметном окислении поверхности ЭТФЭ с образованием кислородсодержащих групп.

Спектры рамановского рассеяния γ -облученного ЭТФЭ

В спектре рамановского рассеяния ЭТФЭ присутствуют три интенсивные полосы при 839, 1450 и 2977 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям CF_2 и CH_2 (рис. 2). Полосы в области волновых чисел 200–1000 см^{-1} также связаны с колебаниями $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{F}$ связей [10, 11].

Гамма-облучение снижает интенсивность всех полос относительно их интенсивности в спектре необлученного ЭТФЭ кроме полосы при 1419 см^{-1} . Интенсивность полосы при 1419 см^{-1} после незначительного снижения при дозах до 300 кГр, начинает усиливаться с увеличением дозы облучения (рис. 3б). Появление слабых полос в области 719–1422 см^{-1} в ИК- и КР спектрах алканов приписывают [10–12]

Таблица 1. Элементный анализ образцов сополимера до и после γ -облучения ЭТФЭ, установленный методом РФЭС

Доза, кГр		F1s	C1s	O1s
0	$E_{\text{св}}$, эВ	688.1 (CF_2) 677.8	289.5 (CF_2) 284.8 (CC) 274.5	534.2 530.8
	содерж., ат. %	51.57	43.24	5.19
	$[\text{F}/\text{C}]$	1.19		
120	$E_{\text{св}}$, эВ	688.1 (CF_2) 677.8	290.4 (CF_2) 284.5 (CC) 274.5	534.2 531.8
	содерж., ат. %	39.65	51.64	8.71
	$[\text{F}/\text{C}]$	0.77		
200	$E_{\text{св}}$, эВ	688.4 (CF_2) 687.9 (CF_2) 677.8	290.6 (CF_2) 284.5 (CC) 274.5	533.3 532.1
	содерж., ат. %	34.32	56.09	9.59
	$[\text{F}/\text{C}]$	0.61		

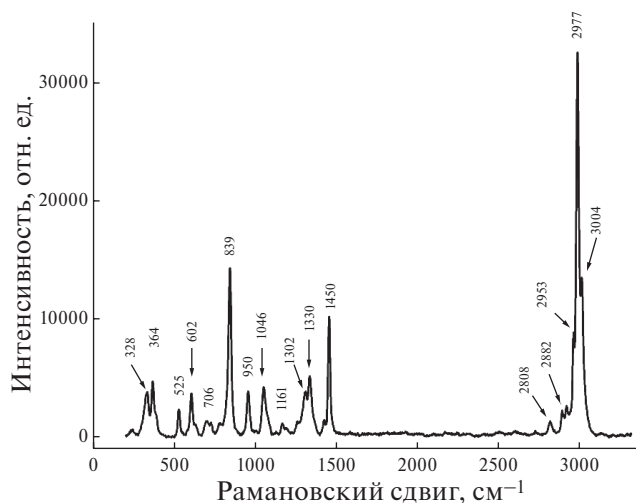


Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния ЭТФЭ.

взаимодействию CH_2 -групп с соседними кристаллическими участками.

На рис. 3 приведены обзорные и расширенные спектры рамановского рассеяния ЭТФЭ в зависимости от дозы облучения в диапазоне частот 200–3300 см^{-1} .

В ходе радиолитиза в рамановских спектрах ЭТФЭ появляются полосы, приписываемые валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ (1688 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ (1766 см^{-1}). Интенсивность этих полос растет с увеличением дозы облучения (рис. 3в). Образование подобных фрагментов также отмечено в цепи облученного ЭТФЭ в работах [13–15].

С увеличением поглощенной дозы облучения наблюдается уменьшение интенсивности полос CH_2 (1450, 2953, 2977 и 3004 см^{-1}), что свидетельствует о разрыве связи $\text{C}-\text{H}$ в процессе радиолитиза ЭТФЭ.

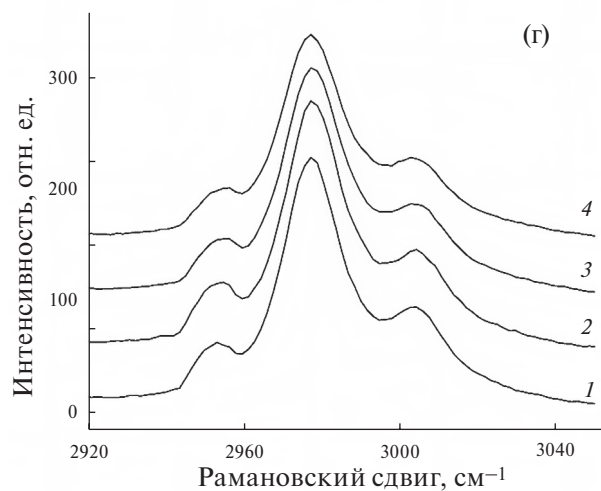
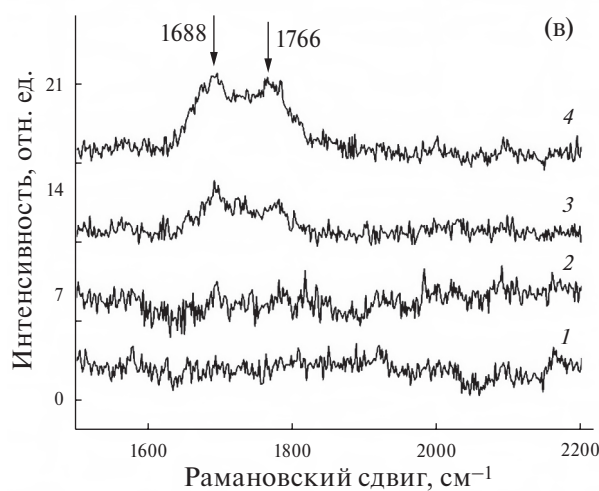
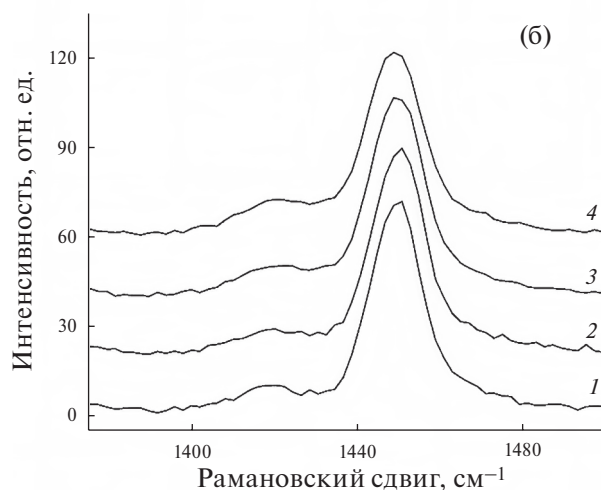
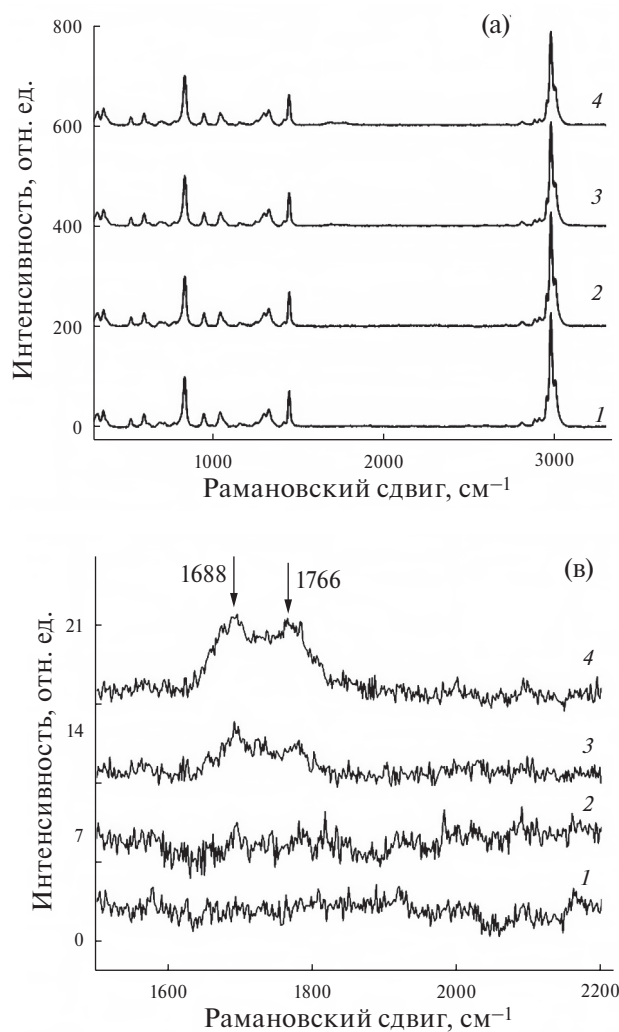


Рис. 3. Обзорные и расширенные спектры рамановского рассеяния исходного (1) и γ -облученного дозой 300 кГр (2), 1000 кГр (3) и 2000 кГр (4) образцов ЭТФЭ. Интенсивности спектров, нормированы на интенсивность полосы при 839 см^{-1} .

Не исключено, что в ходе радиолитического разрыва связей С–Н в сополимере с большей вероятностью разрываются С–Н связи, поскольку энергия связи между С–Н (4.29 эВ) меньше, чем энергия связи между атомами С–F (5.02 эВ) [16]. В свою очередь, образующиеся радиолитические атомы водорода отрывают от макромолекул сополимера атомы фтора, тем самым образуется фтористый водород и происходит карбонизация цепи сополимера. Действительно, в работе [17] на ИК-спектре ЭТФЭ, облученного ускоренными электронами, наблюдали заметное уменьшение интенсивности полосы при 2985 см^{-1} с увеличением дозы облучения до 200 кГр, что подтверждает преобладающий характер разрыва связей С–Н в ходе радиолитического разрыва данного сополимера.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- в РФЭ-спектре сополимера регистрируются пики, относящиеся к атомам F, C и O. При сравнении их интенсивностей видно снижение относительной интенсивности пика при 289.5 эВ, характерного для группы $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. Факт уменьшения количества CF_2 -групп при радиолитическом разрыве также подтверждается уменьшением интенсивности пика 688.1 эВ в спектре F1s и сопровождается повышением содержания углерода и кислорода;
- химический состав поверхности ЭТФЭ, установленный при анализе РФЭ-спектра показывает, что после дозы γ -облучения 200 кГр доля фтора на поверхности ЭТФЭ уменьшается на 17.25 ат. %. При данной дозе облучения содержание углерода увеличивается на 12.85 ат. %, а доля кислорода растет на 4.4 ат. %;
- в ходе радиолитического разрыва ЭТФЭ происходит карбонизация поверхности сополимера преимущественно из-за дегидрофторирования. Повышение содержания кислорода на поверхности облученного ЭТФЭ по всей видимости является результатом реакции пострадиационного окисления радикалов, образующихся при облучении сополимера.
- согласно рамановским спектрам в облученных образцах ЭТФЭ образуются связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$, и их интенсивность растет с увеличением дозы облучения. Уменьшение интенсивностей пиков $1046, 1450, 2953, 2977$ и 3004 см^{-1} с дозой облучения свидетельствует о разрывах связей С–С и С–Н в ходе радиолитического разрыва ЭТФЭ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной

физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020–2024 годы, по теме “Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния” в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной электроники. С российской стороны работа поддержана Государственным заданием FFSG-2024-0007 № 124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wall L.A.* // Fluoropolymers. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley – Interscience. A Division of John Wiley & Sons, Inc., 1972 (Перевод с английского под редакцией Кнунянца, М: Мир, 1975). 385 с.
2. *Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* // Фторопласты. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение. 1978. С. 24.
3. *Доул М.* // Радиационная химия макромолекул. 1978. 328 с.
4. *Chapiro A.* // Radiation Chemistry of Polymeric Systems. New Yourk-London: Interscience, 1962. P.192.
5. *Иванов В.С.* // Радиационная химия полимеров. Ленинград: Химия, 1988. 320 с.
6. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* // Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992. P. 47.
7. *Аллаяров С.Р., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 310.
8. *Grakovich P.N., Allayarov S.R., Confer M.P., Kalinin L.A., Frolov I.A., Rudneva T.N., Ivanov L.F., Dixon D.A.* // Journal of Fluorine Chemistry. 2022. V. 255. P. 109947.
9. *Langle L.A., Villanueva D.E., Fairbrother D.H.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 169.
10. *Zabel K., Schlotter N.E., Rabolt J.F.* // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 446.
11. *Siperko L.M., Creasy W.R., Brenna J.T.* // Surface And Interface Analysis. 1990. V. 15. P. 95.
12. *Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G.* // Alkanes. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, Inc., San-Diego. 1991. Chap. 2. P. 9.
13. *Mizuta Yu., Okada H., Zhao Ch., Sugimoto R., Nishiwaki N., Kobiro K.* // Polymer. 2021. V. 226. P. 123826.
14. *Parada M.A., Almeida A., Muntele C., Muntele I., Delalez N., Ila D.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005. V. 241. P. 521.
15. *Zhang Ya., Ma H., Zhang X., Guo B., Li J.* // Iranian Polymer Journal. 2021. V. 30. P. 393.
16. *Ma R., Hu H., Li X., Mao G., Song Yu., Xin Sh.* // Catalysts. 2022. V.12. P. 1665.
17. *Park E.-S.* // Iranian Polymer Journal. 2011. V. 20. P. 873.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕНА© 2024 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исмаев^а, С. В. Демидов^б, С. Р. Аллаяров^{б, *}^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, 100214 Узбекистан^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Россия

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

Поступила в редакцию 11.08.2024 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Исследовано влияние дозы гамма – облучения на структуру сополимера этилена и тетрафторэтилена. Кристаллическая структура порошка сополимера является триклинной с пространственной группой $P-1$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 8.84 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 4.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 99.11^\circ$, $\beta = 85.84^\circ$, $\gamma = 90.89^\circ$. С увеличением поглощенной дозы гамма – облучения до 2000 кГр область когерентного рассеяния сополимера линейно растет от 4.3 нм до 6.8 нм. Степень его кристалличности при облучении до 100 кГр снижается на 2.1%, а затем, с повышением дозы до 2000 кГр происходит рост степени кристалличности. Отсутствие существенных изменений параметров в кристаллической структуре сополимера при облучении дозой до 2000 кГр свидетельствует о стойкости кристаллической структуры сополимера к радиации.

Ключевые слова: сополимер этилена и тетрафторэтилена, гамма-облучение, рентгеновская дифракция, рентгенограмма, кристаллическая решетка, размер кристаллитов, кристалличность

DOI: 10.31857/S0023119324020068 EDN: VSLPZT

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой прочности связи фтора с углеродом фторсодержащие полимеры имеют высокую химическую стойкость в широком диапазоне температур и большой диапазон рабочих температур. В дополнение у фторопластов можно отметить отличные диэлектрические свойства, высокую сопротивляемость износу, ультрафиолетовому разрушению и низкий коэффициент трения. Наибольшее практическое применение среди фторсодержащих полимеров получил политетрафторэтилен (ПТФЭ) из-за своей исключительной химической инертности по отношению практически ко всем агрессивным средам и уникальных антифрикционных характеристик. Однако даже при температуре выше начала своего разложения, ПТФЭ не переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому его переработка возможна только методом спекания отпрессованных изделий. Это существенно осложняет технологический процесс формирования изделий из ПТФЭ и их вторичную переработку, а также низкая радиационная стойкость перфторированных полимеров сильно ограничивает их возможности применения в присутствии ионизирующего излучения. Для устранения этих недостатков синтезируются различные сополимеры тетрафторэтилена, среди ко-

торых особое положение занимает чередующийся сополимер этилена и тетрафторэтилена 1 : 1 (ЭТФЭ), обладающий более высокой радиационной стабильностью и демонстрирующий превосходные механические свойства, модуль упругости при изгибе и сопротивление ползучести, чем его перфторированные аналоги, такие, как ПТФЭ, сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом или перфторалкивиниловыми эфирами [1–4]. Сочетание таких свойств с более высокой, чем у перфторированных полимеров и сополимеров радиационной устойчивостью, делает ЭТФЭ очень привлекательным материалом для применения в атомной промышленности и в областях, где может присутствовать радиация.

Изделия из ЭТФЭ широко используются для изоляции кабелей в аэрокосмической отрасли [5, 6]. Одним из актуальных задач для безопасного использования ЭТФЭ в присутствии излучения высоких энергий является сохранение его физико – химических свойств после облучения, в том числе кристалличности и кристаллической структуры сополимера. В связи с этим предметом настоящего исследования было изучение влияния дозы γ -облучения до 2000 кГр на кристалличность ЭТФЭ.

Для изучения кристаллической структуры ЭТФЭ широко используется метод рентгеновской дифракции [7, 8]. Согласно данным [9], структура ЭТФЭ имеет моноклинную ячейку (пр. гр. $C2/m$) с параметрами: $a = 9.6 \text{ \AA}$, $b = 9.2 \text{ \AA}$, $c = 5.00 \text{ \AA}$, $\gamma = 89.7^\circ$. В то же время в другой работе [10] описана, что кристаллическая структура ЭТФЭ имеет орторомбическую элементарную ячейку с параметрами решетки $a = 8.57 \text{ \AA}$, $b = 11.2 \text{ \AA}$, $c = 5.04 \text{ \AA}$. По данным работы [11] кристаллической фазе ЭТФЭ принадлежит триклинная элементарная ячейка (пр. гр. $P1$) с параметрами $a = 8.46 \text{ \AA}$, $b = 5.67 \text{ \AA}$, $c = 5.00 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.0^\circ$, $\beta = 97.0^\circ$ и $\gamma = 89.7^\circ$. Определена степень кристалличности [12] и размер кристаллитов ЭТФЭ [8, 12, 13] при облучении гамма-излучением [8, 12] и ускоренными электронами [13]. Обнаруженное в работе [8] увеличение размера кристаллитов в облученном ЭТФЭ при дозах облучения выше 100 кГр авторы связывают с перестройкой молекулярных цепей с образованием более упорядоченных кристаллов. В работе [13] при облучении ЭТФЭ ускоренными электронами дозой 800 кГр, наоборот, заметили снижение степени кристалличности от 45.3 до 25.3% из-за радиационной сшивки сополимера.

Среда облучения также заметно влияет на кристалличность и размер кристаллитов ЭТФЭ [12]. После облучения 20 кГр в среде азота степень кристалличности сополимера из-за радиационной деструкции снизилась на 15.5% и составила 33.5%.

Целью настоящей работы является исследование влияния дозы гамма – облучения на структуру, кристалличность и размеры кристаллитов ЭТФЭ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе был использован порошок ЭТФЭ марки “Фторопласт – 40АМ” производства ООО “Гало-Полимер Кирово-Чепецк”. Образцы сополимера не были подвергнуты дополнительной очистке.

Рентгенодифракционные исследования структуры ЭТФЭ осуществлялись на дифрактометре Empyrean. Обработка рентгенодифракционных данных проводилась программой Fullprof методом Ритвельда [14, 15] в предположении присутствия триклинной фазы, а для визуализации кристаллической структуры использовалась программа Vesta [17].

Гамма-облучение образцов ЭТФЭ проводилось γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы облучения 3.6 Гр/с. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные расчеты рентгенограммы исходного образца ЭТФЭ, приведенного на рис. 1, показали, что элементарная ячейка кристаллической структуры ЭТФЭ хорошо описывается в триклинной фазе с пространственной группой $P-1$. Параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 8.84 \text{ \AA}$; $b = 5.34 \text{ \AA}$; $c = 4.90 \text{ \AA}$; $\alpha = 99.11^\circ$; $\beta = 85.84^\circ$; $\gamma = 90.89^\circ$, и они хорошо согласуются с результатами работы [11].

Расположение атомов фтора, углерода и водорода в элементарной ячейке кристаллической решетки ЭТФЭ приведена на рис. 2, их координаты перечислены в табл. 1.

Таблица 1. Координаты атомов необлученного образца ЭТФЭ в триклинной фазе (пр. гр. $P-1$)

Атомы	Координаты атомов		
	x/a	y/b	z/c
H1	0.389	0.718	0.675
H2	0.307	0.951	0.619
H3	0.239	0.502	0.891
H4	0.117	0.707	0.853
C1	0.284	0.780	0.119
C2	0.216	0.675	0.382
C3	0.294	0.769	0.648
C4	0.212	0.652	0.887
F1	0.436	0.742	0.152
F2	0.222	0.993	0.100
F3	0.261	0.451	0.440
F4	0.053	0.662	0.320

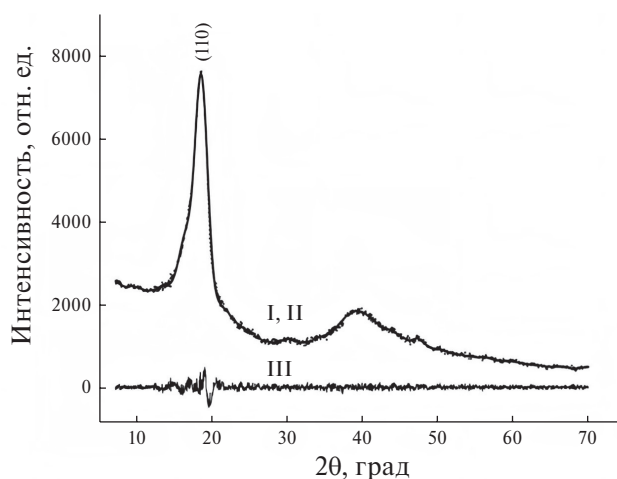


Рис. 1. Рентгенограмма ЭТФЭ с триклинной фазой (пр. гр. $P-1$): I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными.

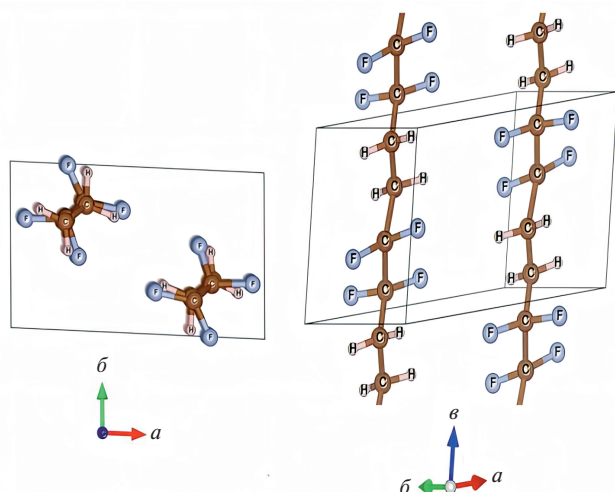


Рис. 2. Расположение атомов этилена-тетрафторэтилена в элементарной ячейке с триклинной фазой (пр. гр. $P-1$).

Длины связей и их углы в изученном образце сополимера существенно не отличаются от имеющих литературных данных (табл. 2). Незначительные различия экспериментальных и литературных данных в табл. 2, скорее всего, связаны с тем, что в работе [18] в качестве модельной структуры была использована ромбическая ячейка с параметрами $a = 7.955 \text{ \AA}$, $b = 5.200 \text{ \AA}$ и $c = 5.000 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), а в настоящей работе кристаллическая структура имеет триклинную ячейку.

Размеры кристаллитов ЭТФЭ определяли из рентгенограммы по рефлексу (110) с использованием формулы Шеррера [19]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_S \cos \theta},$$

где K – поправочный коэффициент для учета формы зерна ($K \sim 0.9$), λ – длина волны излучения (например, 0.15406 нм), θ – угол Брэгга для дифракционного пика, β_S – наблюдаемая ширина на половине высоты пика (в радианах). В исследованном образце ЭТФЭ размер кристаллитов составляет 4.3 нм , и такой размер хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными $4\text{--}5 \text{ нм}$ [12, 20].

Степень кристалличности была определена по рентгенограмме (рис. 3), измеренной в диапазоне

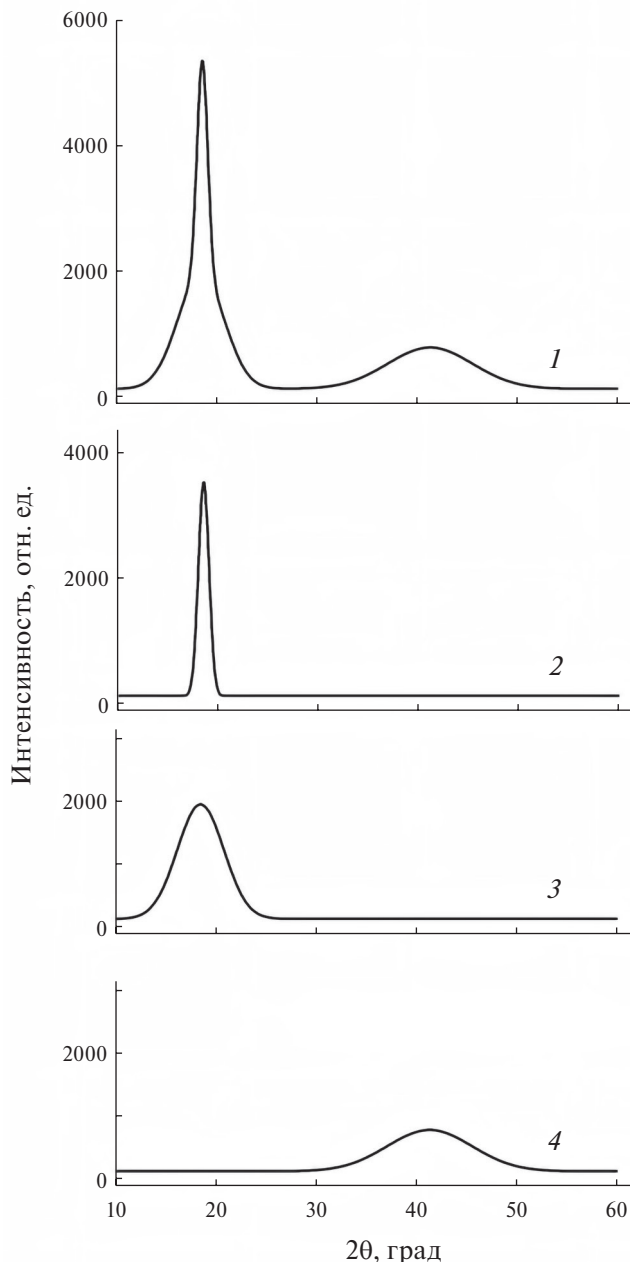


Рис. 3. Разделение пиков кристаллической (2) и аморфных (3, 4) фаз облученного дозой 50 кГр сополимера (1).

углов $2\theta_B = 12^\circ - 55^\circ$ с учетом площади аморфной (A_a) и кристаллической (A_k) составляющей образцов сополимера ЭТФЭ, аналогично методики, использованной в работах [20–22]. Разделение пиков осу-

Таблица 2. Длины и углы связей в образце ЭТФЭ

Связь	Длина связи, Å	Длина связи, Å [18]	Связь	Угол связи, град	Угол связи, град [18]
C–H	0.928	1.101	H–C–H	116	108
C–F	1.375	1.381	C–H–C	110	111
C–C	1.545	1.505	C–C–C	107	111–115
H–H	1.550	1.777	F–C–F	118	106
F–F	2.365	2.207	C–F–C	97	107

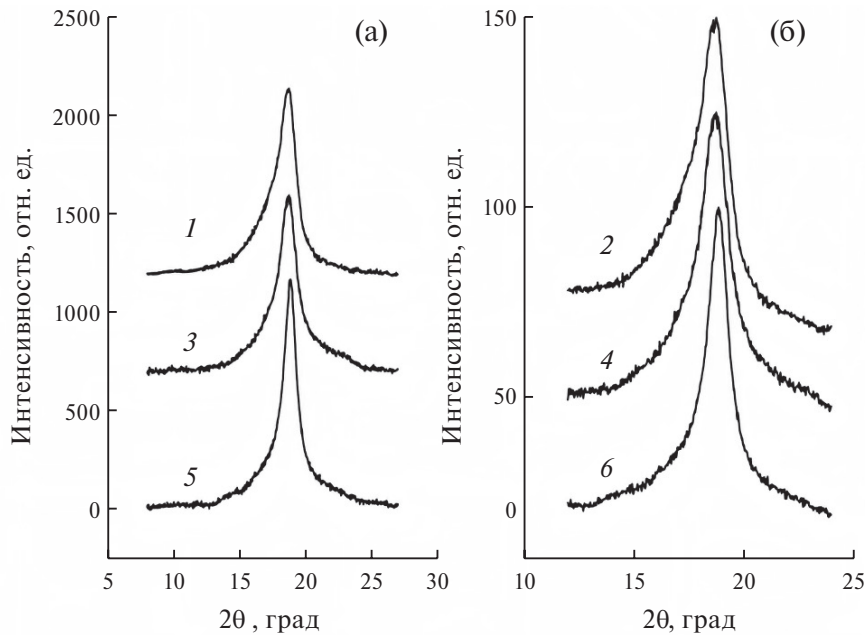


Рис. 4. Рентгенограммы в областях $2\theta = 8^\circ\text{--}26^\circ$ (а) и $2\theta_{110} = 12^\circ\text{--}24^\circ$ (нормированная по рефлексу (110)) (б) образцов исходного ЭТФЭ (1, 2) и сополимера, облученного дозой (кГр): 50 (3, 4), 2000 (5, 6).

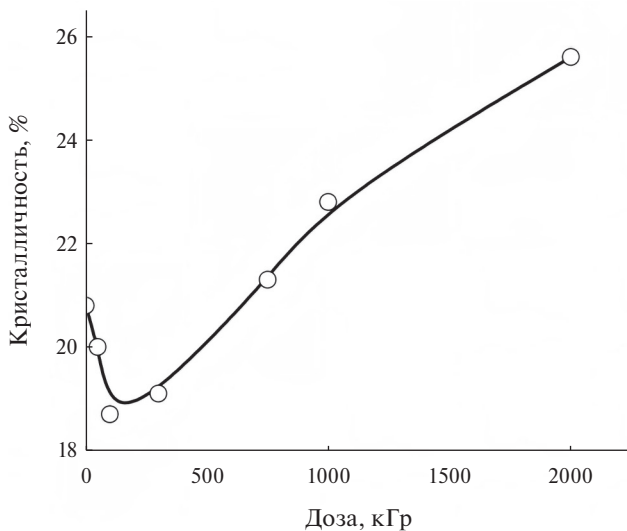


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности ЭТФЭ от дозы гамма-облучения.

существовало с использованием функции Гаусса и значение степени кристалличности определялось из выражения [21, 22]:

$$X_k = \frac{A_k}{(A_k + A_a)} \cdot 100\%.$$

Степень кристалличности ЭТФЭ, определенная из рентгенограмм исследованного сополимера, составляет 20.8%.

Анализ рентгенограмм облученных образцов ЭТФЭ показал, что облучение дозой до 2000 кГр

не вносит существенные изменения в параметры кристаллической структуры сополимера, что свидетельствует о стойкости кристаллической структуры сополимера к радиации. Однако обнаружено снижение интенсивности рефлекса (110) при дозах облучения до 100 кГр (рис. 4), что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности сополимера. Вместе с тем, дальнейшее повышение поглощенной дозы до 2000 кГр приводит к росту интенсивности кристаллического рефлекса. Результаты расчетов зависимости степени кристалличности ЭТФЭ от дозы облучения приведены на рис. 5. Видно, что степень кристалличности ЭТФЭ уменьшается от 20.8 до 18.7% при облучении до 100 кГр, а затем с увеличением дозы облучения степень кристалличности растет и достигает 25.6% при дозе облучения 2000 кГр.

В отличие от степени кристалличности, когда при дозах до 100 кГр наблюдается ее снижения, в ходе облучения наблюдается линейное с дозой увеличение размера кристаллитов сополимера (табл. 3). В результате, после дозы облучения 2000 кГр размер кристаллитов ЭТФЭ составляет 6.8 нм, что на 2.5 нм больше, чем в необлученном сополимере.

В заключение можно выделить следующие особенности влияния γ -облучения на кристаллическую фазу сополимера ЭТФЭ.

На основании исследований рентгенограмм гамма-облученного ЭТФЭ можно прийти к выводу

Таблица 3. Размеры кристаллитов исходного и гамма облученного ЭТФЭ

Доза, кГр	β (FWHM)	D, нм
0	1.87	4.3
50	1.83	4.4
100	1.75	4.6
300	1.72	4.7
750	1.51	5.3
1000	1.44	5.6
2000	1.18	6.8

о том, что γ -облучение дозой до 2000 кГр не оказывает существенное влияние на параметры кристаллической структуры сополимера, они аналогичные параметрам элементарной ячейки в исходном ЭТФЭ. Кристаллическая структура порошка ЭТФЭ является триклинной с пространственной группой $P-1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.84 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 4.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 99.11^\circ$, $\beta = 85.84^\circ$, $\gamma = 90.89^\circ$. Область когерентного рассеяния линейно увеличивается от 4.3 нм до 6.8 нм с увеличением дозы облучения ЭТФЭ до 2000 кГр. При этом, степень кристаллическости ЭТФЭ сначала снижается при дозах облучения до 100 кГр, а затем с увеличением дозы облучения возрастает, достигая при дозе 2000 кГр 25.6% кристаллическости, что на 4.8% больше, чем в исходном сополимере.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020–2024 годы, по теме “Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния” в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной электроники. С Российской стороны работа поддержана Государственным заданием FFSG-2024-0007 № 124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forsythe J.S., Hill D.J.T. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 1. P. 101.
2. Kerbow D. L. // Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications. Sheirs J. (ed). New York: Wiley, 1997. Chapt.15.
3. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты. Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1978. 232 с.
4. Wall L.A. // Fluoropolymers. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley – Interscience. A Division of John Wiley & Sons, Inc., 1972 (Перевод с английского под редакцией Кнунянца И.Л. М: Мир, 1975. 385 с.).
5. Nasef M.M., Saidi H., Dahlan K.Z.M. // Polym. Degrad. Stabil. 2002. V. 1. P. 85.
6. Chen J.H., Asano M., Yamaki T., Yoshida M. // J. Power Sources. 2006. V. 1. P. 69.
7. Ignatievaa L.N., Mashchenkoa V.A., Zvereva G.A., Ustinova A.Yu., Slobodyuka A.B., Bouzник V.M. // Journal of Fluorine Chemistry. 2020. V. 231. P. 109460.
8. Sun L., Xiao Ch., Zhao J., An Sh., Zhang Sh. // Textile Research Journal. 2017. P. 1.
9. Wilson F.C., Starkweather H.W. // Journal of polymer science: Polymer Physics Edition. 1973. V. 11. P. 919.
10. Tanigami T., Yamaura K., Matsuzawa Sh., Ishikawa M., Mizoguchi K., Miyasaka K. // Polymer. 1986. V. 27. P. 999.
11. Funaki A., Phongtamrug S., Tashiro K. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 1540.
12. Zen H.A., Ribeiro G., Geraldes A.N., Souza C.P., Parra D.F., Lugao A.B. // Radiation Physics and Chemistry. 2012. P. 1.
13. Zhang X., Chen F., Su Zh., Xie T. // Materials. 2021. V. 14. P. 1.
14. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова П.С. // Применение метода Ритвелда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. С-Петербург: Санкт-Петербургский университет, 2016. С. 67.
15. Will G. // Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Springer, 2006. P. 232.
16. Motma K., Izumi F. // Journal of Applied Crystallography. 2008. V. 41. P. 653.
17. Кирюхин Д. П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.П., Бадамшина Э.П. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
18. Sreepad H.R. // Research & Reviews in Polymer. 2012. V. 3. P. 117.
19. Vorokh A.S. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 364.
20. Tap T.D., Khiem D.D., Nguyen L.L., Hien N.Q., Luan L.Q., Thang P.B., Sawada Sh., Hasegawa Sh., Maekawa Y. // Radiation Physics and Chemistry. 2018. V. 151. P. 186.
21. Shujun W., Jinglin Y., Wenyuan G. // American Journal of Biochemistry and Biotechnology. 2005. V. 1. P. 199.
22. Aziz Sh.B., Marf A.S., Dannoun E.M.A., Brza M.A., Abdullah R.M. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2184.

УДК 621.039:419.620.22:419.537.868

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ

© 2024 г. Э. Нуруллаев^a, Л. Л. Хищенко^a, С. Р. Аллаяров^{b, *}

^aПермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия

^bФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Исследовано влияние дозы γ -облучения на механические характеристики и структуру полимерного композитного материала на основе низкомолекулярного полидиенуретанового олигомера и полибутадиена, а также наполненного хлоридом калия. Показано, что увеличение дозы облучения до 200 кГр не приводит к существенному изменению разрывного напряжения и деформации. О радиационной устойчивости полученных полимерных композиционных материалов также свидетельствует отсутствие существенных изменений в структуре облученного композита.

Ключевые слова: каучук, связующее, γ -облучение, условное напряжение, деформация, прочность, доза, полидиенуретан, инфракрасный спектр

DOI: 10.31857/S0023119324020074 EDN: VSCWMK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры в различных технических устройствах могут подвергаться воздействию электромагнитного излучения. В результате облучения структура полимерных материалов может существенно изменяться, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. Имеющиеся данные позволяют все полимеры по их отношению к действию γ -излучения в вакууме или инертной среде разделить на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание) [1].

Полимеры, в молекулах которых атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы, как правило, деструктурируют. Если же каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает сшивание. Возможно использование облучения для сшивания каучуков и резиновых смесей [2].

Анализ продуктов радиолиза, выявленных в ИК спектрах большинства облученных полимеров, свидетельствует о том, что радиолиз полимера на воздухе является многоканальным радикальным процессом с характерными для него первичными ста-

диями образования радикалов или иных активных центров, в последующем окисляющихся кислородом воздуха. Основными процессами, протекающими при воздействии радиации на полимеры в присутствии кислорода воздуха, являются следующие реакции: 1) деструкция основной цепи; 2) реакции диспропорционирования; 3) образование ответвлений или циклических структур вследствие реакций меж- и внутримолекулярного поперечного сшивания; 4) образование кислородсодержащих функциональных групп в результате радиационно-химического окисления макромолекул полимера. Кроме того, на химический состав и физическое состояние облученного полимера существенное влияние могут оказывать пострадиационные процессы, а также степень радиационной функционализации полимера, приводящая к значительным изменениям поверхностно-энергетических, термомеханических и теплофизических свойств облученных полимеров [3, 4].

Вторичная переработка полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье, которым прежде всего является нефть и электроэнергия. Кроме того, вторичные полимеры, полученные после переработки, мало уступают первичным полимерам по своим свойствам и качеству. Это позво-

ляет использовать вторичную переработку во многих сферах экономики. Хотя основные методы и процессы переработки традиционных полиолефинов и композитов на их основе подробно описаны в литературе [5, 6], проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много.

Для оптимизации вторичной переработки полимерных материалов предлагается использование воздействия электромагнитных излучений [7, 8]. Например, предложено [9] проводить переработку крошки из бутилкаучука с использованием радиационного облучения при дозе порядка 100 кГр. Сопоставимые режимы радиационной обработки установлены и для других полимеров [10–12]. Интересно отметить, что в ряде случаев обработка полимеров электромагнитным полем повышает их долговечность, что можно связать со снижением жесткости материала, которое понижает уровень развивающихся при деформациях напряжений.

Актуальным является использование полимеров при разработке защитных композитов для защиты электронных устройств и живых организмов от излучения [13–15]. Таким образом, встает необходимость изучения стабильности свойств указанных связующих при различных режимах γ -облучения. Одним из наиболее удобных для переработки связующих для изготовления наполненных композитов являются композиции на основе низкомолекулярного полидиенуретанового олигомера (**ПДИ-ЗБ**) с концевыми эпоксидными группами, что связано с его низкой вязкостью и малой чувствительностью системы отверждения к влаге воздуха [16]. Однако разработка композитов на его основе с функцией защиты от γ -излучения затруднена ввиду отсутствия данных по влиянию такого излучения на весь комплекс физико-механических свойств этого материала. Установлено, что для α -диолов с терминальным положением гидроксильных групп (пропандиол-1,2 и бутандиол-1,2) характерным процессом является дегидратация, которая осуществляется по цепному механизму. При радиоллизе α -диола с медиальным расположением гидроксильных групп (бутандиол-2,3) цепные процессы не реализуются и происходит приблизительно равновероятная дегидратация с деструкцией по С–С-связи исходного диола. Были даны объяснения наблюдаемых эффектов и важности учета полученных результатов для изучения механизмов протекания свободнорадикальных реакций фрагментации гидроксилсодержащих биомолекул, индуцируемых ионизирующим излучением [17]. Гамма-облучение приводит к изменению размера кристаллитов и кристалличности

полиэтилена высокого давления. При облучении дозой 100 кГр кристалличность и размер кристаллитов полимера увеличиваются соответственно на 41.8% и 0.64 нм, а при дозе 900 кГр кристалличность равна 46.7% и размер кристаллитов уменьшается на 0.26 нм. При этом практически не изменяются параметры элементарной ячейки орторомбической фазы полимера. На основе полученных результатов установлена линейная зависимость степени кристалличности полиэтилена высокого давления от дозы γ -облучения. Методами измерения спектров пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения исследованы облученные γ -квантами ^{60}Co дозой до 1000 кГр структуры DLC/каптон. Показано, что существенные изменения спектров наблюдаются в области колебаний O–H, CH_2 - и CH_3 -связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителей. Обнаружены существенные различия в радиационно-индуцированных процессах [18].

Анализ данных из литературных источников показал, что работы, посвященные исследованиям воздействия γ -излучения на полимерный композитный материал на основе низкомолекулярных каучуков, таких как ПДИ-ЗБ и полибутадиев (**СКД-КТР**) практически отсутствуют, хотя на их основе создаются полимерные материалы, широко используемые в различных отраслях промышленности и техники.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния γ -излучения на деформационные, прочностные и структурные характеристики полимерного композиционного материала на основе низкомолекулярных каучуков ПДИ-ЗБ и СКД-КТР наполненных хлоридом калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных низкомолекулярных каучуков линейного строения применялись полидиенуретановый олигомер (каучук) марки ПДИ-ЗБ с концевыми эпоксидными группами и полибутадиев марки СКД-КТР с концевыми карбоксильными группами. Полимерное связующее содержало пластификаторы – ПДИ-0 (сополимер дивинила и изопрена) и диоктилсебацат.

Наполнение хлоридом калия связующего проводилось следующим образом. В начале, в смеситель загружался подогретый до 318К связующий и хлорид калия, полученная смесь перемешивалась в течение 20 мин. Далее проводилось вакуумирование до остаточного давления не более 2.7 кПа. Затем добавили

отвердитель метафенилендиамин и проводили дополнительное перемешивание в течение 10 мин. Общий состав использованного в работе связующего представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав связующего на основе олигомера ПДИ-ЗБ

Компонент	Молекулярная масса	Содержание, масс. %
ПДИ-ЗБ	4500	83.7
СКД-КТР	2500	5.2
Анилин	93	1.1
ПДИ-0	4000	5
Диоктилсебацинат	427	5

Для определения гранулометрического состава КСІ использовались сита с размером отверстий 0.90, 0.63, 0.40, 0.31 мм, остальная часть частицы меньше 0.31 мм. При этом масса исходного образца 241.92 г, масса навески, идущей на гранулирование, составляла 241.35 г. Масса навески после гранулирования составляла 240.34 г.

Общие потери массы в виде мелких частиц (пыли) составили 0.65 %. Гранулометрический состав использованного КСІ приведен в табл. 2.

Таблица 2. Гранулометрический состав хлорида калия

Размер сита, мм	Размер частиц, мм	Масса фракции, г	Содержание фракции, %
0.9	> 0.9	0.84	0.34
0.63	0.135	1.29	0.54
0.4	0.115	11.26	4.67
0.315	0.0425	20.90	8.68
Пыль	< 0.315	206.60	85.77
Сумма		240.88	100
Потери		0.19	

Образцы конечного отвержденного полимерного композиционного материала (ПКМ) были изготовлены в лабораторных условиях с использованием смесителя ЛСП-5. Отверждение исследуемых образцов ПКМ проводилось при 353 К в течение 2 суток.

Образцы ПКМ в форме лопатки с размером рабочей части 25 мм и сечением 5 × 7 мм испытывали на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 по ГОСТ 270-75. Количество параллельных испытаний – 5. Измерения проводили при температурах 223 и 295 К.

Гамма-облучение образцов производилось на промышленных установках ГУД-300 и ГУД-300 М в ООО “Кобальт”. Мощность дозы облучения 0.3 Гр/с. Процесс облучения проходил при 393 К. Облучение производилось в присутствии кислорода воздуха.

Инфракрасные спектры поглощения регистрировались на Фурье-спектрометре VERTEX-80v (фирмы “Bruker”, Германия) с помощью приставки НПВО в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹ при спектральном разрешении 2 см⁻¹ при комнатной температуре. Обработка спектров проводилась с использованием пакета прикладных программ OPUS. Для сравнения прочности ПКМ рассчитана энергия разрушения [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов измерения при 223 К деформационно-прочностных свойств следует, что условное напряжение образцов ПКМ увеличивается с дозой облучения (табл. 3). Для образцов, облученных дозами 50 и 100 кГр оно составляет 1.79 и 1.93 МПа, что отличается от условного напряжения 1.64 МПа в необлученных ПКМ. Относительная деформация облученных образцов остается практически постоянной вплоть до дозы облучения 200 кГр.

Повышение температуры измерения до 295 К сопровождается повышением условного напряжения как для необлученного, так и облученных дозой до 100 кГр ПКМ. При дозах облучения 150 кГр и 200 кГр наблюдается некоторое снижение условного напряжения.

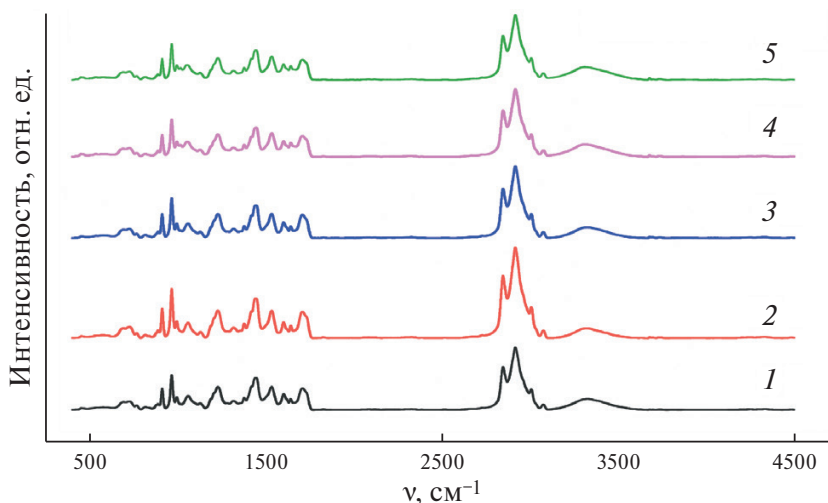
Как видно, при дозах облучения до 200 кГр деформационно-прочностные характеристики ПКМ изменяются незначительно, что свидетельствует об их радиационной устойчивости.

Для исследования влияния γ -облучения на химическую структуру ПКМ, наполненного хлоридом калия, были проведены ИК-спектральные исследования облученных композитных материалов (рис. 1). Для сравнительного анализа, полосы поглощения ПКМ были нормированы по пику полосы поглощения при 600 см⁻¹, соответствующему валентным колебаниям С=С бензольного кольца.

На ИК спектрах ПКМ регистрируются пики, типичные для данного типа полимера. В коротковолновой области находится широкая полоса поглощения с максимумом при 3315 см⁻¹, соответствующего валентным колебаниям гидроксильных групп. Два острых пика с вершинами при 3003 и 3074 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями С–Н в ароматическом кольце, а также в виниловом сегменте. Пики в областях 2913 и 1843 см⁻¹ характеризуют валентные колебания алифатических СН₂ групп, которые подтверждаются деформационными колебаниями в интервале 1313–1370 см⁻¹. Ряд пиков

Таблица 3. Зависимость условного напряжения от относительной деформации ПКМ наполненного хлоридом калия

Температура измерений, К	Доза, кГр	Относительная деформация, ε , %	Условная прочность, σ , МПа	Энергия разрушения, E , МПа
223	0	84	1.64	3.02
	50	82	1.79	3.26
	100	86	1.93	3.59
	150	78	1.53	2.72
	200	82	1.61	2.9
295	0	35	2.8	3.78
	50	34	3.0	4.02
	100	34	3.2	4.29
	150	30	2.5	3.25
	200	30	2.6	3.38

**Рис. 1.** Спектры ИК-НПВО необлученного ПКМ (1) и образцов ПКМ, облученных дозой (кГр): 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5).

с вершинами 1709 и 1638 см^{-1} характеризуют уретановые группы (валентные $\text{C}=\text{O}$ и деформационные NH соответственно), которые соответствуют деформационным колебаниям в области 960 см^{-1} . Следует отметить, что в коротковолновой области ИК спектров ПКМ не отмечены полосы поглощения валентных колебаний NH -групп. Видимо, это связано с наложением на их полосу поглощения интенсивного пика поглощения гидроксильных групп.

Сравнительный анализ пиков поглощения показал, что с повышением дозы облучения увеличивается интенсивность полосы поглощения гидроксильных фрагментов, что свидетельствует об увеличении степени окисления ПКМ с дозой облучения. Однако радиационное окисление макромолекул ПКМ очень незначительное, что практически не сказывается на разрывное напряжение и деформацию облученного композита.

Таким образом, анализ результатов исследования влияния γ -облучения на деформационные, про-

чностные и структурные характеристики ПКМ на основе низкомолекулярных каучуков ПДИ-3Б и СКД-КТР, наполненных хлоридом калия, показывает на отсутствие существенных изменений в деформационно-прочностных и структурных характеристиках ПКМ после облучения дозой до 200 кГр . Следовательно, данный ПКМ может быть использован в устройствах для защиты от радиационного излучения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию FFSG-2024-0007 №124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dole M. // The Radiation Chemistry of Macromolecules. Academic Press, 1972.
2. Martin D., Ighigeanu D., Mateescu E., Craciun G., Ighigeanu A. // Radiation Physics and Chemistry. 2002. V. 65. P. 63.

3. *Allayarov S.R., Confer M.P., Demidov S.V., Malkov G. V., Bogdanova S.A., Shaimukhametova I.F., Nikolsky V.G., Perukhin Yu.V., Podvalnaya Yu.V., Zyukin I.V., Dixon D.A.* // *Polymer*. 2021. V. 237. P. 124342.
4. *Malkov G.V., Demidov S.V., Allayarov S.R., Nikol'skii V.G., Semavin K.D., Kapasharov A.T., Podval'naya Yu.V.* // *High Energy Chemistry*. 2020. V. 54. P. 130.
5. *Bora R.R., Wang R., You F.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8(43). P. 16350–16363.
6. *Hester R.E., Harrison R.M.* // *Marine Pollution and Human Health.* L.: Royal Society of Chemistry. 2011. P. 7–85.
7. *Molanorouzi M., Mohaved S.O.* // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. V. 128. P. 115.
8. *Xu O., Li M., Han S., Zhu Y., Zhang J.* // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 271. 121580.
9. *Gohs U.* // *Report of IAEA Technical Meeting*. 2019. EVT1804861. Vienna, Austria. P. 26.
10. *Алляров С.Р., Диксон Д.А., Алляров Р.С.* // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 4. С. 310.
11. *Гулиева Н.К., Гатамханова Г.М., Мустафаев И.И.* // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 5. С. 370.
12. *Фазуллина Д.Д., Маврина Г.В., Шайхиев И.Г.* // *Электронная обработка материалов*. 2019. № 55 (3). С. 58.
13. *Sainia L., Guptab V., Patraa M.K., Jania R.K., Shuklaa A., Narendra Kumara N., Dixit A.* // *Journal of Alloys and Compounds* 2021. V. 869. 159360.
14. *Zhai Y., Zhang Y., Ren W.* // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 133. Is. 1. P. 176.; 15. *Elmahaishi M.F., Azis R.S., Ismail I., Muhammad F.D.* // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 20(5). P. 2188.
16. *Ермилов А.С., Нуруллаев Э., Шахиджанян К.З.* // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1535.
17. *Urbanovich O.V., Davydenko A.I., Panteleeva E.A., Sverdlov R.L., Shadyro O.I.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 3. P. 170.
18. *Kharchenko A.A., Fedotova Yu.A., Zur I.A., Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Prosolovich V.S., Movchan S.A., Remnev G.E., Linnik S.A., Lastovskii S.B.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 5. P. 354.
19. *Ermilov A.S., Nurullaev E.M.* // *Mechanics of composite Materials*. 2015. V. 50. № 6. P. 757.

УДК 544.542

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ МАЛОНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Ж. Б. Лютова^{a, b}, М. А. Маркова^{a, b}, И. В. Юдин^{a, *}

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 198013 Россия,

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский Институт” —
Петербургский институт ядерной физики
Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, Ленинградская обл., 188300 Россия

*E-mail: yiv23@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

Методами УФ-спектрометрии, ВЭЖХ и химического анализа изучен процесс радиолиза малонового диальдегида (МДА) в кислых (рН 3) и щелочных (рН 11) водных растворах. Обнаружено, что в кислой среде РХВ разрушения МДА при концентрациях больше 3×10^{-4} М превышает 10 молекул/100 эВ, что свидетельствует о протекании цепных процессов. Установлено, что в процессе цепного разложения МДА важную роль играет растворенный кислород. Предложена система реакций, объясняющих результаты экспериментов.

Ключевые слова: радиолиз, малоновый диальдегид, непредельные карбонильные соединения, цепные процессы

DOI: 10.31857/S0023119324020083 EDN: VRSDIU

ВВЕДЕНИЕ

Как было показано ранее, среди продуктов радиолиза водных растворов углеводов и многоатомных спиртов присутствует малоновый диальдегид (МДА) и близкие к нему по химической структуре непредельные карбонильные соединения [1, 2]. По мере увеличения поглощенной образцом дозы, и концентрация этих соединений, и радиационно-химический выход (РХВ) их образования проходят через максимум [1], что свидетельствует об их разрушении при больших величинах поглощенных доз, т.е. о вторичном радиолизе.

Еще одним следствием этого факта могла бы стать зависимость РХВ разрушения обсуждаемых продуктов от значения их концентрации, поскольку в случае отсутствия такого влияния с увеличением поглощенной дозы либо происходило бы линейное накопление продуктов, либо они бы не успевали образоваться вовсе (в случае, когда РХВ разрушения превышает РХВ образования).

С учетом высказанных выше соображений цель нашей работы сводилась к изучению влияния исходной концентрации МДА в водных растворах на РХВ его разрушения.

Экспериментальные методики, в целом, не отличались от использованных ранее [1, 2]. МДА синте-

зировали по реакции периодатного окисления 2-дезоксид-Д-рибозы. Его концентрацию в растворе контролировали хроматографически, спектрофотометрически и методом химического анализа с тиобарбитуровой кислотой (ТБК). Хроматографический анализ проводили с использованием хроматографа Милюхром-6 (НПАО “Научприбор”), колонка с сорбентом Силасорб Амин. В качестве элюента использовали раствор ацетонитрил–вода в соотношении 1:1. Хроматограммы регистрировали при двух длинах волн – 240 и 270 нм. Для проведения спектрофотометрических анализов использовали спектрофотометр СФ-2000 (ООО “ОКБ Спектр”). Облучение водных растворов проводили в контакте с воздухом на оригинальной бета-установке (источники типа БИС-20, ⁹⁰Sr–⁹⁰Y), мощность дозы 150 Гр/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предварительных экспериментов было показано, что концентрация МДА в исходных растворах остается стабильной при их хранении в обычных условиях в течение двух-трех суток после синтеза. Сам же процесс облучения растворов длился не более суток.

Приведенные на рис. 1 спектры оптического поглощения облученных растворов МДА в кислой

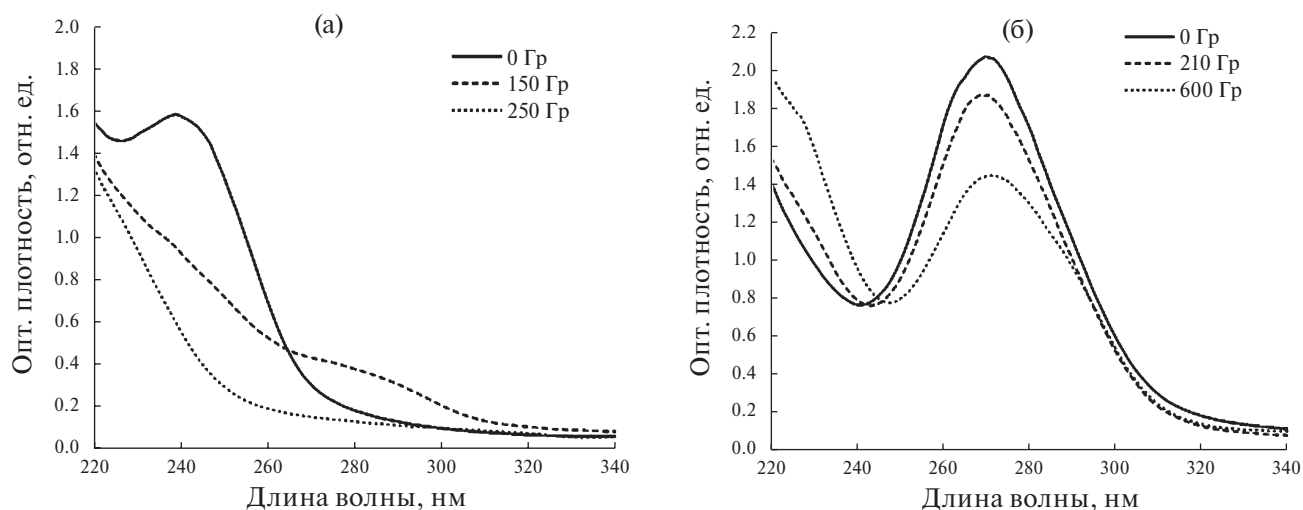


Рис. 1. Спектры оптического поглощения растворов МДА (рН 3; $C = 7 \times 10^{-5}$ М) (а) и (рН 11; $C = 8 \times 10^{-6}$ М) (б) при различных величинах поглощенных доз.

(рН 3) и щелочной (рН 11) средах отчетливо свидетельствуют о закономерном уменьшении интенсивности полос поглощения МДА с ростом дозы облучения.

Значительное влияние на процесс разрушения МДА оказывает растворенный кислород. При этом наибольший РХВ разрушения МДА зафиксирован в кислых растворах, насыщенных кислородом (табл. 1).

На хроматограммах исходного и облученного образцов МДА (рис. 2) видно, что рядом с пиком МДА (время удержания $\tau = 4.6$ мин) в облученном образце становится значительно более выраженным пик молекулярного продукта с большим временем удержания ($\tau = 6.2$ мин). При этом в спектрах поглощения проявляется полоса с $\lambda_{\max} = 280$ нм (рис. 1а). Поскольку в условиях проведения наших экспериментов мы можем фиксировать лишь неопредельные сопряженные продукты (т.е. молекулы с $\epsilon > 10^3$ дм³/моль·см), можно констатировать, что в результате разрушения одного вида неопредельных молекул (МДА) происходит образование соединений другого типа, также являющихся неопредельными.

На рис. 3 обобщены результаты совокупности экспериментальных данных по влиянию исходной концентрации МДА на РХВ его разрушения, полученные различными методами.

Радиолиз неопредельных карбонильных соединений может протекать по двум различным механизмам [3]: либо путем взаимодействия сольватированного электрона с карбонильной группой (реакция (1)), либо по реакции присоединения радикалов $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ (реакции (2), (3)) к двойной углерод-углеродной связи.

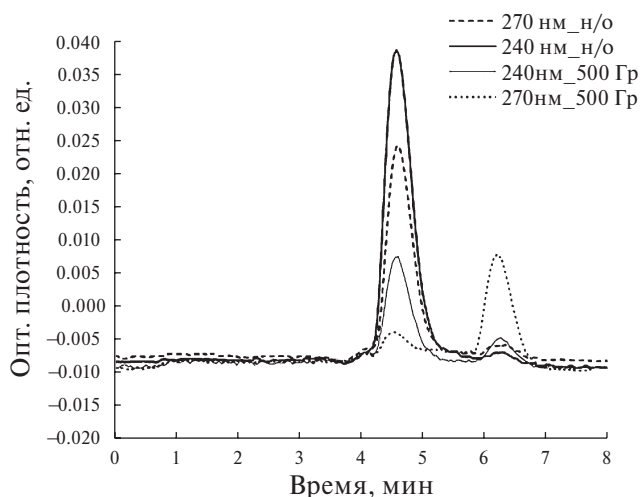
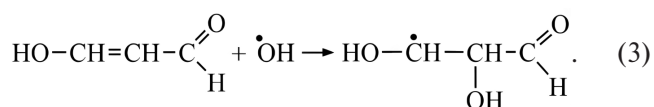
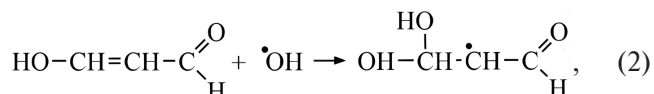
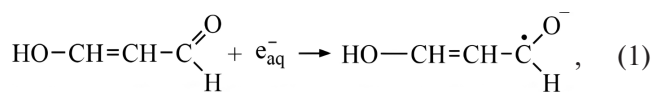


Рис. 2. Хроматограммы аэрированных растворов МДА (рН 3; $C = 7 \times 10^{-5}$ М).



В результате дополнительного эксперимента, в котором радиолиз растворов МДА проводили в атмосфере закиси азота (N_2O), мы наблюдали почти двукратное увеличение РХВ разрушения МДА по сравнению с обычными условиями. Этот эффект однозначно свидетельствует о том, что основной реакционноспособной частицей, взаимодействующей

Таблица 1. Влияние присутствия кислорода на РХВ разрушения МДА

Растворитель	Насыщен кислородом		Насыщен воздухом			
	pH 3	pH 11	pH 3	pH 11	pH 11	
$C \times 10^4, \text{M}$	29.0	11.0	2.9	29.0	11.0	2.9
РХВ _(-МДА) , мол-л/100 эВ	87.0	35.0	1.6	28.0	11.0	1.2

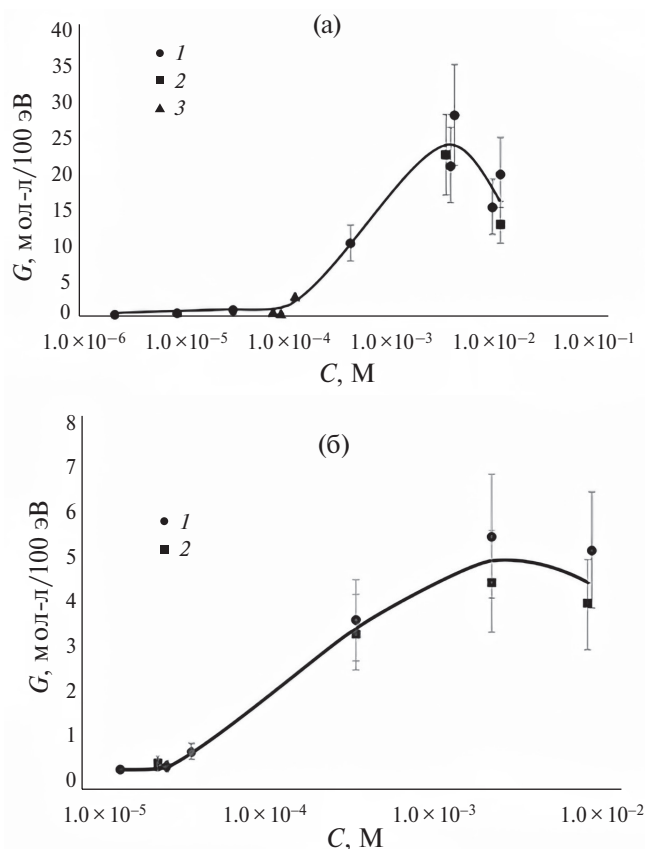
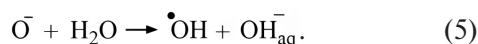
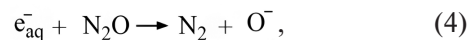


Рис. 3. Зависимость РХВ от концентрации раствора МДА в кислой (а) и щелочной (б) средах, полученная различными методами (1 – спектрофотометрическим, 2 – хроматографическим, 3 – спектрофотометрическим с ТБК).

ющей с молекулой МДА является радикал $\cdot\text{OH}$, поскольку в условиях описываемого эксперимента происходит почти количественная конверсия сольватированных электронов в эти частицы (реакции (4), (5)).

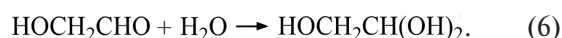


Однако даже если предположить, что все образовавшиеся при радиолитическом разложении воды гидроксильные радикалы израсходуются на взаимодействие с молекулами МДА, то РХВ разрушения объектов ис-

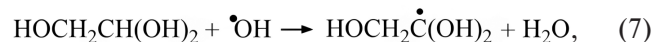
следования не превысит 2.7 молекул/100 эВ. В действительности же, при радиолитическом разложении кислых растворов МДА с концентрациями порядка 10^{-3} – 10^{-2} М экспериментально зафиксированный нами выход разрушения в разы превышает это значение, достигая 20–30 молекул/100 эВ. Это свидетельствует о протекании в реакционной системе короткоцепных реакций.

Похожую ситуацию наблюдали авторы работы [4], изучавшие радиолитический разложение глициринового альдегида в водном растворе. Для объяснения зафиксированного ими аномально большого значения РХВ образования уксусной кислоты ($G = 12$ молекул/100 эВ) они предложили такую последовательность процессов.

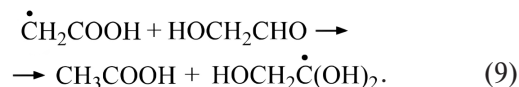
В водном растворе часть молекул глициринового альдегида существуют в гидратированной форме (реакция (6)).



Взаимодействие этих молекул с гидроксильным радикалом приводит к образованию углеродцентрированного радикала с двумя гидроксильными группами. Именно эти радикалы могут быть источником молекул уксусной кислоты после протекания реакции дегидратации с миграцией валентности (реакции (7), (8))



Регенерация исходных радикалов при этом осуществляется путем взаимодействия дегидратированных радикалов с неповрежденными молекулами глициринового альдегида. Таким образом реализуется цепной процесс (реакция (9)).



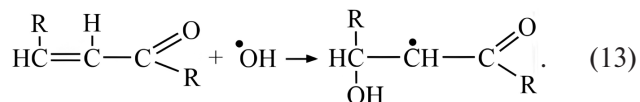
На основании данных по выходам конечных продуктов радиолитического разложения и литературных сведений по превращениям возникающих промежуточных радикальных частиц показано, что гидратированная и свободная формы гликолевого альдегида приводят к качественно различным продуктам радиолитического разложения. Свободная форма гликолевого альдегида преимущественно реагирует с гидратированным электроном с образованием ацетальдегида. Радиационно-химические превращения гидратированной формы гликолевого альдегида приводят к образованию карбоновой кислоты. Аналогичный процесс может реализовываться и для МДА.

Однако имеются два обстоятельства, которые заставляют усомниться в реализуемости такого процесса в изучаемой нами системе. Во-первых, авторы [4] наблюдали проявление цепного процесса лишь при достаточно больших концентрациях альдегида (децимолярных), на порядки выше использованных в нашей работе. Аналогичные результаты были получены и при радиоллизе этиленгликоля при повышенной температуре и высоких концентрация его в растворах [5]. Во-вторых, радиолиз глицеринового альдегида проводили в деаэрированных растворах. В наших же экспериментах эффективность разрушения объектов исследования увеличивалась в присутствии кислорода, что указывает на его непосредственное участие в цепном процессе. Поэтому мы предполагаем, что процессом разрушения молекул объектов исследования при их высоких концентрациях является их цепное окисление (последовательность реакций (10)–(12)).



Основной особенностью такого процесса в наших объектах исследования оказывается то, что на стадии зарождения цепи взаимодействие гидроксильного

радикала с молекулой должно происходить путем его присоединения по двойной связи (реакция (13)).



Дальнейшее развитие цепи может происходить в соответствии с реакциями (11), (12).

Рассматривая возможные механизмы реакций обрыва цепи, т.е. реакций рекомбинации образующихся в системе радикалов (реакции (14)–(16)) мы проанализировали структуры продуктов реакции (16) и (17), протекающей через образование цикла Рассела (реакция (18)).

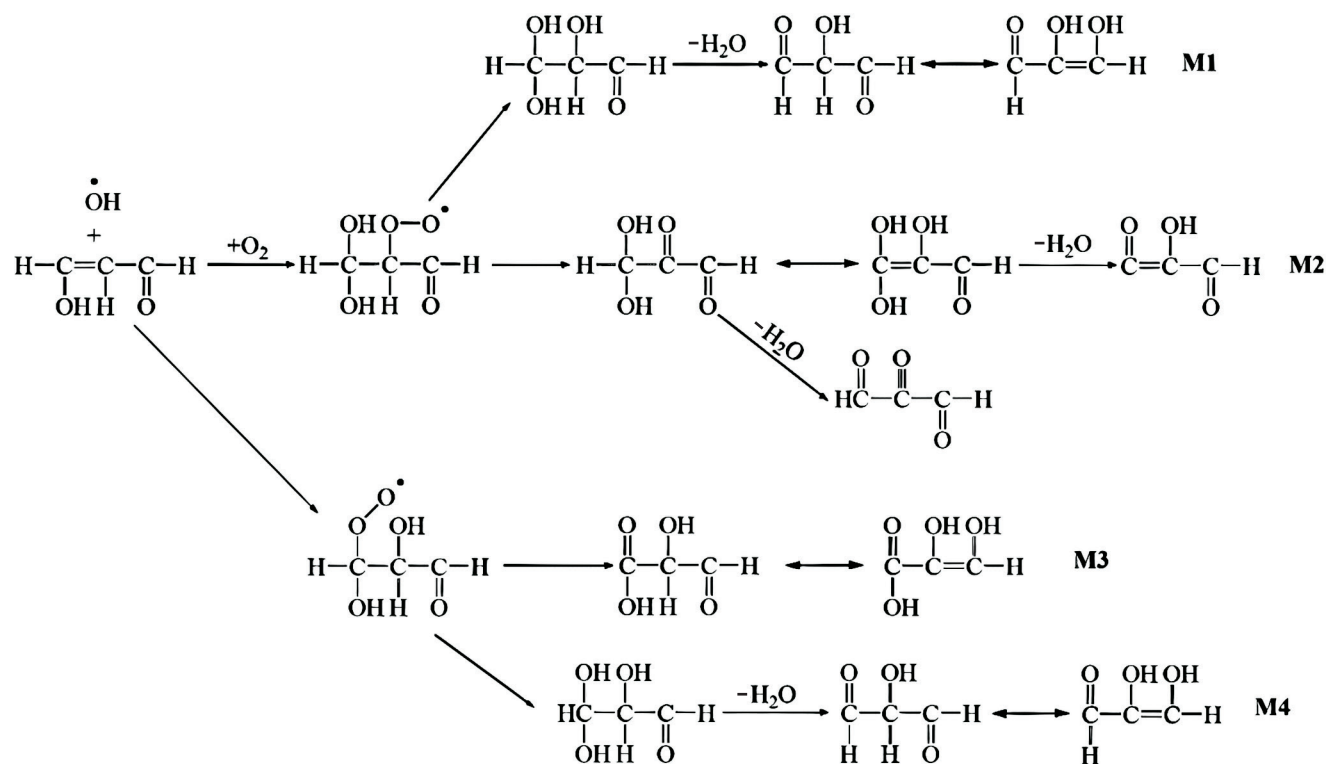
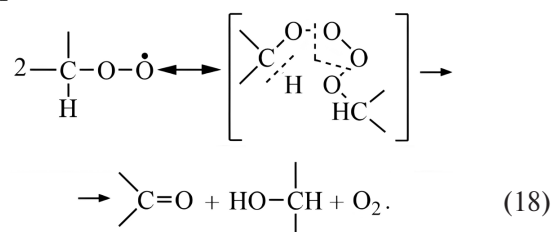
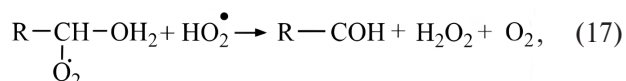


Рис. 4. Реакционная схема образования молекулярных продуктов при радиоллизе МДА.

Таблица 2. Спектральные характеристики для обсуждаемых непредельных соединений

Шифр	Структурная формула	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Примечания
M1, M4		280	$\lambda_{\text{макс}} = 245 + 35 = 280$
M3		262	$\lambda_{\text{макс}} = 197 + 30 + 35 = 262$
M2		—	Сведения о спектральных характеристиках отсутствуют

Отметим, что основным источником гидроперекисных радикалов HO_2^\cdot при радиолизе водных кислых растворов, насыщенных кислородом, является последовательность реакций (19) и (20).



На рис. 4 изображена реакционная схема образования и дальнейших превращений свободных радикалов МДА. Среди приведенных на ней молекулярных продуктов присутствуют соединения, содержащие непредельные группировки, сопряженные с карбонильными М1, М2, М4 и карбоксильными М3 фрагментами. Наличие такого сопряжения приводит к интенсивному поглощению света в УФ-области спектра, и выражается в больших значениях молярного десятичного коэффициента поглощения (ϵ), который достигает значений более $10^4 \text{ дм}^3/\text{моль} \times \text{см}$. Следовательно, велика вероятность того, что именно такие молекулярные продукты мы регистрируем в наших экспериментах.

Используя полуэмпирическое правило Вудворда-Физера, мы рассчитали спектральные характеристики для обсуждаемых непредельных соединений (табл. 2).

Молекулярные продукты М1 и М4 оказались идентичными и представляют собой α -гидроксималоновый альдегид в его енольной форме. Расчетная длина волны максимального поглощения такой молекулы в недиссоциированной форме (т.е. в кислой среде) – 280 нм. Продукт М3 – α,β -дигидроксипропеновая (или дигидроксиакриловая) кислота должен характеризоваться значением $\lambda_{\text{макс}} = 262$ нм.

С учетом изложенных выше соображений, появление в спектрах облученного МДА оптического поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм (рис. 1а) служит реальным подтверждением того, что промежуточным продуктом радиолиза МДА в кислом растворе, содержащем кислород, является α -гидроксималоновый альдегид, образование которого, вероятнее всего, происходит по предложенным механизмам.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты однозначно указывают на наличие влияния исходной концентрации МДА на эффективность его радиолиза, причем зависимость РХВ разрушения МДА от его концентрации оказалась экстремальной, достигая максимальных значений при концентрации около $C_0 = 8 \times 10^{-3}$ М. При указанной концентрации МДА значения выхода разрушения в кислой среде достигают величин около 30 молекул/100 эВ, что свидетельствует о протекании в системе цепных реакций, возможный механизм которых предложен выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Е.В., Суворов О.А., Юдин И.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 4. С. 314–319.
2. Лютова Ж.Б., Панасюк С.Л., Юдин И.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 295–300.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз жидкостей и газов. М.: Наука, 1986. 440 с.
4. Глушинок Г.К., Петряев Е.П., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. № 5. С. 406–410.
5. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 200 с.

УДК 544.556.1

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА 1,1,2,2-ТЕТРАХЛОРЕТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОВОЛЬТНЫХ РАЗРЯДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

© 2024 г. И. В. Бодриков^a, Е. Ю. Титов^a, А. И. Серов^{a,*},
Д. Ю. Титов^a, Ю. А. Курский^a, Е. Г. Ивашкин^a

^aНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24

*E-mail: anton.serov710@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Плазмохимический пиролиз 1,1,2,2-тетрахлорэтана проводился в жидкой фазе при напряжении источника постоянного тока 100–300 В и времени процесса 1–5 ч. Увеличение напряжения постоянного тока с 100 до 300 В приводит к росту конверсии 1,1,2,2-тетрахлорэтана с 21.6 до 71.7 мас. % за 1 ч с ростом энергозатрат на трансформацию 1,1,2,2-тетрахлорэтана с 0.20 до 0.28 (кВт ч)/моль. При увеличении времени процесса с 1 до 5 ч возрастает конверсия 1,1,2,2-тетрахлорэтана с 21.6 до 68.9 мас. % и энергозатраты с 0.20 до 0.33 (кВт ч)/моль. Рост конверсии тетрачлорэтана независимо от условий проведения пиролиза приводит к снижению выхода тетрачлорэтилена и трихлорэтилена в 2–3 раза за счет превращения их в перхлорированные углеводороды.

Ключевые слова: 1,1,2,2-тетрахлорэтан, низковольтные разряды, нетермическая плазма

DOI: 10.31857/S0023119324020095 **EDN:** VRQVTQ

ВВЕДЕНИЕ

Хлорсодержащие углеводороды по объему производства занимают лидирующее место среди гетероатомных соединений [1]. Основным промышленным методом получения непредельных хлорированных углеводородов является пиролиз хлоралканов [2, 3]. Термические методы производства хлоралкенов требуют жестких условий (температура 390–600°C, давление 10–30 атм), связаны с образованием большого объема побочных продуктов и высокими требованиями к материалам оборудования и производственной безопасности [4].

Термический пиролиз 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) является основной стадией для получения винилхлорида. Процесс производства винилхлорида имеет несколько вариантов реализации: прямое хлорирование этилена до ДХЭ или каталитическое окислительное хлорирование этилена до ДХЭ с дальнейшим пиролизом ДХЭ при температуре 480–520°C и давлении 15–30 атм с конверсией 50–53%. Основными побочными продуктами пиролиза ДХЭ являются 1,1,2-трихлорэтан, три- и тетрачлорметан и другие хлорированные продукты [3].

Совместное получение тетрачлорэтилена и трихлорэтилена возможно каталитическим окислори-

рованием 1,1,2,2-тетрахлорэтана (ТХЭ) [4, 5]. Процесс проводится при температуре 390–450°C и давлении 1–3 атм. В результате получается смесь тетрачлорэтилена и трихлорэтилена с общей селективностью 80%. В качестве побочных продуктов окислорирования образуются гексахлорэтан, гексахлорбутadiен и гексахлорбензол [4].

В настоящее время активно развиваются методы превращения хлорированных углеводородов под действием плазмы [6–9]. Плазмохимические методы принципиально отличаются от термических методов условиями протекания процессов, составом получаемых продуктов и аппаратурным оформлением. В нетермической плазме, в отличие от термических процессов, химические превращения происходят в основном не за счет Джоулева нагрева, а за счет электронного возбуждения молекул [6].

Возбуждение кислорода воздуха при действии нетермической плазмы приводит к повышению его окислительной способности, что способствует полному окислению хлорированных углеводородов в воздушной среде [10–12]. Наибольшая степень окисления трихлорэтилена до CO, CO₂, под действием поверхностного разряда, наблюдается при

напряжении 30–40 кВ. В качестве продуктов неполного окисления трихлорэтилена образуются фосген и трихлорацетальдегид [10]. Окисление ДХЭ в радиочастотной плазме тлеющего разряда при контакте с кислородом воздуха приводит к образованию CO и CO₂, а также в небольших количествах трихлорэтилена и тетрахлорэтилена [13].

Окисление воздухом смеси хлорированных этиленов в реакторе с импульсным коронным разрядом исследовано в работах [14–17]. Действие коронных разрядов на дихлорэтилен и трихлорэтилен приводит к образованию CO, CO₂ и HCl. Степень превращения дихлорэтилена при напряжении 70–75 кВ и температуре в реакторе 120°C составляет 70–80% [14]. Окисление трихлорэтилена под действием плазмы при напряжении переменного тока 8 кВ приводит к образованию оксидов углерода, HCl, дихлорметана, хлороформа и пентахлорэтана [16].

Результаты окислительного разложения хлорированных углеводородов с использованием нетермической плазмы диэлектрического барьерного разряда представлены в исследованиях [18–21]. Процесс окислительного разложения ДХЭ [18] и трихлорэтилена [20] проводится при напряжении 10–25 кВ с образованием оксидов углерода, HCl и фосгена. В отсутствие кислорода в плазме диэлектрического барьерного разряда трансформация ДХЭ (конверсия 87.9%) при напряжении 16 кВ приводит к образованию винилхлорида с выходом 16.8% [22].

В настоящее время разрабатываются низкотемпературные методы стимулирования химических реакций действием нетермической плазмы, генерируемой низковольтными разрядами в жидкой фазе [23–25]. Плазмохимический пиролиз в жидкой фазе проводится при температуре от 25 до 100°C и атмосферном давлении [26–28].

В работе [23] приведены результаты дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и 1,1,2,2-тетрахлорэтана под действием низковольтных разрядов в жидкой фазе. Процесс проводится при напряжении 60 В и емкости конденсатора 20090 мкФ. Основными продуктами дегидрохлорирования ТХЭ являются тетрахлорэтилен (30.9 мас. %), трихлорэтилен (28.2 мас. %), а также твердофазные продукты (15.3 мас. %).

В развитие низкотемпературного плазмохимического метода трансформации хлорпроизводных углеводородов в настоящей работе исследуется влияние напряжения и длительности процесса на степень конверсии ТХЭ и состав продуктов трансформации. Полученные результаты позволят опре-

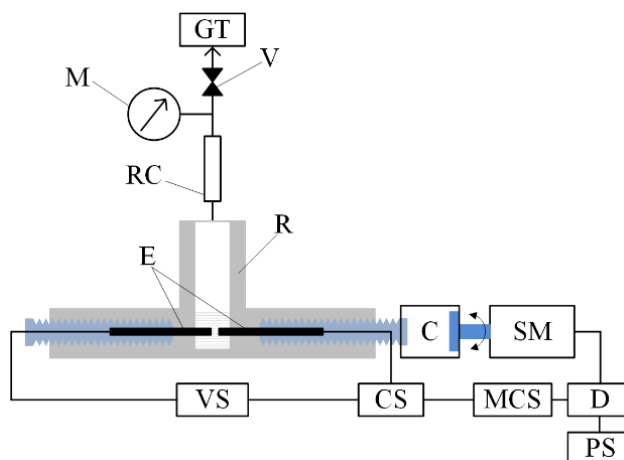


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: R — реактор; RC — обратный холодильник; E — электроды; M — манометр; V — клапан; GT — газовая ловушка; C — муфта; SM — шаговый двигатель; D — драйвер шагового двигателя; PS — блок питания шагового двигателя; CS — датчик тока; MCS — микропроцессорная система управления; VS — источник напряжения.

делить влияние исследуемых условий процесса на направления трансформации ТХЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения плазмохимического пиролиза использовался коммерческий 1,1,2,2-тетрахлорэтан (98.0%, SigmaAldrich). Лабораторная установка с плазмореактором (тефлон, объемом 40 см³) представлена на рис. 1. В реакторе установлены графитовые электроды. Реактор снабжен обратным холодильником с температурой –15°C. Образующиеся газообразные продукты улавливались в ловушке. Температура в реакторе в ходе эксперимента не превышала 50°C.

Для генерации импульсных разрядов использовался источник постоянного тока. Эксперимент проводился при напряжении 100–300 В и длительности процесса 1–5 ч. Генерация импульсных разрядов производилась автоматическим изменением расстояния между электродами. Продолжительность и мощность электрических разрядов контролировалась с помощью блока управления [24]. Значения напряжения и тока измерялись осциллографом Rigol DS1054Z с дальнейшей обработкой экспериментальных характеристик по методике [25]. Типичная осциллограмма тока и напряжения электрических разрядов при напряжении источника постоянного тока 100 В приведена на рис. 2.

В табл. 1 приведены характеристики электрических разрядов в процессе пиролиза ТХЭ при напряжении источника постоянного тока 100–300 В.

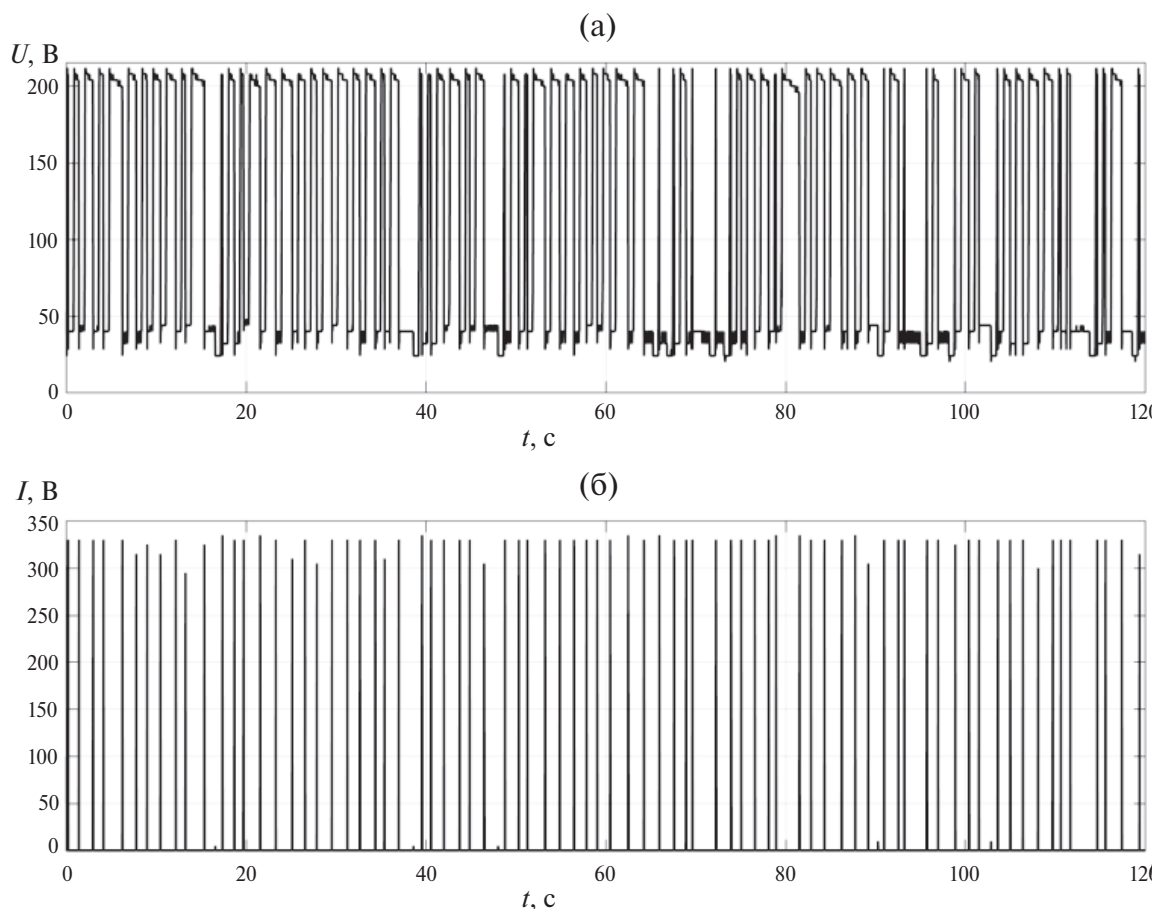


Рис. 2. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б) электрических разрядов при напряжении источника постоянного тока 100 В.

Таблица 1. Характеристики электрических разрядов при напряжении постоянного тока 100–300 В

Характеристики электрических разрядов	Напряжение, В		
	100	200	300
Средняя продолжительность импульса, мс	0.90	0.95	0.87
Средняя частота импульсов, Гц	0.64	0.70	0.78
Среднее значение амплитуды импульсов, А	92.85	296.55	271.06
Средняя энергия импульса, Дж	0.026	0.162	0.206

Анализ состава продуктов в жидкой фазе проводился методом ГХ/МС на масс-спектрометре с ионной ловушкой Polaris Q (Thermo Electron, США), соединенном с газовым хроматографом Trace GC Ultra (Thermo Electron, США). Разделение компонентов реакционных смесей проводилось на капиллярной колонке TR-35MS $60 \times 0.32 \times 0.25$ мкм. Температура ионного источника составляла 230°C , энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Положительные ионы регистрировались в диапазоне массовых чисел 30–500. Для интерпретации масс-спектров продуктов использовалась база данных NIST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния напряжения на состав продуктов пиролиза ТХЭ проводилось при напряжении 100–300 В и времени 1 ч (табл. 2). Полученные результаты показывают, что увеличение напряжения на источнике постоянного тока приводит к росту средней энергии импульса электрических разрядов с 0.026 до 0.206 Дж и конверсии ТХЭ с 21.6 до 71.7 мас. %. С увеличением степени конверсии ТХЭ снижается выход трихлорэтилена с 34.2 до 13.2 мас. %, тетрахлорэтилена с 7.2 до 2.9 мас. % и гексахлорфульвена с 28.9 до 12.2 мас. %.

В табл. 3 приведены результаты по влиянию длительности пиролиза ТХЭ на степень конверсии и

Таблица 2. Характеристики процесса пиролиза ТХЭ при напряжении 100–300 В

Напряжение, В	100	200	300
Средняя энергия импульса, Дж	0.026	0.162	0.206
Конверсия, мас. %	21.6	59.8	71.7
Энергозатраты, (кВт ч)/моль	0.20	0.20	0.28
Выход HCl, мас. %	24.9	28.6	34.5
Выход твердой фазы, мас. %	3.0	3.6	4.4
Суммарный выход хлорорганических продуктов, мас. %	72.1	67.8	61.1
Хлорорганические продукты, мас. %			
дихлорацетилен		0.9	0.9
трихлорэтилен	34.2	16.2	13.2
тетрахлорэтилен	7.2	3.6	2.9
пентахлорэтан	5.1	4.7	2.4
гексахлорэтан		3.2	2.6
пентахлорбутadiен		1.8	1.2
гексахлорбутadiен	2.4	13.2	16.2
гексахлорпропилен			1.1
1,2-дихлор-3,4-бис(дихлорметилен)циклобутан		1.9	1.9
пентахлорбензол		1.5	1.6
гексахлорфульвен	18.9	16.1	12.2
октахлорстирол	4.3	4.7	4.9

Таблица 3. Влияние времени пиролиза на конверсию и состав продуктов трансформации ТХЭ

Напряжение, В	100				
	1	2	3	4	5
Время эксперимента, ч					
Конверсия, мас. %	21.6	38.2	51.2	60.4	68.9
Энергозатраты, (кВт ч)/моль	0.20	0.22	0.22	0.31	0.33
Выход HCl, мас. %	24.9	25.4	28.7	31.1	33.6
Выход твердой фазы, мас. %	3.0	3.3	3.6	3.8	4.1
Суммарный выход хлорорганических продуктов, мас. %	72.1	71.3	67.7	65.1	62.3
Хлорорганические продукты, мас. %					
дихлорацетилен				1.6	1.7
трихлорэтилен	34.2	28.1	19.6	17.7	14.6
тетрахлорэтилен	7.2	5.8	4.5	3.9	2.7
пентахлорэтан	5.1	2.8	5.4	4.8	3.2
гексахлорэтан			3.9	4.2	2.5
пентахлорбутadiен					1.2
гексахлорбутadiен	2.4	11.7	13.8	14.6	15.5
1,2-дихлор-3,4-бис(дихлорметилен)циклобутан					4.4
пентахлорбензол					1.3
гексахлорфульвен	18.9	18.0	15.4	13.2	10.6
октахлорстирол	4.3	4.9	5.1	5.1	4.6

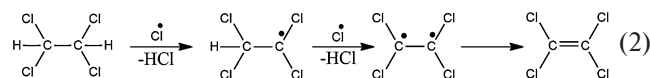
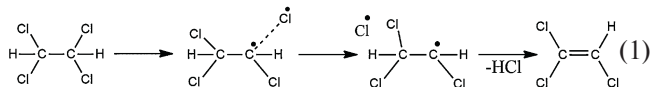
состав продуктов при напряжении источника постоянного тока 100 В. Увеличение времени процесса с 1 до 5 ч приводит к увеличению конверсии ТХЭ с 21.6 до 68.9 мас. %, выхода HCl с 24.9 до 33.6 мас. % и твердофазных продуктов с 3.0 до 4.1 мас. %.

Максимальный выход трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и гексахлорфульвена в продуктах трансформации ТХЭ наблюдается при времени процесса 1 ч. Увеличение длительности процесса пиролиза приводит к снижению выхода трихлорэтилена с 34.2

до 14.6 мас. %, тетрахлорэтилена с 7.2 до 2.7 мас. %, гексахлорфульвена с 18.9 до 10.6 мас. % и увеличению выхода гексахлорбутадиена с 2.4 до 15.5 мас. %.

Для проведения квантово-химического моделирования действие нетермической плазмы можно представить как переход молекулы ТХЭ в возбужденное состояние с энергией активации 262.5 кДж/моль. Такое возбуждение сопровождается сменой электронной конфигурации с синглета на триплет. При этом одна из связей С—Сl становится практически диссоциированной, другая (вициальная) связь хлор—углерод удлиняется. Таким образом, фактически возникает система, включающая атом хлора и трихлорэтильный радикал.

Квантово-химический анализ показывает, что трансформация ТХЭ в трихлорэтилен и тетрахлорэтилен протекает по сопряженным каналам [23]. При полном отрыве атома хлора и последующем внутримолекулярном дегидрохлорировании образуется трихлорэтилен (реакция (1)). Образование тетрахлорэтилена из ТХЭ (реакция (2)) происходит при дегидрохлорировании ТХЭ в процессе двукратного межмолекулярного отщепления водорода с элиминированием хлористого водорода [23].

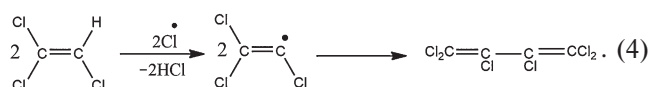
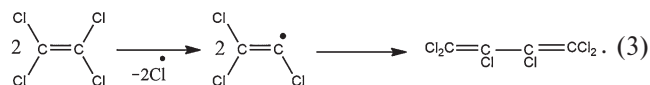


По характеру изменения состава и содержания продуктов превращения ТХЭ при изменении напряжения источника постоянного тока и времени плазмохимического пиролиза можно качественно судить о последовательности основных стадий трансформации ТХЭ и промежуточных продуктов.

Увеличение конверсии ТХЭ приводит к снижению выхода трихлорэтилена и тетрахлорэтилена. Вероятно, первичные продукты превращения ТХЭ (трихлорэтилен и трихлорэтилен) вовлекаются в последующие реакции с образованием перхлоруглеводородов [29–33].

Полученные экспериментальные и литературные данные [23] свидетельствуют о том, что трансформация тетрахлорэтилена в гексахлорбутадиен происходит по схеме, включающей переход молекул тетрахлорэтилена из синглетного в триплетное состояние с разрывом связи С—Сl и последующей димеризацией радикалов (реакция (3)). Аналогично при термическом пиролизе (800–900°C) тетрахлорэтилена образуется гексахлорбутадиен [30].

Образование гексахлорбутадиена из трихлорэтилена может протекать как через разрыв связи С—Н с дальнейшей димеризацией образующихся радикалов (реакция (4)), так и через промежуточное образование в качестве активного прекурсора дихлорацетилена [29].



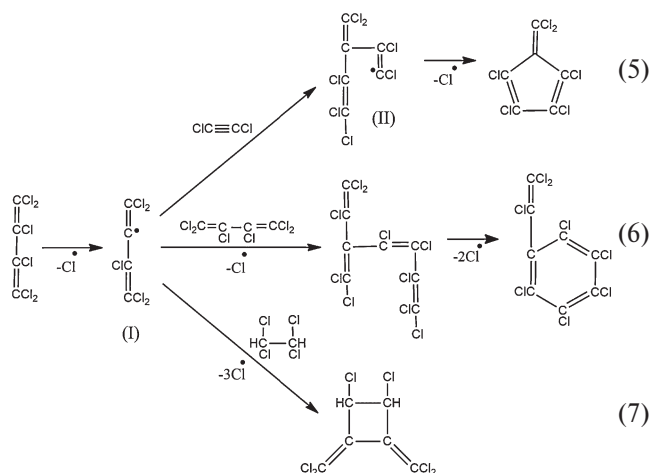
При увеличении напряжения источника постоянного тока от 100 до 300 В и длительности плазмохимического пиролиза от 1 до 5 ч содержание тетрахлорэтилена и трихлорэтилена в жидкофазных продуктах уменьшается практически в два раза. Следовательно, с увеличением напряжения источника постоянного тока и времени процесса растет степень конверсии тетрахлорэтилена и трихлорэтилена в их последовательной трансформации. Снижение тетрахлорэтилена и трихлорэтилена (табл. 2 и 3) в продуктах соотносится с увеличением выхода гексахлорбутадиена.

Действие нетермической плазмы на гексахлорбутадиен приводит к разрыву связи С—Сl (энергетический барьер 96.7 кДж/моль) с образованием радикала (I) [34]. Дальнейшая трансформация радикала (I) возможна по нескольким направлениям (реакции (5)–(7)). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют, что наиболее вероятным направлением превращения радикала (I) является присоединение молекулы дихлорацетилена по тройной связи. В ходе последующей циклизации радикала (II) происходит отщепление радикала хлора, что приводит к образованию гексахлорфульвена (реакция (5)). В работах [34, 35] отмечалось, что пиролиз гексахлорбутадиена приводит к совместному образованию гексахлорфульвена и гексахлорбензола. Квантово-химический анализ [34] показывает, что образование гексахлорфульвена наиболее вероятно.

Вторым направлением превращения радикала (I) является присоединение другой молекулы гексахлорбутадиена. При последующем отрыве двух радикалов хлора и замыкании ароматического кольца (реакция (6)) происходит образование октахлорстирола [30].

При высокой степени конверсии ТХЭ (табл. 2 и 3) в продуктах определен 1,2-дихлор-3,4-бис(дихлорметил)циклобутан. Образование этого соединения

вероятно происходит при конденсации радикала (I) с молекулой ТХЭ (реакция (7)).



Экспериментальные результаты (табл. 2 и 3) показывают, что наиболее энергоэффективно процесс пиролиза осуществляется при напряжении 200 В и времени 1 ч с конверсией ТХЭ 59.8 мас. % и энергозатратами 0.2 (кВтч)/моль (табл. 2). По степени конверсии и составу образующихся продуктов трансформация ТХЭ при напряжении 200 В близка к результатам пиролиза при напряжении 100 В и времени 4 ч. Однако в случае увеличения времени пиролиза энергозатраты возрастают на 0.11 (кВтч)/моль (табл. 3). Следовательно, для повышения степени конверсии ТХЭ энергетически выгоднее увеличение напряжения источника постоянного тока, а не времени пиролиза.

Изменение напряжения источника постоянного тока и времени действия нетермической плазмы обеспечивает значительное повышение синтетического потенциала хлорсодержащих углеводородов и расширяет возможности низковольтных разрядов в жидкой фазе, как метода экстремального воздействия на вещество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нетермическая плазма, генерируемая импульсными электрическими разрядами в жидкой фазе, индуцирует направления реакций тетрахлоэтана, которые не реализуются при термическом пиролизе. Увеличение напряжения с 100 до 300 В при плазмохимическом пиролизе приводит к увеличению конверсии ТХЭ с 21.6 до 71.7 мас. %, снижению выхода трихлоэтилена с 34.2 до 13.2 мас. % и тетрахлоэтилена с 7.2 до 2.9 мас. %. Уменьшение содержания тетрахлоэтилена и трихлоэтилена в смеси связано с образованием гексахлобутана с максимальным выходом 16.2 мас. %.

При увеличении времени действия электрических разрядов с 1 до 5 ч конверсия ТХЭ увеличивается с 21.6 до 68.9 мас. %. Выход трихлоэтилена снижается с 34.2 до 14.6 мас. %, тетрахлоэтилена с 7.2 до 2.7 мас. %. Гексахлобутан является единственным продуктом в жидкой фазе, выход которого увеличивается с 2.4 до 15.5 мас. % с ростом конверсии ТХЭ за счет вторичных превращений тетрахлоэтилена и трихлоэтилена.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han F., Li W., Yu F., Cui Z. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. № 9. P. 5810.
2. Benson S.W., Weissman M. // Int. J. Chem. Kinet. 1982. V. 14. № 12. P. 1287.
3. Kurta S.A., Volinsky A.A., Kurta M.S. // J. Clean. Prod. 2013. V. 54. P. 150.
4. Treger Y.A., Flid M.R. // Catal Ind. 2011. V. 3. № 3. P. 271.
5. Qi Y., Fenes E., Ma H., Wang Y., Rout K.R., Fuglerud T., Piccinini M., Chen D. // App. Surface Sci. 2020. V. 521.
6. Turner M.M. // Plasma Process Polym. 2017. V. 14. № 1–2. 1600121.
7. Economou D.J. // Plasma Process Polym. 2017. V. 14. № 1–2. 1600152.
8. Bruggeman P.J., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 5. 053001.
9. Lebedev Y.A. // High Temperature. 2018. V.56. № 5. P. 811.
10. Oda T., Takahashi T., Kohzuma S. // IEEE Trans. Ind. Appl. 2001. V. 37. № 4. P. 965.
11. Oda T., Takahashi T., Taka K. // IEEE Trans. Ind. Appl. 1999. V. 35. № 2. P. 373.
12. Oda T. // Journal of Electrostatics. 2003. V. 57. № 3-4. P. 293.
13. Li C.T., Yang R., Shih M., Chen C.Y., Hsieh L.T. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. V. 78. № 7. P. 817.
14. Francke K., Miessner H., Rudolph R. // Plasma Chem. Plasma Process. 2000. V. 20. № 3. P. 393.
15. Kirkpatrick M., Finney W., Locke B. // Plasmas and Polymers. 2003. V. 8. № 3. P. 165.
16. Futamura S., Yamamoto T. // IEEE Transactions on Industry Applications. 1997. V. 33. № 2. P. 447.

17. Hsiao M., Merritt B., Penetrante B., Vogtlin G., Wallman P. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. № 5. P. 3451.
18. Magureanu M., Mandache N., Parvulescu V. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007. V. 27. № 6. P. 679.
19. Li S., Dang X., Yu X., Abbas G., Zhang Q., Cao L. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 388. 124275.
20. Mustafa M., Fu X., Liu Y., Abbas Y., Wang H., Lu W. // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 347. P. 317.
21. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Y., Tyukanova K.A., Rybkin V.V. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2019. V. 39. № 2. P. 461.
22. Gaikwad V., Kennedy E., Mackie J., Holdsworth C., Molloy S., Kundu S., Dlugogorski B. // *Plasma Process Polym.* 2013. V. 10. № 2. P. 141.
23. Bodrikov I., Titov E.Y., Vasiliev A., Titov D., Ivanova A., Subbotin A. // *Plasma Process Polym.* 2022. V. 19. № 8. P. 37.
24. Titov E.Y., Titov D.Y., Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Kurskii Y.A., Gazizullin R.R. // *High Energy Chem.* 2018. V. 52. P. 512.
25. Titov E.Yu., Bodrikov I.V., Serov A.I., Kurskii Yu.A., Titov D.Yu., Bodrikova E.R. // *Energies.* 2022. V. 15. № 9. P. 3400.
26. Bodrikov I.V., Titov E.Yu., Subbotin A.Y., Grinvald I.I., Titov D.Yu., Razov E.N. // *Plasma Process Polym.* 2020. V. 17. № 9. P. 1.
27. Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Titov E.Yu., Titov D.Yu., Gazizullin R.R. // *High Energy Chem.* 2017. V. 51. № 1. P. 60.
28. Bodrikov I.V., Titov E.Yu., Grinval'd I.I., Titov D.Yu., Kurskii Yu.A., Razov E.N. // *High Energy Chem.* 2020. V. 54. № 1. P. 72.
29. Mulholland J.A., Sarofim A.F., Sosothikul P., Monchamp P.A., Plummer E.F., Lafleur A.L. // *Combust Flame.* 1992. V. 89. № 1. P. 103.
30. Tirey D.A., Taylor P.H., Kasner J., Dellinger B. // *Combust Sci Technol.* 1990. V. 74. № 1-6. P. 137.
31. Fazekas P., Czégény Z., Mink J., Szabó P.T., Keszler A.M., Bódis E., Klébert S., Szépvölgyi J., Károly Z. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2018. V. 38. № 4. P. 771.
32. Sutherland I.W., Hamilton N.G., Dudman C.C., Jones P., Lennon D., Winfield J.M. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2011. V. 399. № 1-2. P. 1.
33. Sutherland I.W., Hamilton N.G., Dudman C.C., Jones P., Lennon D., Winfield J.M. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2014. V. 117. P. 4198.
34. McIntosh G.J., Russell D.K. // *Journal of Physical Chemistry A.* 2013. V. 117. № 20. P. 4183.
35. McIntosh G.J., Russell D.K. // *Journal of Physical Chemistry A.* 2013. V. 117. № 20. P. 4198.

УДК 533

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАБОТЫ ВЫХОДА НА КОНЦЕНТРАЦИЮ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА

© 2024 г. И. И. Файрушин^{a, b, *}, А. Д. Байтимиров^a^aКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия^bОбъединенный институт высоких температур, ул. Ижорская, д.13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

*E-mail: fairushin_ilmaz@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

С использованием аналитической модели исследовано влияние размерной зависимости работы выхода электрона из наночастиц углерода на концентрацию свободных электронов в термической пылевой плазме. Показано, что существует определенный размер наночастиц, при котором достигается максимально эффективная эмиссия электронов из них в термическую плазму. Исследовано влияние температуры и объемной доли наночастиц на характер зависимости концентрации свободных электронов в термической пылевой плазме от радиуса частиц.

Ключевые слова: работа выхода электрона, наночастицы углерода, термическая пылевая плазма, концентрация свободных электронов

DOI: 10.31857/S0023119324020108 EDN: VRQTBW

ВВЕДЕНИЕ

Термоэмиссионные процессы в высокотемпературных газодисперсных системах играют значительную роль в проявлении широкого спектра физико-химических свойств данных сред [1–4]. Частицы конденсированного вещества, размерами от нескольких нанометров до сотен микрометров, могут быть источниками свободных электронов, при этом сами становятся заряженной подсистемой [5–8]. В этом случае говорят об образовании т.н. термической пылевой плазмы [9–14]. Равновесная пылевая плазма, содержащая наночастицы углерода, возникает при дуговых разрядах с графитовыми электродами [5–8] и является средой, в которой могут эффективно формироваться такие ценные продукты как углеродные фуллерены, нанотрубки и графен. В связи с чем исследование свойств термической плазмы, содержащей наночастицы углерода, остается актуальной задачей для современной физики плазмы и плазменных технологий.

В недавней работе [9] получено аналитическое выражение, которое позволяет рассчитывать концентрацию свободных электронов \tilde{n}_{ep} в условиях термической плазмы, содержащей наночастицы проводящего вещества. В приближении отсутствия ионизации буферного газа, т.е. когда наночастицы являются единственными поставщиками свободных

электронов в плазму, данное выражение запишется в следующем виде:

$$\tilde{n}_{ep} = \frac{3n_{es}}{\lambda^3 a} \left(\frac{1}{a} - \frac{a\lambda \operatorname{th}[a(1-\lambda)] + 1}{a\lambda + \operatorname{th}[a(1-\lambda)]} \right), \quad (1)$$

где n_{es} – концентрация свободных электронов у поверхности наночастицы, которую можно определить из модифицированного соотношения Ричардсона [15–18]:

$$n_{es} = 2\Lambda^{-3} e^{-\frac{qI}{k_B T}}, \quad (2)$$

Λ – дебройлевская длина волны электрона, q – элементарный заряд, I – эффективная работа выхода электрона из материала наночастицы, k_B – постоянная Больцмана, T – равновесная температура системы, a – безразмерный параметр, равный отношению радиуса наночастицы R к дебаевской длине электронов у поверхности наночастицы:

$$a = \sqrt{\frac{q^2 R^2 n_{es}}{\varepsilon_0 k_B T}},$$

λ – отношение половины среднего расстояния между центрами соседних наночастиц l к R . Формула (1) позволяет рассчитать концентрацию электронов, эмитированных в плазму из проводящих наночастиц в зависимости от температуры системы, рода вещества наночастиц их радиуса и концен-

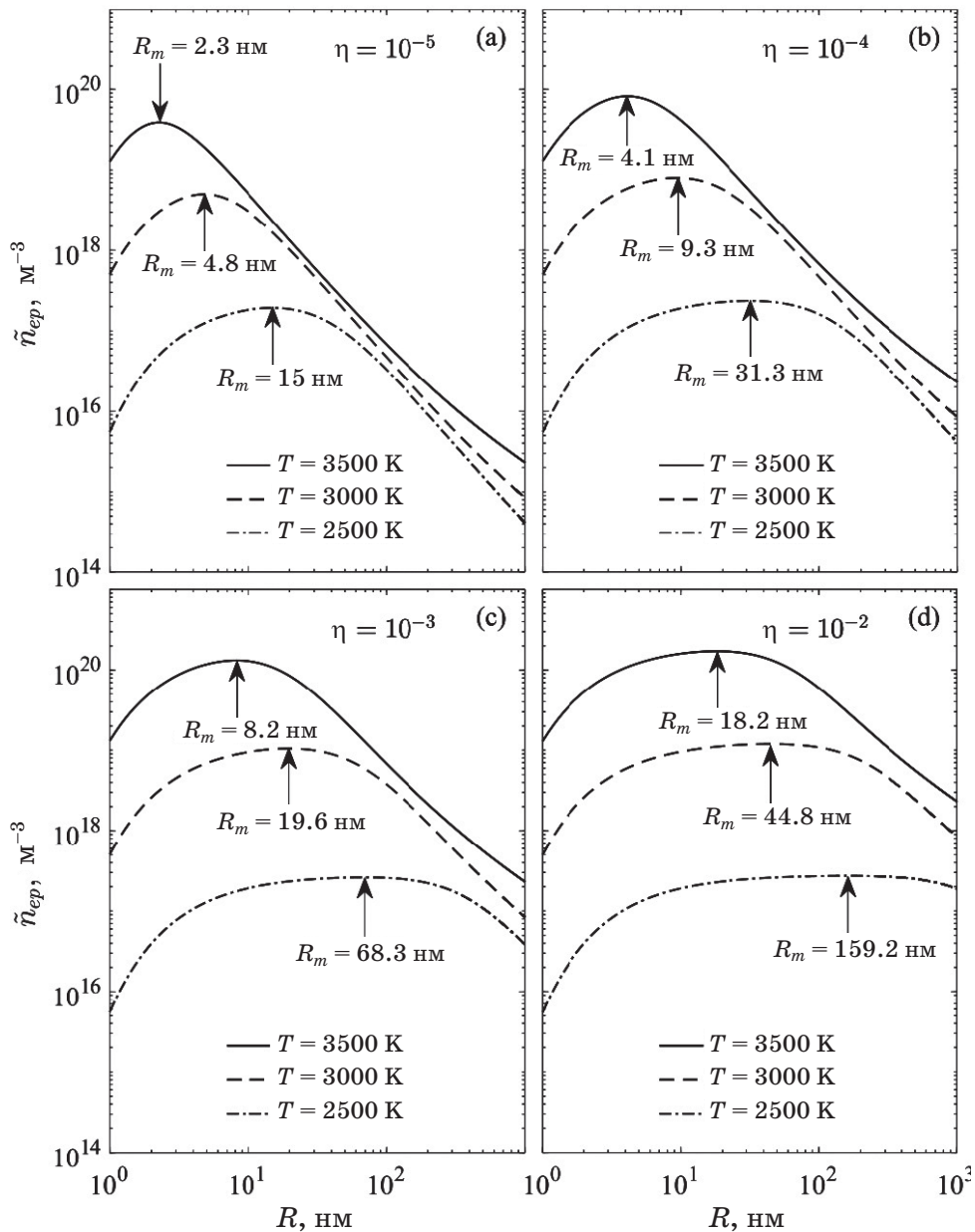


Рис. 1. Зависимость концентрации эмитированных в термическую плазму электронов от радиуса наночастиц углерода при разных значениях температуры системы T и объемной доли частиц η .

трации. Как известно, для выхода электрона из массивного образца необходимо затратить энергию, равную работе выхода электрона, а для отрыва электрона от одного атома необходимо затратить энергию, равную потенциалу ионизации. Для всех простых веществ первая величина меньше второй [3]. Поэтому при уменьшении размеров образца материала и при приближении к размерам атома, энергия, которую необходимо затратить на отрыв электрона, будет увеличиваться. Данная размерная зависимость эффективной работы выхода I может быть выражена из следующего простого соотношения, которое получено в работе [19]:

$$I = W + \frac{I_a - W}{N_a^{1/3}}, \quad (3)$$

где I_a и W – соответственно потенциал ионизации атома и работа выхода электрона для вещества, из которого состоит наночастица, N_a – количество атомов, составляющих наночастицу.

За R_m обозначим значение радиуса наночастиц, при котором достигается максимальное значение концентрации свободных электронов в термической пылевой плазме. То, что зависимость концентрации свободных электронов в термической пылевой

плазме от радиуса наночастиц имеет максимум, связанный с проявлением конкуренции двух механизмов [2]. Во-первых, это возрастание эффективности термоэмиссии электронов из наночастиц с уменьшением их размера при сохранении их общей объемной доли в системе [9–12]. Во-вторых, с уменьшением размеров наночастиц на термоэмиссию электронов из них начинает влиять размерная зависимость работы выхода (см. формулу (3)). На рис. 1 показаны графики зависимостей концентрации (плотности) электронов в термической пылевой плазме от размеров эмиттирующих наночастиц углерода, которые получены с помощью формулы (1). С увеличением температуры концентрация электронов в плазме, как и ожидалось, увеличивается за счет интенсификации процесса термоэмиссии. При этом максимум \tilde{n}_{ep} смещается с увеличением температуры в область более мелких частиц. Это происходит из-за того, что ослабевание термоэмиссии за счет роста эффективной работы выхода с уменьшением размера частиц будет оказывать наибольшее влияние при меньших радиусах. Влияние величины объемной доли η имеет следующий характер. При малых объемных долях, что соответствует большим расстояниям между частицами, максимум \tilde{n}_{ep} реализуется при меньших радиусах частиц и является более выраженным. Это можно объяснить усилением эмиссии электронов из-за увеличения свободного объема, в который электроны могут эмиттироваться из наночастиц.

Подводя итоги, нужно отметить, что ранее разработанная аналитическая модель расчета зарядового состава термической пылевой плазмы [9] может быть применена для исследования влияния размерной зависимости работы выхода электрона из наночастиц углерода на концентрацию свободных электронов в термической пылевой плазме. В работе установлено, что концентрация свободных электронов в термической пылевой плазме с наночастицами углерода немонотонно зависит от размера частиц. За счет конкуренции двух механизмов: усиления термоэмиссии при уменьшении размера наночастиц и ее ослабления из-за возрастания значения эффективной работы выхода, возникает максимум концентрации электронов в системе, значение и положение которого зависят как от температуры системы, так и от концентрации наночастиц.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы выполнены за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету в рамках Государственного задания на научные исследования FZSM-2023-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ваулина О.С., Петров О.Ф., Фортвов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А.* Пылевая плазма (эксперимент и теория). М.: Физматлит, 2009.
2. *Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашипов Л.Я.* Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
3. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
4. *Shigeta M., Murphy A.B.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44. 174025.
5. *Mitrani J.M., Shneider M.N., Stratton B.C., Raites Y.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 054101.
6. *Vekselman V., Raites Y., Shneider M.N.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. P. 063205.
7. *Saifutdinov A., Timerkaev B.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 1966.
8. *Saifutdinov A.I., Sorokina A.R., Boldysheva V.K., Latypov E.R., Saifutdinova A.A.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. P. 477.
9. *Файрушин И.И.* // Физика плазмы. 2022. Т. 48. С. 919.
10. *Файрушин И.И.* // Теплофизика высоких температур. 2022. Т. 60. С. 820.
11. *Файрушин И.И.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 497.
12. *Файрушин И.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. С. 42.
13. *Файрушин И.И., Сайфутдинов А.И., Софроницкий А.О.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 164.
14. *Фортвов В.Е., Филинов В.С., Нефедов А.П., Петров О.Ф., Самарян А.А., Липаев А.М.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. С. 889.
15. *Sodha M.S.* // Journal of Applied Physics. 1961. V. 32. P. 2059.
16. *Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* // Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22. С. 833.
17. *Рудинский А.В., Ягодников Д.А.* // ТВТ. 2019. Т. 57. С. 777.
18. *Vishnyakov V.I.* // Physical Review E. 2012. V. 85. P. 026402.
19. *Wood D.M.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 749.

УДК 533.9.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СКОРОСТЯМ В СЛАБОИОНИЗИРОВАННОЙ ВЧ-ПЛАЗМЕ

© 2024 г. А. Ю. Шемахин^а, *

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, 18, Респ. Татарстан, Казань, 420111 Россия

*E-mail: shemakhin@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 20.09.2023 г.

Одной из наиболее важных характеристик низкотемпературной плазмы является функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) или же по скоростям. В работе рассмотрено влияние электромагнитного поля на значения функции распределения электронов по скоростям (ФРЭС) при давлении от 13.3 до 133 Па для напряженностей электрического поля от -3000 до 3000 В/м в высокочастотном разряде со степенью ионизации 10^{-4} – 10^{-6} . Показано, что на низких частотах ВЧ-электромагнитного поля (0.44–1.76 МГц) и с уменьшением частоты соударений до 5×10^7 Гц, при увеличении напряженности по модулю до 3000 В/м отклонение ФРЭС от ФРЭС Максвелла составляет до 35%. Это оказывает существенное влияние на коэффициенты диффузии и подвижности, разница в которых может составлять до 25% в рассмотренном диапазоне параметров.

Ключевые слова: ФРЭЭ, функция распределения электронов по скоростям, высокочастотный разряд, пониженное давление, частота столкновений, концентрация электронов

DOI: 10.31857/S0023119324020117 **EDN:** VRQRDG

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов улучшения характеристик материалов является обработка с помощью низкотемпературной плазмы [1–6] различных видов газовых разрядов. В частности, струйные ВЧ-индукционные (ВЧИ) разряды при пониженном давлении (13.3–133 Па) применяются для модификации функциональных и эксплуатационных свойств широкого спектра материалов от термостойких сплавов и сталей до нетермостойких полимеров, таких, как натуральная кожа и мех [6–8]. Возможность модификации самых разных материалов обеспечивается значениями энергии ионной бомбардировки 30–100 эВ и плотности ионного тока на поверхность образца 0.5 – 15 А/м², которые достигаются за счет ускорения ионов в слое положительного заряда (СПЗ) у поверхности образца при термическом воздействии плазмы на образец в диапазоне 330–700 К, в зависимости от параметров режима поддержания разряда. Данный вид разряда поддерживается в ВЧ-полях с напряженностью электрического поля до 3000 В/м, что оказывает существенное влияние на ФРЭС и является предметом исследования в настоящей работе. Для моделирования процессов в ВЧИ-разрядах пониженного давления одним из важных параметров являются коэффициенты диффузии и подвижности электронов,

которые получаются из ФРЭЭ, поэтому ее исследование является важной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧАСТОТЫ СОУДАРЕНИЙ

Среди применяемых в настоящее время экспериментальных методов исследований концентрации электронов и эффективной частоты столкновений в плазме значительное место занимает сверхвысокочастотное зондирование (СВЧ-измеритель концентрации электронов) [7–9]. В работе использовались три независимых метода: свободного пространства (“двух частот” и “по отсечке сигнала”) и резонаторный, что позволило повысить точность измерений. В методах свободного пространства применение двухпроводной линии (линии Лехера) позволило достичь пространственного разрешения СВЧ-зондирования порядка 2–3 мм. Зондирование методом двух частот основано на измерениях затухания прошедшей через плазму электромагнитной волны на двух частотах. Распространение волн через плазму удобнее всего анализировать с помощью волнового уравнения. Если свойства плазмы не зависят от координат, перпендикулярных направлению распространения волны, то уравнение для поперечных составляющих поля E_x , E_y при скалярной плотности σ имеет вид:

$$\frac{d^2 E_{x,y}}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E_{x,y} = \frac{i\omega\sigma}{\varepsilon_0 c} E_{x,y}, \quad (1)$$

где c — скорость света, ε_0 — диэлектрическая постоянная, ось OZ параллельная направлению распространения волны. При этом решением уравнения (1) является плоская волна $E_{x,y}(z,t) = E_{x,y} \times \exp[i(\omega t - kz)]$, где волновое число:

$$k = \beta - id = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_{kp}^2}{\omega^2 + v_c^2} - i \frac{\omega_{kp} v_c}{(\omega^2 + v_c^2)\omega}}, \quad (2)$$

коэффициент затухания:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} \left\{ \left[1 - \frac{\omega_{kp}^2}{\omega^2 + v_c^2} + \frac{v_c^2}{\omega^2} \left(\frac{\omega_{kp}^2}{\omega^2 + v_c^2} \right)^2 \right]^{1/2} - \left[1 - \frac{\omega_{kp}^2}{\omega^2 + v_c^2} \right] \right\}. \quad (3)$$

В диапазоне давлений $p = 10-500$ Па, $v_c = 4.5 \times 10^8 - 2.25 \times 10^{10}$ с⁻¹. При исследованиях в сантиметровом диапазоне длин волн $\omega = 4.2 \times 10^{10} - 7.2 \times 10^{10}$ с⁻¹, т.е. $v_c^2 \ll \omega^2$. В дециметровом диапазоне $\omega = 6.8 \times 10^9 - 1.8 \times 10^{10}$ с⁻¹, т.е. существует диапазон давлений ($p = 100-500$ Па), где $v_c^2 \gg \omega^2$. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке методики расчета n_e и v_c по результатам СВЧ-измерений.

Для случая $v_c^2 \ll \omega^2$ постоянная затухания

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{v_c}{c} \frac{n_e}{n_{kp}} \left(1 - \frac{n_e}{n_{kp}} \right)^{-1/2}, \quad (4)$$

где n_{kp} — критическая концентрация электронов.

Измеряя постоянную затухания на двух частотах ω_1 и ω_2 , можно определить усредненную на пути электромагнитной волны концентрацию электронов

$$n_e = \frac{m_e \omega^4 \alpha_1^2 - \omega_2^4 \alpha_2^2}{4\pi e^2 \omega_1^2 \alpha_1^2 - \omega_2^2 \alpha_2^2}. \quad (5)$$

Постоянная затухания $\alpha_{1,2} = c \ln(u_0/u_{1,2})/2l\omega_{1,2}$ определялась по измерениям напряжения на выходе СВЧ-измерителя без плазмы u_0 и с плазмой u_1 и u_2 на частотах ω_1 и ω_2 ($l = D_k$ — характерный размер плазмы).

$$n_e = \frac{m_e \varepsilon_0 \omega^2 \alpha_1}{2\pi e^2 v_c} \left[1 + \frac{v_c}{\omega_1} \right], \quad (6)$$

$$v_c = (\alpha_1 \omega_1^3 - \alpha_2 \omega_2^3) / (\alpha_2 \omega_2 - \alpha_1 \omega_1). \quad (7)$$

Метод отсечки основан на измерении частоты зондирующего сигнала, при которой резко увеличивается коэффициент отражения волны. Профиль концентрации электронов в диффузном разряде позволяет оценить n_e на оси разрядной камеры. Концентрация электронов в этом случае рассчитывается

$$n_e = m_e \varepsilon_0 \omega_{kp}^2 / e^2, \quad (8)$$

где ω_{kp} — измеряемая частота отсечки сигнала.

Недостатком применения двухпроводной линии являются возмущения, вносимые размещением линии в плазме. Этого недостатка лишен резонаторный метод, который основан на измерении характеристик СВЧ-резонатора до и после введения в него плазмы.

Для случая, когда отсутствует постоянное магнитное поле и $v_c^2 \ll \omega^2$ в первом приближении теории возмущений изменения резонансной частоты $\Delta\omega$ и добротности Q при введении плазмы в резонатор определяется формулами

$$\Delta\omega/\omega = 0.5 C_v n_e V_p / n_{kp} V_r, \quad (9)$$

$$\Delta(1/Q) = B_v n_e v_c V_p / n_{kp} \omega V_r, \quad (10)$$

где C_v , B_v — коэффициенты формы, которые определяются распределением поля и параметрами плазмы по объему резонатора, V_r — объем резонатора, V_p — объем плазмы в резонаторе. В случае, если v_c не зависит от координат, коэффициенты C_v и B_v одинаковые.

Если частоты ω и v_c сравнимы, n_e и v_c рассчитываются из формул

$$\Delta\omega/\omega = 0.5 C_v n_e \omega^2 V_p / n_{kp} (\omega^2 + v_c^2) V_r, \quad (11)$$

$$\Delta(1/Q) = B_v n_e v_c \omega V_p / n_{kp} (\omega^2 + v_c^2) V_r. \quad (12)$$

В этом случае необходимо определять одновременно сдвиг частоты и изменение добротности. При $v_c^2 \gg \omega^2$ измерения концентрации по сдвигу частоты резонатора становятся затруднительными из-за ухудшения добротности резонатора, вызванного введением плазмы.

В исследованиях использованы волны типа E_{OSO} . При колебаниях этого типа электрическое поле имеет только осевую составляющую и зависит от радиуса резонатора. Это позволяет осуществлять продольную локализацию измерений n_e , применив резонаторы малой высоты. Кроме того, колебания типа E_{OSO} могут использоваться при определении $n_e \gg n_{kp}$.

Для определения коэффициента формы, а также учета провисания поля резонаторов торцевых от-

верстиях ввода, наличия в нем разрядной камеры и элементов связи с высокочастотным трактом проведены калибровочные измерения с использованием диэлектриков с известной относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_0 . В калибровочных измерениях применялись диэлектрические стержни из пенопласта ($\epsilon = 1.19$ на $f = 10$ ГГц) и эбонита ($\epsilon = 4$).

Коэффициент формы C_v для резонатора с $f = 2.29$ ГГц существенно зависит от степени заполнения разрядной камеры плазмой, для резонаторов с $f = 9.8$ ГГц C_v практически не зависит от заполнения резонатора плазмой. Коэффициент формы в калибровочных исследованиях определяется из формулы

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{2}(\epsilon - 1)\frac{V_p}{V_z}C_v. \quad (13)$$

Измерение напряженности магнитного поля проводилось с помощью магнитного зонда [8]. Для измерения малых величин напряженности магнитного поля и подавления синфазной помехи использовался дифференциальный усилитель (ДУ). Чувствительность зондовой системы составляла 2160 А/мВ⁻¹. Погрешность определения напряженности магнитного поля составляла 20%.

Система измерения плотности тока состоит из миниатюрного пояса Роговского [8], дифференциального усилителя с детектором, вольтметра и калибровочного устройства. Чувствительность системы измерения плотности тока j на частоте 1.76 МГц составила 1.59 А/(м² В⁻¹). Погрешность определения не превышала 12%.

Электрические параметры ВЧ разрядов

При исследовании электрических параметров характеристики плазменных установок изменялись в следующих диапазонах. Расход плазмообразующего газа от 0 до 0.3 г/с, мощность в разряде от 0.1 до 4 кВт, частота генератора от 1.76 до 18 МГц. Основные эксперименты выполнены на аргоне высшего сорта в качестве плазмообразующего газа. Содержание кислорода в аргоне высшего сорта не превышает $7 \times 10^{-4}\%$, а азота — $5 \times 10^{-3}\%$. Кроме этого, исследовалось влияние состава плазмообразующего газа на параметры струи ВЧ-плазмы. Для этого в качестве плазмообразующего газа использовались Ne, He, Kr, CO₂, N₂, O₂, пропан-бутан, смесь Ar с азотом до 30%, кислородом до 20%.

Установлено, что для ВЧ-разрядов характерно с ростом давления до 150–160 Па увеличение концентрации электронов до максимального значения. При

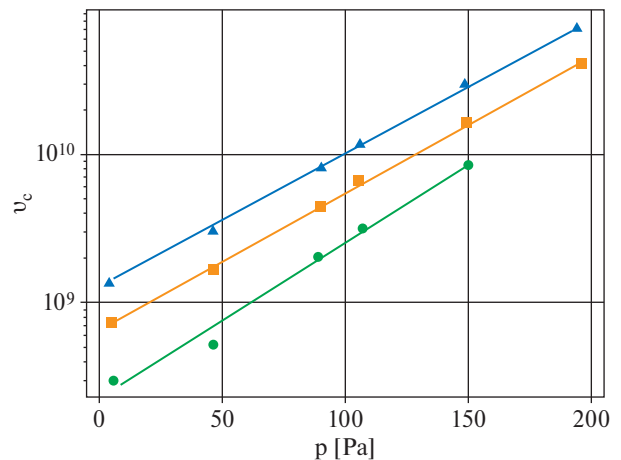


Рис. 1. Зависимость частоты соударений [Гц] от давления [Па].

дальнейшем повышении давления n_e уменьшается. Это объясняется тем, что первоначально по мере увеличения давления n_e растет из-за снижения потерь электронов за счет диффузии и повышения частоты ионизирующих столкновений с тяжелыми частицами. После достижения максимального значения концентрация начинает падать, так как при переходе в область больших давлений уменьшаются длина свободного пробега электронов и их энергия. Изменение частоты столкновений ν_c в исследованном диапазоне давлений иллюстрирует рис. 1. При $p \gg 150\text{--}180$ Па — $\nu_c > 10^{10}$ с⁻¹. Для подтверждения изложенных физических представлений исследована зависимость n_e в ВЧИ-разряде пониженного давления от напряжения на индукторе u_u для различных частот ВЧ-генератора для $p = 13$ и 127 Па. При переходе из Е-режима в Н-режим происходит резкое возрастание n_e при небольшом изменении напряжения на индукторе. Эксперименты показали, что напряжение перехода в другой режим зависит от давления в РКи частоты генератора. При $u_u < 200$ В для $p = 13$ Па и $G_r = 0$ n_e несколько выше, чем при $p = 120$ Па и $G_r = 0.08$ г/с, что объясняется лучшим согласованием ВЧ-генератора с нагрузкой. Повышение p с 13 до 120 Па увеличивает ν_c от 2×10^8 до 5×10^9 с⁻¹, что повышает вероятность ионизации и, следовательно, n_e возрастает.

Рост частоты генератора f приводит к увеличению ν_c и, как следствие, к повышению вероятности ионизации. Это подтверждалось увеличением n_e с ростом частоты генератора. Повышение мощности в разряде приводит к повышению n_e . Это характерно для всех форм ВЧ-разрядов. Наклон зависимостей $n_e = n_e(P_p)$ для индукционного и емкостного разрядов различен: с увеличением мощности в индукционном

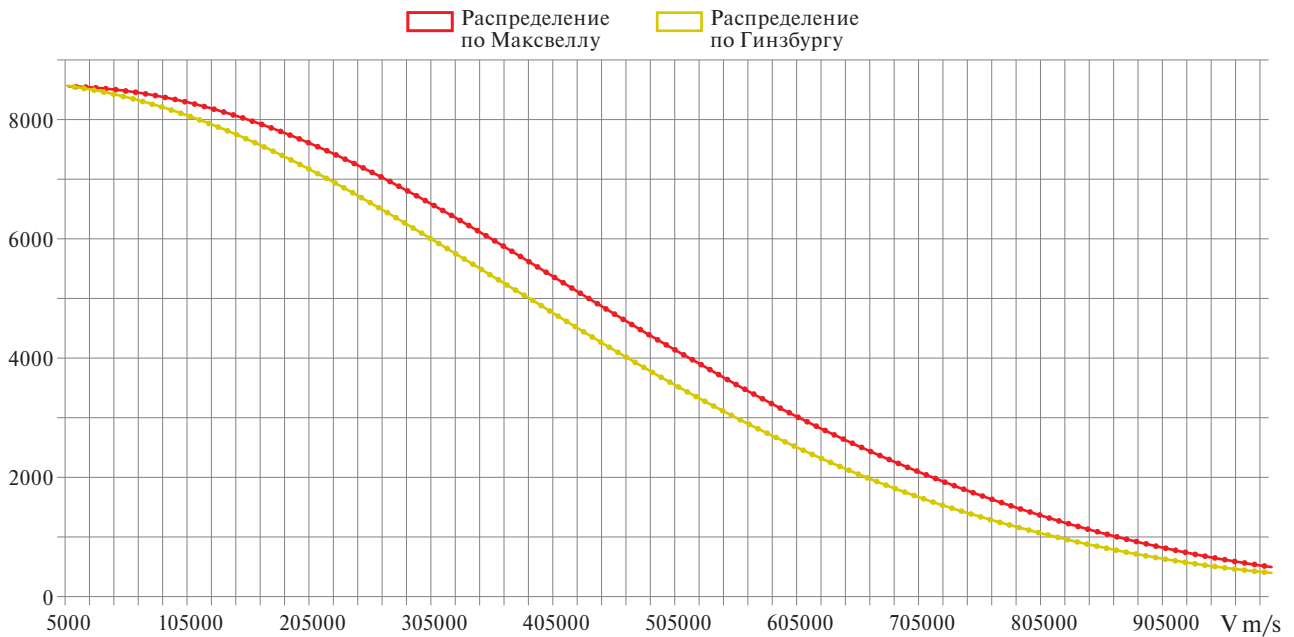


Рис. 2. Функция распределения электронов по скоростям в относительных единицах при $v_c = 10^8$ Гц и $f = 13.56$ МГц.

разряде n_e возрастает более резко, чем в емкостном. Это связано с тем, что в Н-форме разряда при росте P_p происходит практически линейное увеличение тока разряда I_p , т.е. значительный рост n_e , а в Е-форме разряда — это приводит в первую очередь к возрастанию u_w . Величина n_e в центре разряда существенно больше n_e на краю электропроводной области. Так, например, величина n_e при $r = 0$ на 16–17% больше, чем при $r = 14$ мм для мощности разряда 1060 Вт. Увеличение расхода до значений, не приводящих к нарушению согласования плазма-генератор, приводит к росту концентрации n_e . С увеличением P_p растет концентрация электронов в плазменном сгустке. Как видно из перечисленных экспериментальных исследований, существует необходимость обоснования использования отличной от максвелловской функции распределения электронов по скоростям и ее связи с коэффициентами подвижности и диффузии электронов.

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ФРЭС

Произведен расчет функции распределения электронов по скоростям. Функция распределения с учетом влияния электромагнитного поля представляется в виде суммы максвелловской части f_{00} и полевой f_1 [10]. Коэффициенты диффузии и подвижности D_e, b_e находятся в следующем виде:

$$f_1 = \frac{-eE_{full} \frac{\partial f_{00}}{\partial f}}{m(i\omega + v_c(v))},$$

$$f = f_{00} + f_1(v) \frac{v}{v}, \quad \varepsilon_e = m_e \frac{v^2}{2},$$

$$b_e = (-1/n_a)(\gamma/3) \int_0^\infty \frac{\varepsilon_e}{\sigma_m} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_e} d\varepsilon_e, \quad (14)$$

$$D_e = (-1/n_a)(\gamma/3) \int_0^\infty \frac{\varepsilon_e}{\sigma_m} f d\varepsilon_e,$$

$$\gamma = \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2}.$$

Полагая $E_{full} = E_0 \sqrt{2}$ для использования усреднения по периоду колебания электромагнитного поля, проведены расчеты ФРЭС при давлении от 13.3 до 133 Па для напряженностей электрического поля от -3000 до 3000 В/м в высокочастотном разряде со степенью ионизации 10^{-4} – 10^{-6} . Выявлено, что в зависимости от знака вектора напряженности электрического поля, ФРЭС из работы [10] для положительной оси скорости либо превышает, либо становится меньше максвелловской на 10% при частотосоударений 10^8 Гц (рис. 2). Выявлено, что существенное влияние оказывает частота соударений v_c . На низких частотах ВЧ-электромагнитного поля (0.44–1.76 МГц) и с уменьшением частоты соударений до 5×10^7 Гц и увеличением напряженности до 3000 В/м отклонение ФРЭС от ФРЭС Максвелла составляет до 35% (рис. 3). С увеличением частоты ВЧ-электромагнитного поля, оно начинает оказывать большее влияние, чем частота соударений, что приближает ФРЭС к максвелловской, также как и с увеличением частоты соударений (рис. 4). Таким образом, это оказывает существенное влияние

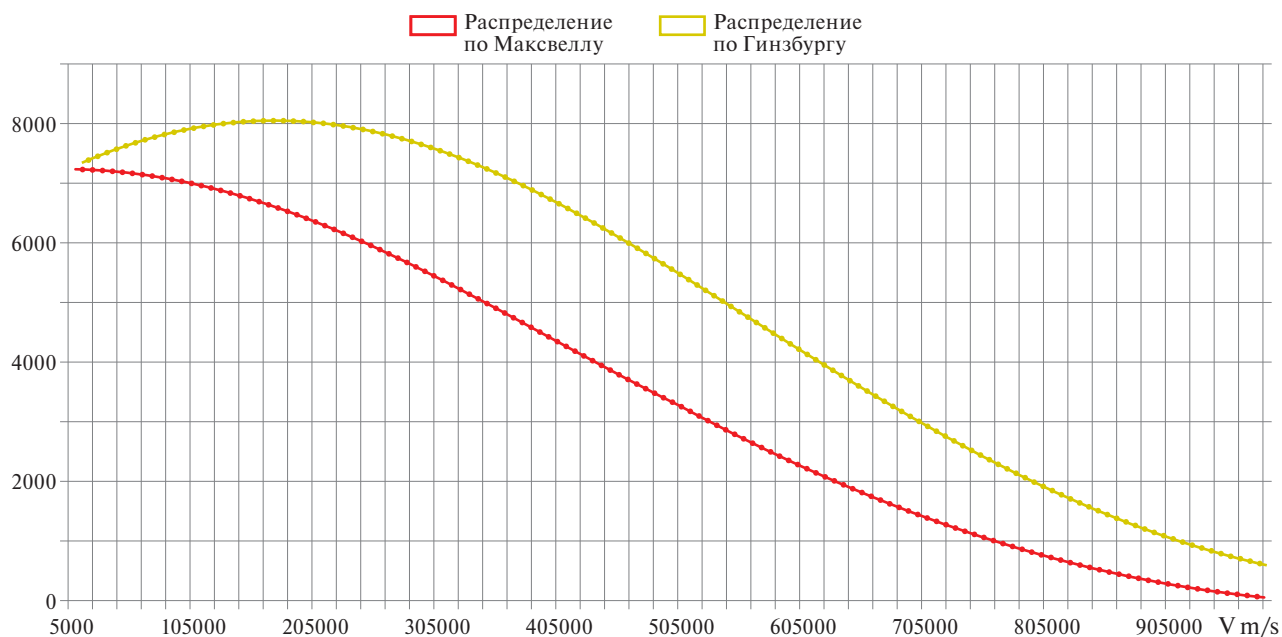


Рис. 3. Функция распределения электронов по скоростям в относительных единицах при $\nu_c = 5 \times 10^7$ Гц и $f = 1.76$ МГц.

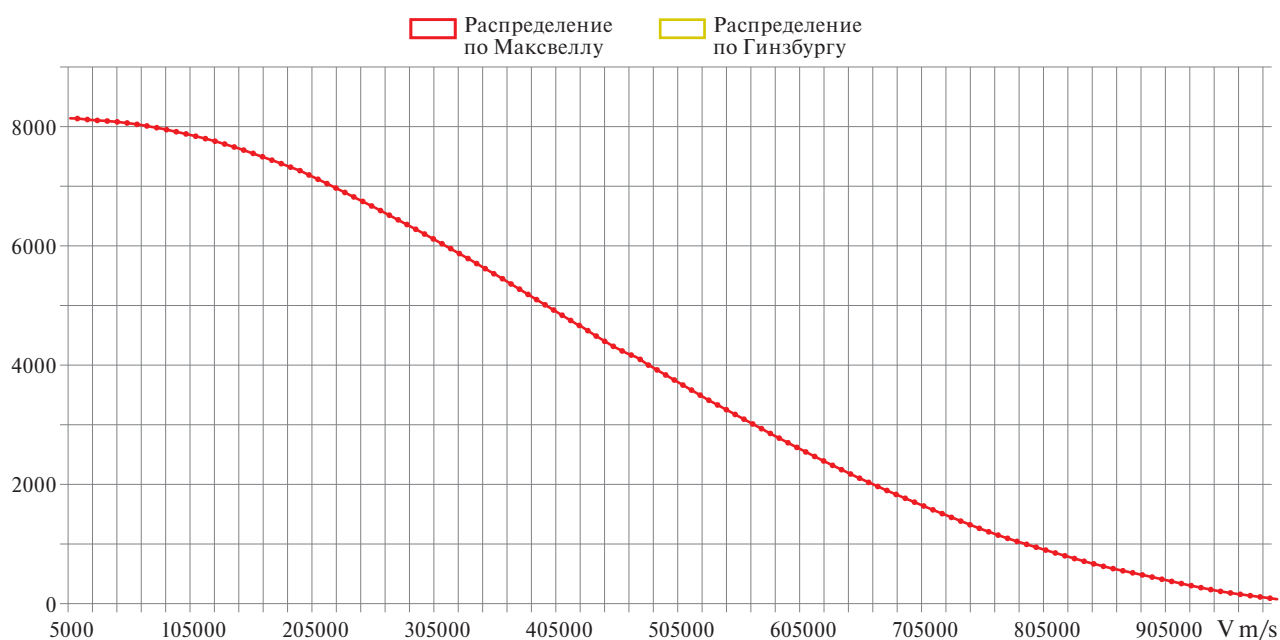


Рис. 4. Функция распределения электронов по скоростям в относительных единицах при $\nu_c = 10^9$ Гц и $f = 13.56$ МГц.

на определение коэффициентов диффузии и подвижности, разница в которых может составлять до 25% в рассмотренном диапазоне параметров, что существенно для вычисления характеристик потока плазмы и количественного согласования расчетов с экспериментальными данными.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-71-10055, <https://rscf.ru/project/19-71-10055/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bogaerts A. et al.* // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2002. V. 57. № 4. С. 609–658.
2. *Samukawa S. et al.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2012. V. 45. № 25. P. 253001.
3. *Chu P.K., Lu X.P.* (ed.). Low temperature plasma technology: methods and applications. CRC press, 2013. 494 p.
4. *Adamovich I. et al.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2017. V. 50. № 32. P. 323001.
5. *Adamovich I. et al.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2022. V. 55. № 37. P. 373001.

6. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашанов Н.Ф.* Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2000.
7. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Абуталипова Л.Н., Красина И.В.* Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов: теория и практика применения. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004.
8. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Сагбиев И.Р.* Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007.
9. *Абдуллин И.Ш. и др.* // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. №. 4. С. 319–323.
10. *Гинзбург В.Л.* Распространение электромагнитных волн в плазме. Москва: Наука, 1967.

УДК 537.528+541.15

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ИБУПРОФЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

© 2024 г. А. А. Извекова^а, А. А. Гущин^а, П. А. Иванова^а,
Е. Ю. Квиткова^а, А. А. Игнатъев^а, В. В. Рыбкин^{а, *}

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

*E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.08.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Исследованы кинетические закономерности разложения ибупрофена (ИБ) в его водном растворе под действием на него диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в потоке кислорода. Диапазон концентраций составлял (8.6–42.8) мг/л, а диапазон мощностей, вкладываемых в разряд, был (7–57) Вт. Обнаружено, что процесс разложения формально описывается кинетическим уравнением 1-го кинетического порядка по концентрации ибупрофена. Определены скорости разложения, эффективные константы скоростей разложения и степени разложения. При фиксированной мощности разряда константы не зависят от начальной концентрации раствора. Типичные значения констант скоростей составляют $\sim(0.2\text{--}0.7) \text{ с}^{-1}$. На основе этих данных рассчитаны энергетические выходы и степени разложения при различных мощностях разряда (токах разряда). Величины энергетических выходов разложения лежат в диапазоне $(4\text{--}9) \times 10^{-3}$ молекул на 100 эВ вложенной энергии. А степени разложения достигают 100%. Обнаружено, что в результате разложения ИБ образуются карбоновые кислоты и альдегиды.

Ключевые слова: разряд, ибупрофен, водный раствор, разложение, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119324020127 EDN: VRQGPW

ВВЕДЕНИЕ

Повсеместное использование фармацевтических препаратов привело к тому, что они обнаруживаются во всех водных системах — в реках, озерах, морях и подземных водах [1]. Очистка воды от фармацевтических препаратов осложнена тем, что многие из них ингибируют биологическую деградацию, делая невозможным эффективную работу соответствующих очистных сооружений. К таким препаратам относится ибупрофен (ИБ) — (2-[3-(метилпропил)фенил]пропановая кислота). Это соединение относится к нестероидным противовоспалительным лекарственным (НПВЛ), которые являются наиболее потребляемыми препаратами во всем мире [2]. В некоторых странах, такие как Финляндия, Испания и Швеция, ИБ является самым популярным препаратом для обезболивания [3]. Из-за большого спроса на него во всем мире ежегодно синтезируется более 15 кт этого препарата [4]. В силу этого, имеется проблема удаления ИБ из сточных вод перед их сбросом.

Одним из эффективных методов очистки воды от органических соединений является использова-

ние неравновесной плазмы газовых разрядов, горящих либо над раствором, либо прямо в растворе [5, 6]. Использование такой плазмы является перспективным, поскольку ее воздействие обеспечивает высокую степень разложения любых органических веществ при низком потреблении энергии за короткие времена обработки и приводит к незначительному вторичному загрязнению [7]. Такого рода преимущества важны для практического применения и являются причиной того, что многочисленные исследовательские усилия сосредоточены на использовании плазмы, создаваемой различными видами разрядов, в качестве метода очистки воды.

Целью данной работы являлось определение возможностей диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в кислороде для разложения ИБ в его водных растворах. Для этого были измерены степени разложения, энергетические затраты и кинетика процесса разложения. Работ по использованию ДБР атмосферного давления в кислороде нам неизвестно. Но имеются исследования по разложению ИБ в ДБР в воздухе и в других типах разрядов. Результаты этих

работ и их сравнение с нашими данными будут рассмотрены при обсуждении результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили водные растворы ибупрофена (чистота по данным хромато-масс анализа 99.5%, Shimadzu GCMS-QP 2010) с концентрацией в диапазоне 8.7–42.8 мг/л (0.042–0.21 ммоль/л). Водные растворы ИБ обрабатывались на установке ДБР с реактором коаксиального типа, схема которого детально приведена в [8]. Реактора представлял собой пирексовую трубку внутренним диаметром 22 мм, служившую диэлектрическим барьером. Внешний электрод длиной 12 см располагался на поверхности трубки. Внутренний электрод из алюминиевого сплава диаметром 8 мм был покрыт гидрофильной стеклотканью толщиной около 1 мм. Раствор стекал по стеклоткани в пленочном режиме. Объемная скорость потока раствора, поступающего в реактор, варьировалась в пределах 0.02–0.4 мл/с. В противоток раствору подавался технический кислород (99.8%) с расходом 3 см³/с при нормальных условиях. Время пребывания (контакта) раствора в зоне разряда (τ_R), определяли по соотношению:

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

где D — диаметр покрытия из стекловолокна, h — толщина пленки раствора, $L = 12$ см — длина зоны разряда, Q — расход раствора. Толщина пленки жидкости рассчитывалась по уравнению, справедливому для ламинарного течения [9]:

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

где ν — кинематическая вязкость, g — ускорение свободного падения.

Разряд возбуждался путем подачи высокого напряжения промышленной частоты (50 Гц). Напряжение измерялось с использованием высоковольтного зонда, а ток разряда определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), последовательно включенном в цепь заземления. Оба сигнала одновременно записывались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Тайвань). Среднеквадратичное напряжение изменялось в диапазоне от 10 до 29 кВ. При этом среднеквадратичное значение разрядного тока составляло 0.7–2.0 мА. Мощность, вводимая в разряд, определялась путем интегрирования произведения волновых форм тока и напряжения за период.

Концентрация ИБ определялась спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-56, Россия) по поглощению на длине волны 222 нм (максимум полосы поглощения [10]). Общее количество карбоксильных групп (карбоновых кислот) находили по поглощению на длине волны 500 нм соединения, образующегося при реакции карбоксильной группы с м-ванадатом аммония [11]. Калибровка проводилась по раствору уксусной кислоты. Суммарную концентрацию альдегидов измеряли люминесцентным методом (спектрофлуориметр Флюорат-02, Россия). Флуоресцентное вещество образовалось как продукт взаимодействия альдегида и 1,3-циклоксандиона в присутствии ионов аммония [12]. Для калибровки использовали растворы формальдегида.

Эксперимент заключался в получении зависимости концентрации того или иного вещества на выходе из реактора как функции времени контакта τ_R при заданной мощности разряда и известной концентрации на входе в реактор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений показали, что кинетика разложения ИБ хорошо описывается уравнением псевдо-первого кинетического порядка по концентрации ИБ (коэффициент детерминации $R^2 > 0.96$, рис. 1, 2)

$$n = n_m \cdot \exp(-K_D \cdot \tau_R), \quad (1)$$

где K_D — эффективная константа скорости разложения; n , n_m — концентрации ИБ на выходе и входе в реактор соответственно.

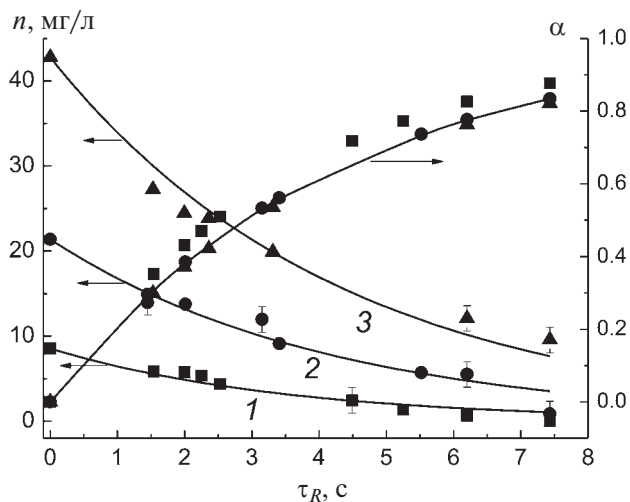


Рис. 1. Зависимость концентрации ИБ на выходе из реактора и степени разложения от времени контакта при вложенной мощности 11.6 Вт и разных концентрациях на входе в реактор. Точки — эксперимент. Линии — расчет по уравнению (1).

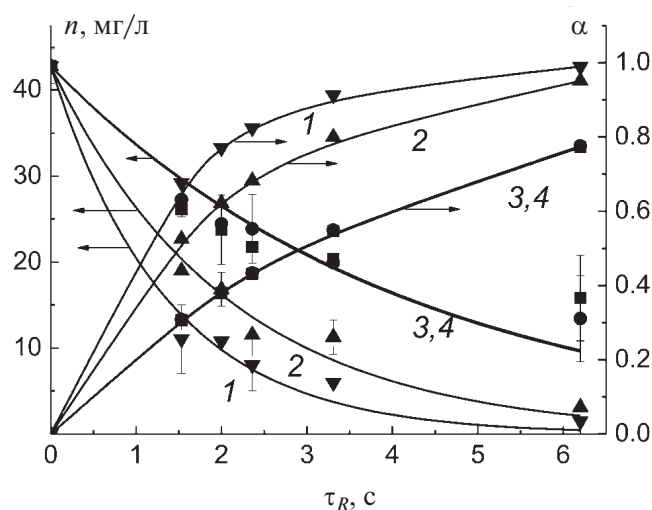


Рис. 2. Зависимость концентрации ИБ на выходе из реактора и степени разложения от времени контакта при разных вложенных мощностях. 1–4 — вложенные мощности 57.4, 32.3, 11.6 и 7 Вт соответственно. Точки — эксперимент. Линии — расчет по уравнению (1).

Отметим, что уравнение (1) справедливо, как показано в [13], для реактора идеального вытеснения, в котором происходит необратимое разложение вещества. На этих же рисунках приведены степени разложения α , рассчитанные как:

$$\alpha(\tau_R) = \frac{n_{in} - n(\tau_R)}{n_{in}}. \quad (2)$$

Найденные по данным рис. 1, 2 характеристики процесса разложения (константы скоростей, степени разложения, скорости разложения и энергетические характеристики) приведены в табл. 1. Поскольку кинетические зависимости не линейные, то скорости разложения приведены для времени контакта, стремящемся к нулю, а энергетические эффективности φ рассчитывали для степени разложения

$\alpha = 0.63$ (т.е. для $\tau_R = K_D^{-1}$), как это предложено в работе [14]. Для этого использовалось выражение:

$$\varphi = \frac{Q \cdot n_{in} \cdot 0.63 \cdot N_{AB} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 100}{P}, \quad (3)$$

где Q — расход раствора в л/с, n_{in} — начальная молярная концентрация, моль/л, N_a — число Авогадро, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл заряд электрона, P — вкладываемая мощность в разряд, Вт.

При постоянной концентрации ИБ рост мощности, вкладываемой в разряд, приводит к росту скоростей разложения, констант скорости и степени разложения при практически неизменных энергетических выходах разложения (табл. 1). При максимальной мощности, используемой в работе, степень разложения достигает почти 100%. Такие зависимости связаны с тем, что рост мощности приводит к почти пропорциональному росту скоростей образования и увеличению концентраций активных частиц в газовой фазе, способных инициировать разложение ИБ (например, O_3 , $\cdot OH$, H_2O_2) [15]. Причиной такого роста является то, что увеличение мощности достигается за счет роста приложенного напряжения (увеличение приведенной напряженности электрического поля E/N) и тока разряда (увеличение концентрации электронов). При фиксированной мощности разряда (потоках активных частиц из плазмы в раствор) эффективная константа скорости не зависит от концентрации. Скорости разложения растут пропорционально концентрации ИБ. Это может быть, когда расходование активных частиц A^* , участвующих в разложении ИБ, не является основным каналом их гибели. Действительно, в этом случае для скорости разложения W можно записать:

$$W = \frac{J \cdot K}{\sum \omega_i + K \cdot [ИБ]} \cdot [ИБ], \quad (4)$$

Таблица 1. Параметры процесса разложения ибупрофена

Концентрация на входе в реактор, мг/л / (ммоль/л)	Мощность, Вт	Константа скорости, s^{-1}	Скорость, $mg \cdot l^{-1} \cdot c^{-1}$	Энергетическая эффективность, молекул/100 эВ	Степень разложения при $\tau_R = 7$ с
42.8/0.21	11.6	0.23 ± 0.02	9.8 ± 1	$(8 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.8 ± 0.04
21.4/0.103	11.6	0.24 ± 0.02	5.1 ± 0.5	$(4.1 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.04
8.7/0.042	11.6	0.28 ± 0.03	2.4 ± 0.3	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	0.86 ± 0.04
42.8/0.21	7.0	0.24 ± 0.03	10.3 ± 1	$(13.2 \pm 2) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.04
42.8/0.21	11.6	0.24 ± 0.02	10.3 ± 1	$(8.5 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.04
42.8/0.21	32.3	0.49 ± 0.03	21 ± 1	$(9.2 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.97 ± 0.01
42.8/0.21	57.4	0.74 ± 0.05	32 ± 2	$(8.8 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.99 ± 0.01

где J — скорость поступления активных частиц из плазмы, [ИБ] — концентрация ИБ, $\sum \omega_i$ — сумма частот гибели A^* во всех процессах, исключая реакцию с ИБ, K — константа скорости реакции A^* с ИБ.

Из (4) следует, что первый порядок будет наблюдаться в случае, когда $\sum \omega_i \gg K \cdot [\text{ИБ}]$, а эффективная константа скорости будет равна $K_D = (J \cdot K) / \sum \omega_i$. Отметим, что псевдо первый порядок реакции наблюдался во всех известных нам работах, где исследовалась кинетика, независимо от типа разряда и вещества (см., например [16–19]).

Разложения ИБ в водном растворе при действии коронного импульсного разряда в воздухе исследовали в работе [20]. Раствор в буферном объеме 350 мл непрерывно циркулировал по системе с расходом $0.178 \text{ см}^3/\text{с}$. Кинетические зависимости разложения ИБ от времени обработки соответствовали 1-му кинетическому порядку. Но, в отличие от нашего случая, константы скорости зависели от начальной концентрации. Константы уменьшались от 2.4×10^{-3} до $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при росте начальной концентрации от 0.049 (10 мг/л) до 0.29 ммоль/л (60 мг/л) и мощности разряда 3 Вт. Максимальная степень разложения составила ~ 0.85 (при времени обработки ~ 30 мин), а энергетический выход ~ 0.137 молекул на 100 эВ при начальной концентрации 20 мг/л (~ 0.1 ммоль/л). Отметим, что приведенные константы характеризуют реактор в целом, а не зону разряда, поскольку часть времени раствор находился в буферном объеме и не подвергался действию разряда. То есть константы для зоны разряда должны быть выше. По нашим оценкам время контакта с зоной разряда составляло ~ 3 с, а время пребывания раствора в буферном объеме составляло ~ 170 с. Поэтому можно ожидать, что константы скоростей для зоны разряда должны быть примерно в $170/3 \approx 57$ выше, т.е. $\sim (1.4-0.29) \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Эти значения кардинально не отличаются от величин, полученных нами.

В работе [21] разложение ИБ в ДБР в воздухе с циркуляцией раствора (0.125 л/мин) при начальной концентрации 60 мг/л и мощности 65 Вт. За время обработки ~ 16 мин достигалась степень разложения ~ 0.9 , а энергетическая эффективность составляла $\sim 5.7 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

В работе [22] использовали ДБР в смеси $\text{Ag}:\text{O}_2 = (80:20)$ мощностью 200 Вт с циркуляцией раствора с начальной концентрацией 50 мг/л. За 10 мин воздействия разряда достигали почти 100% степени разложения, а энергетическая эффективность составила $\sim 6.0 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

Таким образом, представленные данные показывают, что во всех исследованных разрядах и плаз-

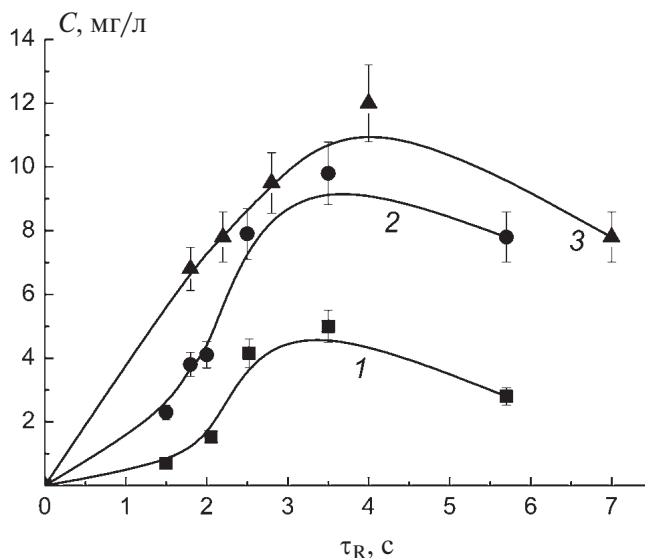


Рис. 3. Концентрация карбоксильных групп как функция времени контакта в пересчете на уксусную кислоту. Мощность 11.6 Вт. 1–3 — концентрации ИБ на входе в реактор 8.7, 21.4 и 42.8 мг/л соответственно.

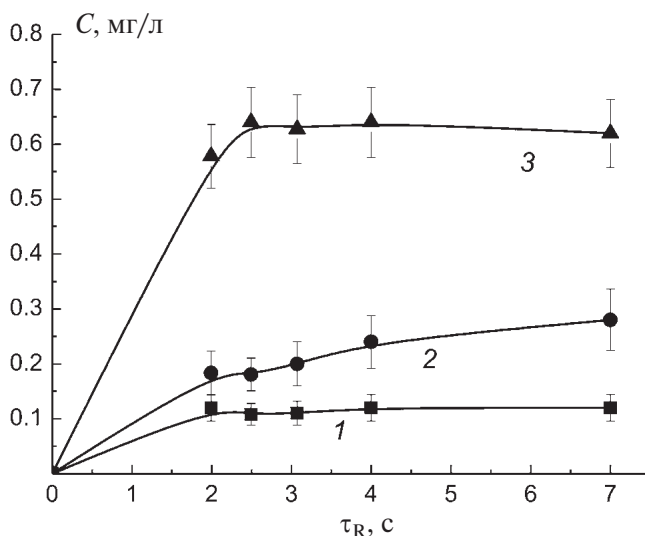


Рис. 4. Концентрация карбонильных групп как функция времени контакта в пересчете на формальдегид. Мощность 11.6 Вт. 1–3 — концентрации ИБ на входе в реактор 8.7, 21.4 и 42.8 мг/л соответственно.

мообразующих газах эффективности разложения ИБ сопоставимы. Можно достичь высокой степени разложения $\sim (90-100)\%$ при энергетической эффективности $\sim 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

Измерения показали, что продуктами разложения ИБ являются химические вещества, имеющие в своем составе карбоксильные (кислотные) группы $-\text{COOH}$ (рис. 3) и альдегидные ($-\text{CHO}$) группы (рис. 4). Вид кинетических кривых для карбоксильных групп (прохождение через максимум)

показывает, что при исследованных временах контакта соответствующие соединения являются промежуточными, а альдегидные соединения являются конечными. К сожалению, мы не знаем какие именно кислоты и альдегиды образуются. Поэтому корректный расчет баланса по массе невозможен. Данные литературы противоречивы и также не проясняют ситуацию. Так, в работе [20] в качестве промежуточных продуктов наблюдали 2-(4-изобутилфенил)-2-гидроксипропионовую и 2-[4-(1-гидрокси-изобутил)фенил] пропионовую кислоты (II) и 2-гидрокси-2-[4-(2-метилпропил)фенил] пероксикислоту. Авторы считают, что далее эти кислоты превращаются в 1-(4-ацетилфенил)-2-метил-1-пропанон, 1-этил-4-(1-гидрокси) изобутилбензол и 2-метил-1-фенилпропан. В работе [21] было идентифицировано девять продуктов деградации: четыре ароматические и пять алифатических карбоновых кислот. Состав ароматических кислот не соответствует составу, найденному в работе [21], в которой алифатических кислот вообще не обнаружено. Все алифатические кислоты, зафиксированные в [21], являются двухосновными. Среди них — янтарная ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$) и гептандиовая ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$) кислоты. Данные о наличии, каких-либо альдегидных соединений не приводятся. По этой причине мы целенаправленно проверили раствор на наличие альдегидов, используя хроматомасс-спектрометрию. Этот анализ показал наличие двух ароматических альдегидов — бензол ацетальдегида ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COH}$) и α -метил-4-(2-метилпропил) бензол ацетальдегида ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COH}$). Было также обнаружено образование ароматического кетона — 4'-(2-метилпропил) ацетофенона ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$). Сравнение строения этих соединений со строением ИБ ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOH}$) показывает, что плазмоокислительной деструкции подвергаются неароматические фрагменты молекулы ИБ.

Таким образом, ДБР в кислороде является эффективным инструментом для разложения ИБ в его водных растворах. Его применение позволяет достичь 100% степени разложения при разумных расходах энергии и времени обработки.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект № FZZW-2023-0010. В исследовании использовались оборудование Центра коллективного пользования науч-

ным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Мин-обнауки России, грант № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Focazio M.J., Kolpin D.W., Barnes K.K., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Barber L.B., Thurman M.E.* // *Sci. Tot. Environ.* 2008. V. 402. № 2–3. P. 201.
2. *Takagi T., Ramachandran C., Bermejo M., Yamashita S., Yu L.X., Amidon G.L.* // *Mol. Pharmaceutics.* 2006. V. 3. № 6. P. 631.
3. *Ternes T.A., Joss A.* Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. IWA Publishing. London, New York. 2006.
4. *Myers R.L.* The 100 Most Important Chemical Compounds — A Reference Guide. Greenwood. 2007. P. 352.
5. *Aggelopoulos C.A.* // *Chem. Ing. J.* 2022. V. 428. P. 131657.
6. *Magureanu M., Bilea F., Bradu C., Hong D.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 417. P. 125481.
7. *Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A.A.* // *J. Water Process Eng.* 2020. V. 38. P. 101664.
8. *Grinevich V.I., Kvitkova E.Y., Plastinina N.A., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V. 31. № 4. P. 573.
9. *Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.* Transport phenomena. New York, Wiley, 1960. 895 p.
10. *Филиппова Н.И.* // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. № 1(18). С. 58.
11. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
12. ГОСТ Р 55227-2012. Вода. Методы определения содержания формальдегида.
13. *Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Ya., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2018. V. 38. № 1. P. 123.
14. *Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. № 1. P. 133.
15. *Bobkova E.S., Khodor Ya.V., Kornilova O.N., Rybkin V.V.* // *High Temp.* 2014. V. 52. №. 4. P. 511.
16. *Lukes P., Locke B.R.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 22. P. 4074.
17. *Tomizawa S., Tezuka M.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007. V. 27. № 4. P. 486.
18. *Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. № 6. С. 3.

19. *Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Tyukanova K.A., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2019. V. 39. № 2. P. 461.
20. *Zeng J., Yang B., Wang X., Li Z., Zhang X., Lei L.* // Chem. Ing. J. 2015. V. 265. P. 282.
21. *Marković M., Jović M., Stanković D., Kovačević V., Roglić G., Gojgić-Cvijović G., Manojlović D.* // Sci. Total Environ. 2015. V. 505. P. 1148.
22. *Aziz K.H.H., Miessner H., Mueller S., Kalass D., Moeller D., Khorshid I., Rashid M.A.M.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 313. P.1033.

УДК 537.525

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ПЛАЗМЕ

© 2024 г. Т. Г. Шикова^{а, *}, И. В. Холодков^а, С. А. Смирнов^а, Б. Л. Горберг^а,
М. О. Макеев^б, П. А. Михалев^б, А. С. Осипков^б

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

^бМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

*E-mail: shikova@isuct.ru

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Исследованы изменения состава поверхностного слоя пленки поливинилиденфторида марки Nevaflon после обработки в газовых разрядах различного типа (тлеющем, барьерном, коронном). Показано влияние типа разряда на кинетику процесса травления и модификации поверхности поливинилиденфторида. Установлено, что обработка полимера в плазме приводит к изменению модифицированного поверхностного слоя поливинилиденфторида.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, плазма воздуха, коронный разряд, барьерный разряд, модифицирование поверхности, краевые углы смачивания, функциональные группы, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S0023119324020137 EDN: VRKYCA

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (PVDF, ПВДФ) — полимер, который сегодня становится все популярнее благодаря высоким пьезоэлектрическим свойствам, прочности и химической стойкости. По популярности использования среди фторполимеров он уступает лишь тефлону. Он активно применяется в различных производственных сферах, например, военной, нефтехимической, приборостроительной и другой промышленности. Пьезоэлектрические свойства PVDF используются в производстве различных датчиков, аудио преобразователей и другого различного электрооборудования и электротехники.

ПВДФ — полиморфный полимер, который кристаллизуется с образованием ряда полиморфных модификаций, главным образом, в неполярной α -форме и полярной β -форме. Его пьезосвойства связаны с возможностью формирования в его кристаллической структуре значительной доли кристаллитов пьезоактивной β -модификации.

Для поляризации пленок ПВДФ и регистрации пьезоэффекта на их поверхность наносятся контактные электроды, формируемые обычно вакуумным напылением металлов. Основными методами поляризации являются термополяризация, которая состоит в приложении к пленке с нанесенными на нее электродами постоянного электрического поля напряженностью $(5-8) \cdot 10^7$ В/м [1, 2]; обработка в коронном разряде [3], обработка в плазме [4]. Воздей-

ствии высокоэнергетичных частиц на пленку ПВДФ приводит не только к появлению электретных состояний, но и изменяет поверхностные свойства полимера (микрорельеф, химический состав, смачиваемость) [5, 6], что в свою очередь будет влиять на формирование электродных слоев на поверхности пьезопленок [7].

Целью данной работы было исследование результатов воздействия различных типов разряда на поверхностные свойства пленок ПВДФ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали пленки ПВДФ Nevaflon толщиной 50 мкм производства АО «Российский Научный Центр “Прикладная химия (ГИПХ)”. Исследование методом ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа показало, что исходная пленка является аморфно-кристаллической и содержит кристаллическую фазу α и β — модификаций.

Обработку образцов проводили в тлеющем, барьерном и коронном разряде. Тлеющий разряд постоянного тока в аргоне и кислороде возбуждали в стеклянном проточном реакторе диаметром 3 см [8]. Пленки полимеров размером 1.5×9.4 см размещали в виде кольца по образующей на внутренней поверхности стеклянного реактора диаметром 3 см в зоне положительного столба разряда. Давление газа составляло 100 Па, линейная скорость потока газа —

30 см/с, ток разряда – 50 и 80 мА, время обработки – 5–10 мин.

Барьерный разряд атмосферного давления возбуждали при частоте 9 кГц и вкладываемой мощности 600 Вт. Зазор между обрабатываемым материалом и электродами составлял 5 мм. Время обработки 40 мин.

Обработку в коронном разряде атмосферного давления проводили в течение 40 мин при подаче на коронирующий электрод –15кВ. Ток разряда составлял 15 мкА [9].

Поверхность полимера исследовали методом Фурье–ИК-спектроскопии НПВО. Использовали спектрофотометр “Avatar-360” (Nicolet, США). Элементом НПВО служил кристалл селенида цинка, угол падения луча 42°, с однократным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло 2 см⁻¹.

Топологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе SOLVER P47-PRO в полуконтактном режиме. Статистическая обработка полученных изображений проводилась в программе Nova (NT-MDT, Россия).

Краевые углы смачивания поверхности образцов дистиллированной водой определяли по фотографиям капель, которые обрабатывали в программе ImageJ. Работу адгезии жидкости рассчитывали по выражению $W_a = \sigma_{жг}(\cos\theta + 1)$, где $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости (воды), равное 72.5 мДж/м²; θ – краевой угол смачивания полимера водой.

Исследование пленок методом рентгенофазового анализа было проведено с использованием дифрактометра ДРОН 3М (Буревестник, Россия). Измерения массы образца проводили на аналитических весах CAUW 120D (CAS, Южная Корея) с точностью 2·10⁻⁵ г. Спектры излучения разряда в интервале длин волн 250–950 нм регистрировали с помощью спектрометра AvaSpec-2048FT-2 (Avantes, Нидерланды).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Различные виды разряда, используемые для обработки пленок ПВДФ, характеризуются разной мощностью, иным качественным и количественным составом активных частиц, воздействующих на образец, разной энергией этих частиц. Например, в тлеющем разряде постоянного тока при пониженном давлении такими активными частицами являются атомы и молекулы в возбужденном состоянии, положительно заряженные ионы, кванты УФ излучения [10]. В разрядах атмосферного давления (барьерном и коронном) набор активных частиц прин-

ципально не отличается от разряда пониженного давления, но более высокие мощности, вкладываемые в разряд, и более высокое давление газа обеспечивают значительно большие концентрации этих частиц в зоне разряда. Эти же факторы обуславливают и значительно более высокую температуру газа, что не позволяет располагать образец полимера в зоне разряда. Для предотвращения термодеструкции полимера пленки удаляли от зоны плазмы на расстояние ~2 см. В результате гибели активных частиц при диффузии к образцу (особенно короткоживущих) их потоки на поверхность полимера могут быть значительно ниже, чем в плазме пониженного давления. Все это позволяет ожидать разных результатов воздействия разрядов на поверхностные свойства пленок ПВДФ.

Плазмохимическая обработка приводит к изменению состава и структуры поверхностного слоя. Анализ образцов методом ИК спектроскопии НПВО показал, что наиболее значительные изменения в спектрах наблюдаются в области 1780–1550 см⁻¹ (рис. 1). Рост поглощения в этой области спектра может быть связан с образованием связей С=О в различном окружении, двойных связей С=C. В зависимости от способа обработки пленок изменения в спектрах наблюдаются в разных участках выделенного диапазона, что позволяет предположить, что вид функциональных групп, образующихся при действии разных типов разряда, различен.

Воздействие активных частиц плазмы может приводить к деструкции полимеров. Гравиметрические измерения показали, что при обработке в барьерном и коронном разряде масса образцов практически не изменяется, то есть разрушения (травления) поверхностного слоя не происходит. При использовании разряда пониженного давления скорости травления полимеров в плазме кислорода значительно выше, чем в плазме аргона (табл. 1). С ростом тока разряда скорости убыли массы образцов увеличиваются.

Экспериментальные значения скоростей травления, полученные для плазмы кислорода при разных температурах образца, не описываются единой аррениусовой зависимостью во всем интервале тем-

Таблица 1. Скорости убыли массы пленки ПВДФ при обработке в плазме

№	Условия обработки	Скорость убыли массы, г·см ⁻² ·с ⁻¹
	Плазма O ₂ , 100 Па, 50 мА, 310 К	2.56·10 ⁻⁷
	Плазма Ar, 100 Па, 50 мА, 306 К	4.02·10 ⁻⁸
	Плазма O ₂ , 100 Па, 80 мА, 315 К	5.80·10 ⁻⁷
	Плазма Ar, 100 Па, 80 мА, 309 К	2.95·10 ⁻⁷

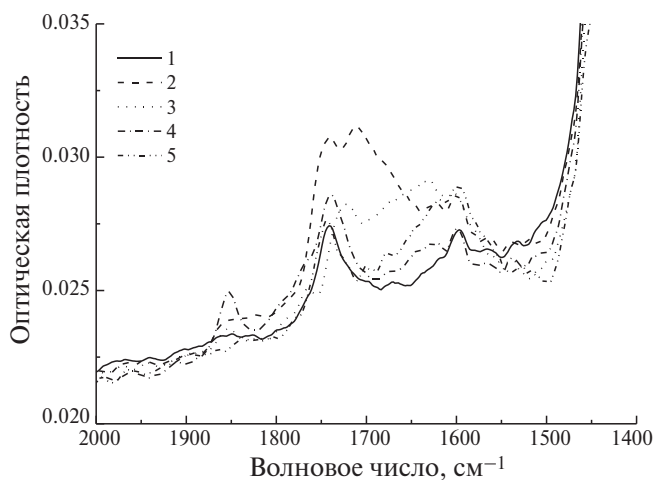


Рис. 1. ИК спектры НПВО пленки ПВДФ после различных видов обработки. Исходный образец 1, тлеющий разряд в аргоне 2, барьерный разряд 3, тлеющий разряд в кислороде 4, коронный разряд 5.

ператур (рис. 2). Можно выделить два участка температур: 313–329 К и 330–382 К, в пределах которых экспериментальные точки можно описать линейной зависимостью в аррениусовых координатах с разной эффективной энергией активации процесса плазмоокислительной деструкции полимера. Для первого участка это значение составляет ~ 2.7 кДж/моль, для второго ~ 11.2 кДж/моль, что значительно ниже величин, полученных для других полимеров при их обработке в плазме кислорода в аналогичном реакторе при сопоставимых параметрах разряда и в близком температурном интервале: ПЭ – 16, ПП – 21, ПЭТФ 16, ПИ – 22 кДж/моль [11]. Наличие двух участков на температурной зависимости скорости травления пленки ПВДФ может быть связано с структурными перестройками в полимере, приводящими к изменению сегментальной подвижности макроцепей. Отметим, что второй температурный интервал (57–110°C) соответствует температурам, при которых проводится поляризация пленок ПВДФ в сильных электрических полях.

С другой стороны, процесс плазмоокислительной деструкции является многостадийным и многоканальным. Изменение температуры образца приводит не только к увеличению доли реагирующих частиц, способных преодолеть потенциальный барьер, но меняет соотношение каналов, по которым может протекать реакция. Каждому возможному процессу (каналу) отвечает своя энергия активации, поэтому, в целом, температурные зависимости скоростей могут и не описываться единым уравнением Аррениуса.

Травление пленки приводит к росту шероховатости поверхности. При обработке в плазме кислорода происходит преимущественное удаление амор-

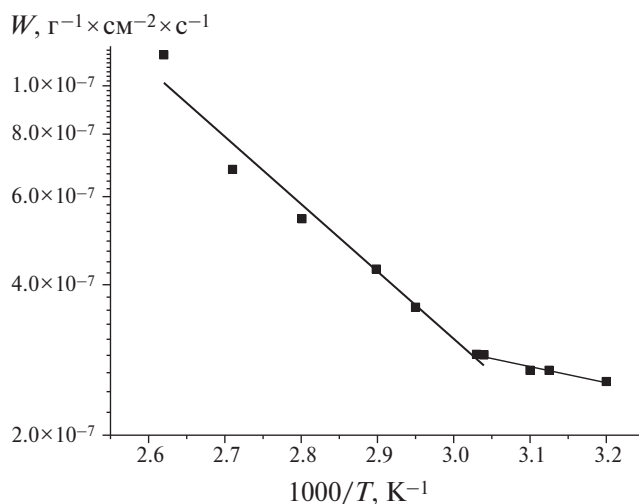


Рис. 2. Скорости убыли массы пленки ПВДФ при обработке в плазме кислорода. Давление газа 100 Па, ток разряда 50 мА.

фной фазы полимера, в результате на изображении поверхности в фазовом контрасте проявляется зернистая структура, характерная для кристаллической фазы (рис. 3). Шероховатость поверхности после обработки в плазме кислорода, выше, чем в аргоне.

Деструкция ПВДФ под действием активных частиц плазмы сопровождается разрывом связей С–С, С–Н, С–F. В результате происходит дефторизация и дегидрирование поверхности полимера. По данным ЭСХА отношение F/C по сравнению с исходным образцом уменьшается [12–14].

В результате разрыва связей в газовой фазе могут образовываться углерод-, фтор-, водородсодержащие летучие продукты, а при обработке в окислительной атмосфере – и кислородсодержащие газообразные продукты. Исследование спектров излучения разряда в потоке кислорода показало, что при травлении пленки ПВДФ интенсивность полосы $O_2(b^1\Sigma_g^+, v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v = 0)$ и линий атомарного кислорода уменьшается, а интенсивности излучения линий водорода ($3d^2D, 4d^2D, 5d^2D \rightarrow 2p^2P^0$) возрастает в 5 раз. В спектрах появляются полосы излучения молекул CO($B^1S \rightarrow A^1\Pi$) системы Ангстрема в диапазоне длин волн 412–662 нм (рис. 4). Таким образом, основными газообразными продуктами деструкции пленки ПВДФ в плазме кислорода являются водород и молекулы CO.

При обработке полимера в плазме аргона интенсивность линий атомарного водорода в 3 раза выше, чем в кислороде. В спектре наблюдаются также полосы излучения молекул CF_2 . Интенсивность излучения линий аргона изменяется незначительно.

В обоих случаях в спектрах излучения не обнаружено линий фтора (685.6 и 703.7 нм), что может

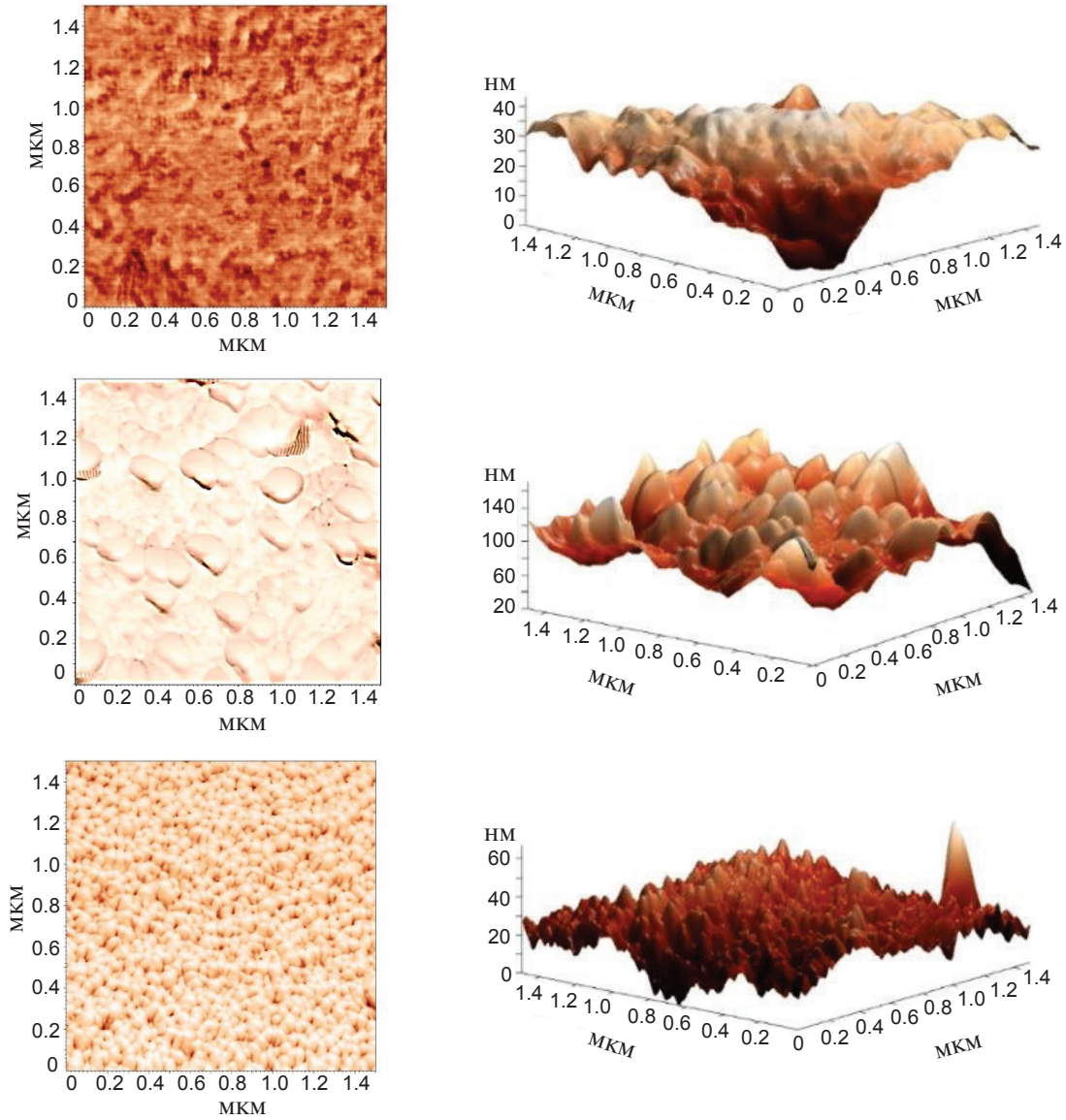
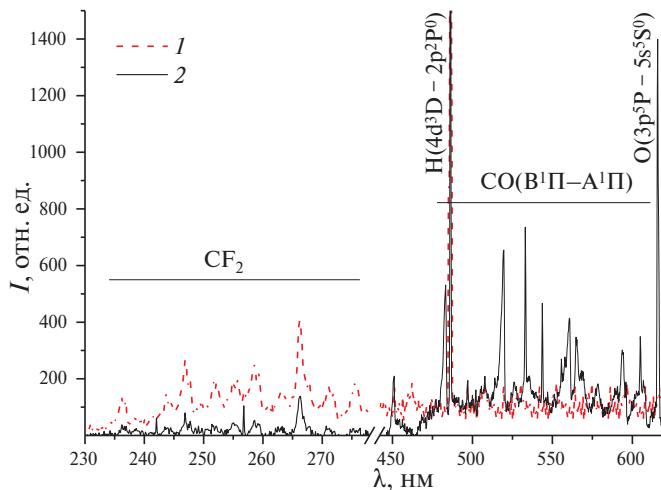


Рис. 3. АСМ изображения пленок ПВДФ: изображения в фазовом контрасте и 3D изображения. (а) исходный образец; (б) образец после обработки в плазме кислорода; (в) образец после обработки в плазме аргона. Условия обработки: давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 5 мин.



быть связано как с высокой прочностью связи С–F (450 кДж/моль по сравнению с С–Н 400 кДж/моль), так и с высоким потенциалом возбуждения атомов фтора (14.75 эВ) что не позволяет зарегистрировать излучение возбужденных атомов фтора.

Рост шероховатости поверхности, появление полярных функциональных групп приводит к улучшению смачиваемости и адгезионных свойств полимера (табл. 2).

Рис. 4. Спектр излучения плазмы аргона 1 и кислорода 2 взаимодействующей с пленкой ПВДФ. Давление 100 Па, ток разряда 80 мА.

Таблица 2. Краевой угол смачивания и работа адгезии пленок ПВДФ после различных видов обработки

Условия обработки полимера	Краевой угол смачивания, град	Работа адгезии, мДж·м ⁻²
Исходный (не обработанный)	88 ± 1	75
Коронный разряд	75 ± 2	91
Барьерный разряд	49 ± 3	120
Тлеющий разряд, аргон	58 ± 1	111
Тлеющий разряд, кислород	51 ± 1	118

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассматриваемые виды обработки можно расположить в следующем ряду по убыванию степени воздействия на поверхностные свойства пленки ПВДФ: тлеющий разряд пониженного давления в кислороде, тлеющий разряд пониженного давления в аргоне, барьерный разряд, коронный разряд. Такая последовательность может быть обусловлена уменьшением набора и потоков активных частиц разряда, реагирующих с полимером. Несмотря на то, что при горении барьерного и, особенно, коронного разрядов в воздухе образуется большое количество озона, это не приводит к заметному окислению образца.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (шифр научной темы FSN-2022-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holmes-Siedle A.G., Wilson P.D., Verral A.P.* PVDF: An electronically-active polymer for industry // *Mater. and Design*. 1984. V. 4. P. 910–918.
2. *Дмитриев И.Ю., Курьиндин И.С., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К.* Структура и пьезоэлектрические свойства микропористых пленок поливинилиденфторида // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 5. С. 1013–1018.
3. *Das-Gupta D.K., Doughty K.* Piezo- and pyroelectric behaviour of corona-charged polyvinylidene fluoride // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1978. V. 11. P. 2415–2423.
4. *McKinney J.E., Davis G.T., Broadhurst M.G.* Plasma poling of poly(vinylidene fluoride): Piezo- and pyroelectric response // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 1676–1681.
5. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under RF Ar plasma // *Polymer Degradation and Stability*. 1998. V. 61. P. 65–72.
6. *Kaynak A., Mehmood T., Dai X.J., Magniez K., Kouzani A.* Study of Radio Frequency Plasma Treatment of PVDF Film Using Ar, O₂ and (Ar + O₂) Gases for Improved Polypyrrole Adhesion // *Materials*. 2013. N 6. P. 3482–3493.
7. *Solodilov V., Kochervinskii V., Osipkov A., Makeev M., Maltsev A., Yurkov G., Lokshin B., Bedin S., Shapetina M., Tretyakov I. et al.* // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1483. <https://doi.org/10.3390/polym15061483>
8. *Kadnikov D.V., Ovtyn A.A., Shibaev S.A., Smirnov S.A.* Feedback in Non-Equilibrium Oxidative Plasma Reacting with the Polyethylene // *Plasma Physics and Technology*. 2017. V. 4. № 1. P. 104–107. <https://doi.org/10.14311/ppt.2017.1.104>
9. *Тобакарев В.Г., Гриневич В.И., Максимов А.И., Рыбкин В.В.* Исследование плазменной модификации поверхностей полимерных материалов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1979. Т. 22. № 2. С. 184–187.
10. *Shikova T.G., Ovtyn A.A., Smirnov S.A.* Kinetic Features of Modification of Polycarbonate in Oxygen Plasma // *High Energy Chemistry*. 2019. V. 53. С. 326–330. <https://doi.org/10.1134/S0018143919030135>
11. *Titov V.A., Shikova T.G., Kuvaldina E.V., Rybkin V.V.* Kinetic Features of the Formation of Gaseous Products upon Oxygen-Plasma Surface Treatment of Polyethylene, Polypropylene, Poly(ethylene terephthalate), and Polyimide Films // *High Energy Chemistry*. 2002. V. 36. С. 354–357. <https://doi.org/10.1023/A:1020206902987>
12. *Park Y.W., Inagaki N.* Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H₂, and O₂ plasmas // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 1569–1575. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00872-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00872-8)
13. *Correia D.M., Ribeiro C., Sencadas V., Botelho G., Carabineiro S.A.C., J.L. Gomes Ribelles, Lanceros-Méndez S.* Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly(vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability // *Progress in Organic Coatings*. 2015. V. 85. P. 151–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.03.019>
14. *Vandencastele N., Merche D., Reniers F.* XPS and contact angle study of N₂ and O₂ plasma-modified PTFE, PVDF and PVF surfaces // *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 526–530. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.2255>

УДК 533.9.02

ДИНАМИКА ФИЛАМЕНТАЦИИ СВЧ-РАЗРЯДА В АЗОТЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2024 г. А. А. Сайфутдинова^{а, *}, А. Р. Мардеев^а, А. А. Галиев^а,
Н. П. Германов^а, А. И. Сайфутдинов^{а, **}

^аКНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, ул. Карла Маркса, 10, Казань, 420111 Россия

*E-mail: aliya_2007@list.ru,

**E-mail: as.uav@bk.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

В работе в рамках численных расчетов представлена динамика филаментации импульсного СВЧ-разряда в азоте, генерируемого в пучности стоячей электромагнитной волны при давлении 100 Торр. Представлены результаты динамики основных параметров плазмы: концентрации заряженных и возбужденных частиц, температуры газа, колебательной температуры азота.

Ключевые слова: СВЧ-разряд, плазмохимия, азот, филаментация разряда

DOI: 10.31857/S0023119324020146 EDN: VRJVP

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная газоразрядная плазма, генерируемая микроволновым излучением в атомарных и молекулярных газах при различных давлениях, является актуальной для многих приложений. Микроволновые разряды используются в качестве источника активных частиц в плазмохимическом синтезе [1–5], в стерилизации и плазменной биомедицине [6–9], в решении ряда экологических проблем [10], в задачах аналитической химии [11, 12]. Одним из актуальных направлений экспериментальных исследований является использование безэлектродных микроволновых разрядов в ракетных двигателях [13], плазменных двигателях [14] и аэродинамических приложениях [15–20].

Несмотря на постоянный интерес исследователей и значительный прогресс в исследовании микроволновых разрядов остается много открытых проблем, одной из которых является самосогласованное описание динамики перехода из диффузного в филаментированную форму СВЧ-разряда. В зависимости от этих режимов разрядов наблюдается различное поведение разряда со сверхвысокочастотной электромагнитной волной.

На сегодняшний день моделирование СВЧ-разряда основано, как правило, на гидродинамическом описании плазмы. При этом используется два варианта его реализации. Первый вариант основан на учете подробной кинетики элементарных процессов [21–24]. В этом случае модели формулируются в одномерной постановке. Учитывается уравнение

Гельмгольца, описывающее плоскую электромагнитную (ЭМ) волну, и система гидродинамических уравнений для каждой компоненты газоразрядной плазмы. Такого подхода достаточно для изучения газового разряда в относительно узкой области за короткий промежуток времени [21–24].

В случае, когда необходимо воспроизвести плазменные структуры рассматриваются двумерные и трехмерные модели, основанные на системе уравнений Максвелла или уравнении Гельмгольца, уравнении амбиполярной диффузии, а также уравнении баланса энергии для тяжелой компоненты плазмы и системе уравнений Навье–Стокса [25–30]. Такой подход позволяет воспроизвести динамику филаментов, полученных в экспериментах. Однако состав плазмы и основные каналы нагрева газа в области формирования разряда не удается исследовать.

Очевидно, что при конструировании плазмохимических реакторов, плазмодинамических актуаторов и других плазменных приборов и устройств необходимо учитывать детальную кинетику элементарных процессов в плазме, двумерный (или трехмерный) характер формирования плазмоида, а также теплофизические и газодинамические процессы в области образования разряда.

Представленная работа является развитием предыдущих работ [30–32] в этом направлении и посвящена исследованию динамики перехода из диффузной формы в филаментированную форму СВЧ-разряда в азоте при высоком давлении.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В общем случае для описания СВЧ-разряда необходимо решать уравнения Максвелла. Поскольку СВЧ-электромагнитное поле колеблется быстрее, чем изменяются диэлектрические свойства плазмы, можно воспользоваться упрощающим предположением. Электрическое поле, изменяющееся во времени, может быть записано в виде $\mathbf{E}(\mathbf{r})\exp(i\omega t)$, где \mathbf{r} – пространственная координата, и тогда уравнения Максвелла сводятся к одному комплексному уравнению для электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{E}$ волны (уравнение типа Гельмгольца)

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times \mathbf{E}) - (\omega^2 \varepsilon_r - i\omega\sigma)\mathbf{E} = 0. \quad (1)$$

где

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e (v_{el} + i\omega)}. \quad (2)$$

Здесь σ – электропроводность плазмы, v_{el} – частота упругих столкновений электронов с нейтральными частицами; $f = \omega/(2\pi)$ – микроволновая частота; μ_r – магнитная проницаемость среды; ε_r – диэлектрическая проницаемость среды; $\omega_{pe} = (e^2 n_e / \varepsilon_0 m_e)^{1/2}$ – плазменная частота.

Для рассматриваемой расчетной области, в которой формируется разряд относительная диэлектрическая проницаемость равна единице, а плотность тока плазмы может быть выражена следующим образом:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \quad (3)$$

Решение уравнения (3) с соответствующими граничными условиями позволяет рассчитать мощность, передаваемую от электромагнитного поля электронам:

$$Q_{rh} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*). \quad (4)$$

В уравнении (3), Re обозначает действительную часть соответствующего выражения, а \mathbf{E}^* является комплексно-сопряженной величиной \mathbf{E} .

Для определения пространственно-временных характеристик СВЧ-разряда запишем расширенную гидродинамическую модель. Модель включает k уравнений химической кинетики для концентраций n_k всех сортов частиц (нейтральных, возбужденных частиц, электронов и ионов), уравнение для плотности энергии электронов n_e , уравнение Пуассона для самосогласованного электрического поля \mathbf{E}_s в плазме, который, в свою очередь, связан с электрическим потенциалом φ :

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_k + (\mathbf{u} \cdot \nabla) n_k = S_k, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{Q}_e + (\mathbf{u} \cdot \nabla) n_e = \\ = -e\mathbf{E}_s \cdot \mathbf{\Gamma}_e + Q_{rh} - Q_{el} - Q_{in} - Q_{eV}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Delta\varphi = -\frac{q_e}{\varepsilon_0} \left(\sum_{k=1}^N z_k n_k - n_e \right), \quad \mathbf{E}_s = -\nabla\varphi. \quad (7)$$

Первое и второе слагаемые в правой части уравнения (6) соответствуют Джоулеву нагреву в самосогласованном электрическом поле в плазме $-e\mathbf{E}_s \cdot \mathbf{\Gamma}_e$ и Джоулеву нагреву во внешнем СВЧ-электромагнитном поле, который по сути представляет собой мощность передаваемую от СВЧ-волны электронам Q_{rh} . Остальные переменные подробно описаны в работе [31].

Для описания газодинамических эффектов и нагрева газа модель дополняется уравнениями Навье–Стокса, уравнением баланса энергии для тяжелых частиц плазмы и уравнением релаксации колебательной энергии молекул азота:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h_h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h_h \mathbf{u}) - \nabla \cdot \left(\Lambda \nabla T + \sum_k h_k \mathbf{\Gamma}_k \right) - \\ - \frac{\partial p}{\partial t} - \hat{\tau} : \nabla \mathbf{u} = Q_{el} + Q_{electronic} + Q_{rec} + Q_{VT}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{\partial E_v}{\partial t} + \nabla \cdot (E_v \mathbf{u}) = Q_{eV} - Q_{VT}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + (\rho \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \hat{\tau}, \quad (11)$$

$$\hat{\tau} = \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{I}}.$$

Здесь ρ и p – плотность и давление газа соответственно, \mathbf{u} – скорость газа, E_v – удельная энергия колебаний, μ – коэффициент вязкости, Λ – коэффициент поступательной теплопроводности. Удельная энтальпия h_h поступательных и вращательных степеней свободы тяжелых частиц связана с энтальпиями частиц $h_h = \sum_k Y_k h_k$, где Y_k – массовая доля k -й частицы, $h_k = \int C_{p,k}^* dT$, где $C_{p,k}^* = C_{p,k} - (dE_v/dT)$ – удельная теплоемкость при постоянном давлении для k -й частицы без учета вклада колебательных степеней свободы. Слагаемое $\sum_k h_k \mathbf{\Gamma}_k$ в уравнении (8) соответствует потоку энтальпии, обусловленному диффузией. Энергообразование связано с рекомбинационными реакциями $Q_{rec} = \sum_{rec} \varepsilon_{rec} R_{rec}$, скорость и коэффициент которых зависят от молекулярного иона; $Q_{electronic} = \sum_i \varepsilon_i R_i$ – доля энергии, которая передается нагрев нейтральных частиц в результате диссоциации N_2 электронным ударом и тушения

электронно-возбужденных молекул азота [31]. Последние слагаемые в уравнениях (8) и (9) описывают VT-релаксацию (колебательно-поступательную) и рассчитываются с использованием подхода Ландау–Теллера, $Q_{VT} = (E_v - E_{v0})/\tau_{VT}$, где E_{v0} – локальная равновесная колебательная энергия, τ_{VT} – время VT-релаксации при столкновениях колебательно возбужденных молекул $N_2(v)$ с молекулами и атомами. Полный набор элементарных процессов в азоте включал реакции с участием следующих сортов частиц: N_2 , N , $N_2(A)$, $N_2(B)$, $N_2(C)$, $N_2(a1)$, $N(d)$, $N(p)$, N^+ , N_2^+ , N_4^+ . Более подробно, набор представлен в работе [31].

ГЕОМЕТРИЯ РАСЧЕТНОЙ ОБЛАСТИ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

На практике представляет интерес исследование деталей формирования и динамики одиночного микроволнового плазмоида, его вытягивание вдоль электрического поля в плазменных приборах и устройствах. В связи с этим рассмотрим модельную задачу. Для этого сформулированные уравнения (1)–(11) для описания микроволнового разряда будем решать для геометрии, представленной на рис. 1.

Размер области моделирования составляет $0.4\lambda \times 2\lambda$. Чтобы в расчетной области сформировался один плазмоид, мы рассмотрим две падающие идентичные линейно поляризованные волны с обеих сторон двумерной прямоугольной области моделирования в противоположных направлениях для формирования стоячей волны. Другими словами, на верхней и нижней горизонтальной границах расчетной области ставились следующие граничные условия

$$\mathbf{n} \times \tilde{\mathbf{E}}|_{y,z=0} = \mathbf{n} \times \tilde{\mathbf{E}}|_{y,z=2\lambda} = \mathbf{n} \times \tilde{\mathbf{E}}_0, \quad (12)$$

При этом предполагается, что волна распространяется через открытые вертикальные границы рас-

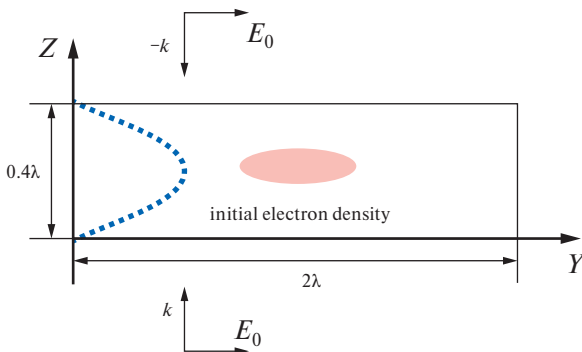


Рис. 1. Двумерная расчетная область, для описания динамики плазмоида в пучности стоячей электромагнитной волны.

четной области без отражения, поэтому там было наложено условие рассеяния второго порядка

$$\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{E}) - ik\mathbf{n} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{n}) - \frac{1}{2ik} \nabla \times (\mathbf{nn} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{n})) = 0. \quad (13)$$

В этой конфигурации расчетной области и падающих волн в стоячей волне есть только одна пучность. В работе предполагалось, что с обеих длинных сторон расчетной области падают электромагнитные волны с амплитудой $\mathbf{E}_0 = 1.7$ кВ/см и частотой 9.6 ГГц, то есть максимальное среднеквадратичное значение поля стоячей волны составляет 5.4 кВ/см, что превышает значение критического поля при данных условиях в азоте.

Остальные граничные условия записывались в следующем виде

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \Gamma_e|_{y,z=0} &= \mathbf{n} \cdot \Gamma_e|_{y,z=0.4\lambda} = \mathbf{n} \cdot \Gamma_e|_{y=0,z} = \\ &= \mathbf{n} \cdot \Gamma_e|_{y=0,z} = \mathbf{n} \cdot \Gamma_e|_{y=2\lambda,z} = v_{eth} n_e / 4, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \Gamma_k|_{y,z=0} &= \mathbf{n} \cdot \Gamma_k|_{y,z=0.4\lambda} = \mathbf{n} \cdot \Gamma_k|_{y=0,z} = \\ &= \mathbf{n} \cdot \Gamma_k|_{y=0,z} = \mathbf{n} \cdot \Gamma_k|_{y=2\lambda,z} = v_{kth} n_k / 4, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q}_e|_{y,z=0} &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q}_e|_{y,z=0.4\lambda} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q}_e|_{y=0,z} = \\ &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q}_e|_{y=0,z} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q}_e|_{y=2\lambda,z} = v_{eth} n_e / 4, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\phi|_{y,z=0} = \phi|_{y,z=0.4\lambda} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{D}|_{y=0,z} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{D}|_{y=2\lambda,z} = 0, \quad (17)$$

$$T|_{y,z=0} = T|_{y,z=0.4\lambda} = T|_{y=0,z} = T|_{y=2\lambda,z} = T_0, \quad (18)$$

$$T_v|_{y,z=0} = T_v|_{y,z=0.4\lambda} = T_v|_{y=0,z} = T_v|_{y=2\lambda,z} = T_0, \quad (19)$$

$$\mathbf{u}|_{y,z=0} = \mathbf{u}|_{y,z=0.4\lambda} = 0,$$

$$\left(\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - p \mathbf{I} \right) \mathbf{n} \Big|_{y=0,z} = 0, \quad (20)$$

$$\left(\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - p \mathbf{I} \right) \mathbf{n} \Big|_{y=2\lambda,z} = 0.$$

Здесь $v_{eth} = \sqrt{8k_B T_e / \pi m_e}$ и $v_{kth} = \sqrt{8k_B T_k / \pi M_k}$ – средние тепловые скорости электронов и атомов азота соответственно (T в эВ). В качестве начальных условий предполагалось, однородное распределение концентрации электронов, ионов и возбужденных частиц со значением, равным 10^5 м^{-3} . Начальные плотности положительных ионов устанавливаются в соответствии с балансом заряда и процессами преобразования заряженных частиц в активной фазе и фазе послесвечения:

$$\begin{aligned} [N_2^+] &= 0.99 n_e, \quad [N_3^+] = (1/3)[N_2^+], \\ [N_4^+] &= (1/3)[N_2^+], \quad [N^+] = (1/3)[N_2^+]. \end{aligned} \quad (21)$$

Начальные значения электронной, колебательной и газовой температур устанавливались равными 293 К.

Следует подчеркнуть, что уравнение (1) решается в частотном диапазоне, а уравнения (5)–(11) решались во временном представлении. При этом параметры, входящие в уравнения (5)–(11), предполагаются усредненными за один период СВЧ-поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Численные расчеты были проводились в коммерческом лицензионном пакете Comsol Multiphysics в базовом модуле методом конечных элементов. Дискретизация расчетной области проводилась с помощью треугольной сетки. Для наилучшего разрешения градиентов концентрации заряженных и возбужденных частиц размеры ячейки выбирались не более $\lambda/100$.

Перейдем к результатам численных расчетов. Так, на рис. 2, 3 представлены распределения концентрации электронов, среднеквадратичного значения напряженности электрического поля, а также температуры газа и колебательной температуры азота в расчетной области в различные моменты времени при давлении азота 100 Торр и частоте СВЧ поля 9.6 ГГц.

Видно, что максимум напряженности электрического поля наблюдается в центральной области и составляет 5.4 кВ/см. К моменту времени $t = 2$ мкс концентрация электронов достигает значения 10^{20} м^{-3} . При этом значении плазмоид начинает искажать внешнее электрическое поле.

К моменту времени $t = 3\text{--}5$ мкс плазмоид вытягивается до длины, равной ~ 2 см. Наблюдается диффузная форма разряда. Температура азота при этом увеличивается до 588 К. Колебательная температура азота увеличивается до 1345 К. С момента времени 5 мкс и далее концентрация электронов начинает стягиваться к центру плазмоида и к моменту времени 7 мкс СВЧ-разряд из диффузной формы переходит в контрагированную. Максимальное значение концентрации электронов достигает значения $4.5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ в момент времени $t = 10$ мкс. В этом режиме внешнее электрическое поле уже не проникает в СВЧ-плазмоид. При этом в контрагированном режиме наблюдается интенсивный нагрев газа в области разряда. К моменту времени $t = 15$ мкс наблюдается некоторое снижение концентрации электронов до значения $2.6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Температура газа увеличивается до 2160 К, а колебательная температура азота до 3070 К.

На рис. 4 представлены пространственные распределения различных сортов ионов в момент времени $t = 15$ мкс. Видно, что доминирующим сортом ионов является атомарный ион N^+ . Максимальные значения концентраций ионов N_2^+ , N_3^+ и N_4^+ наблюдаются на концах плазмоида, вытянутого вдоль колеблющегося вектора напряженности электрического поля.

На рис. 5 представлены пространственные распределения концентраций различных сортов возбужденных частиц.

Видно, что в контрагированном режиме концентрации возбужденных частиц $\text{N}_2(\text{A})$, $\text{N}_2(\text{a1})$, $\text{N}(\text{d})$, $\text{N}(\text{p})$ принимают близкие значения. При этом максимумы $\text{N}_2(\text{A})$ и $\text{N}_2(\text{a1})$ наблюдаются на полюсах плазмоида, а максимумы $\text{N}(\text{d})$ и $\text{N}(\text{p})$ наблюдаются на периферии плазмоида.

На рис. 6 представлена динамика изменения концентраций заряженных и возбужденных частиц в центре плазмоида в различные моменты времени. Видно, что резкий рост концентраций заряженных и возбужденных частиц наблюдается до момента времени 2 мкс. Происходит, так называемый СВЧ-пробой. Далее концентрация заряженных частиц до момента времени 4 мкс слабо падает. Происходит вытягивание плазмоида. При этом он имеет диффузную форму.

С времени 5 мкс момента концентрация заряженных и возбужденных частиц начинает увеличиваться и к моменту времени 9–10 мкс достигает максимальных значений. СВЧ-разряд из диффузной формы переходит в контрагированную. При этом переходе наблюдается смена плазмообразующего иона с N_4^+ на N^+ .

Увеличивается и концентрация возбужденных атомарных частиц азота. Это обусловлено увеличением температуры газа и возрастанием роли электронной диссоциации. В контрагированном режиме внешнее электрическое поле не проникает в центр плазмоида. Наблюдается некоторое снижение концентраций заряженных и возбужденных частиц.

Отметим, что что основными каналами рождения электронов на малых временах (до 2 мкс) является ударная ионизация, а на временах больших 2 мкс являются реакции ассоциативной ионизации. Основным каналом стока электронов, является реакция рекомбинации при участии ионного комплекса N_4^+ .

В диффузном режиме горения СВЧ-разряда в момент времени 3 мкс рождение электронов преобладает во всей разрядной области над объемной рекомбинацией. Однако в филаментированном (или

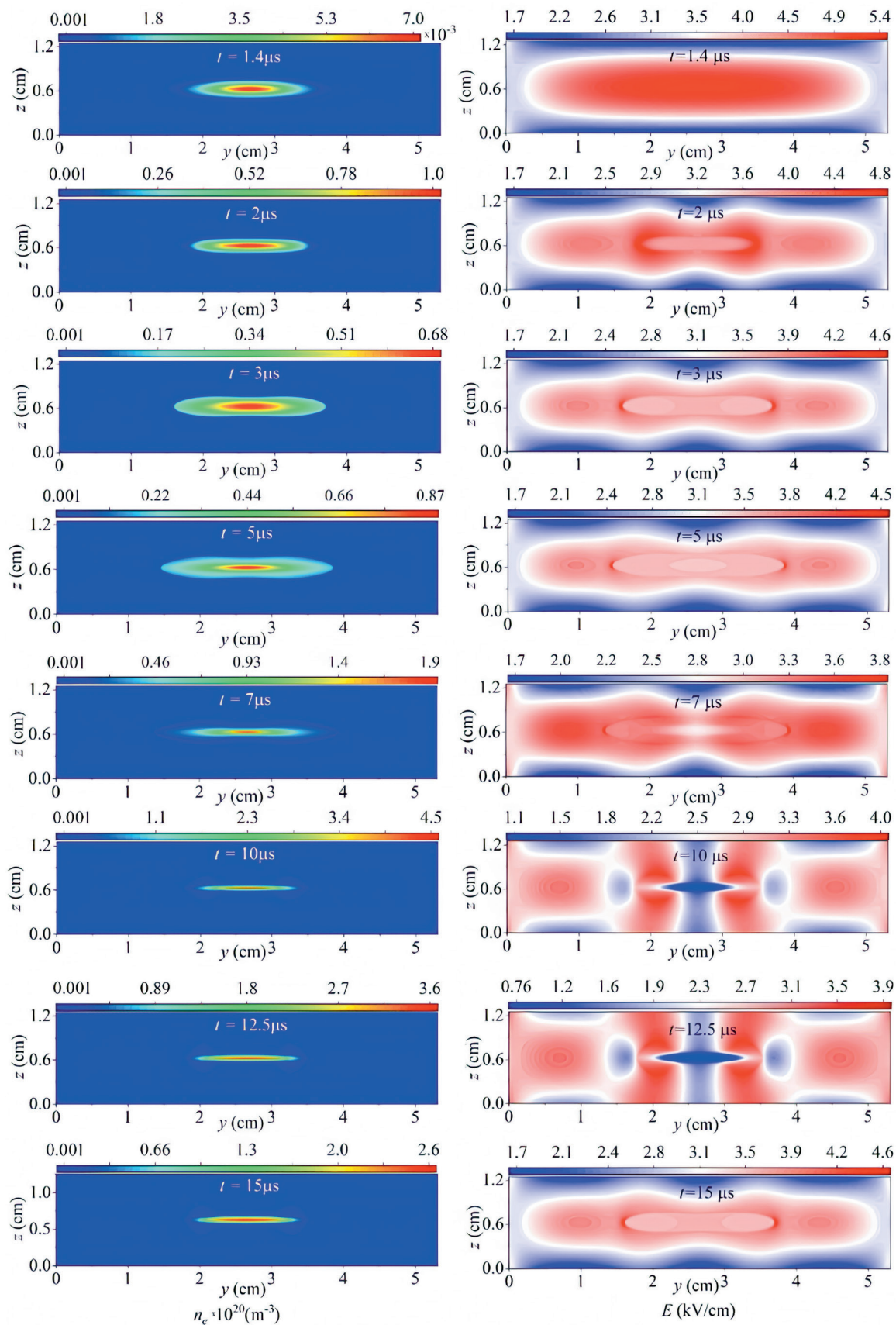


Рис. 2. Пространственные распределения концентрации электронов (слева) и среднеквадратичного значения напряженности электрического поля (справа) в различные моменты времени.

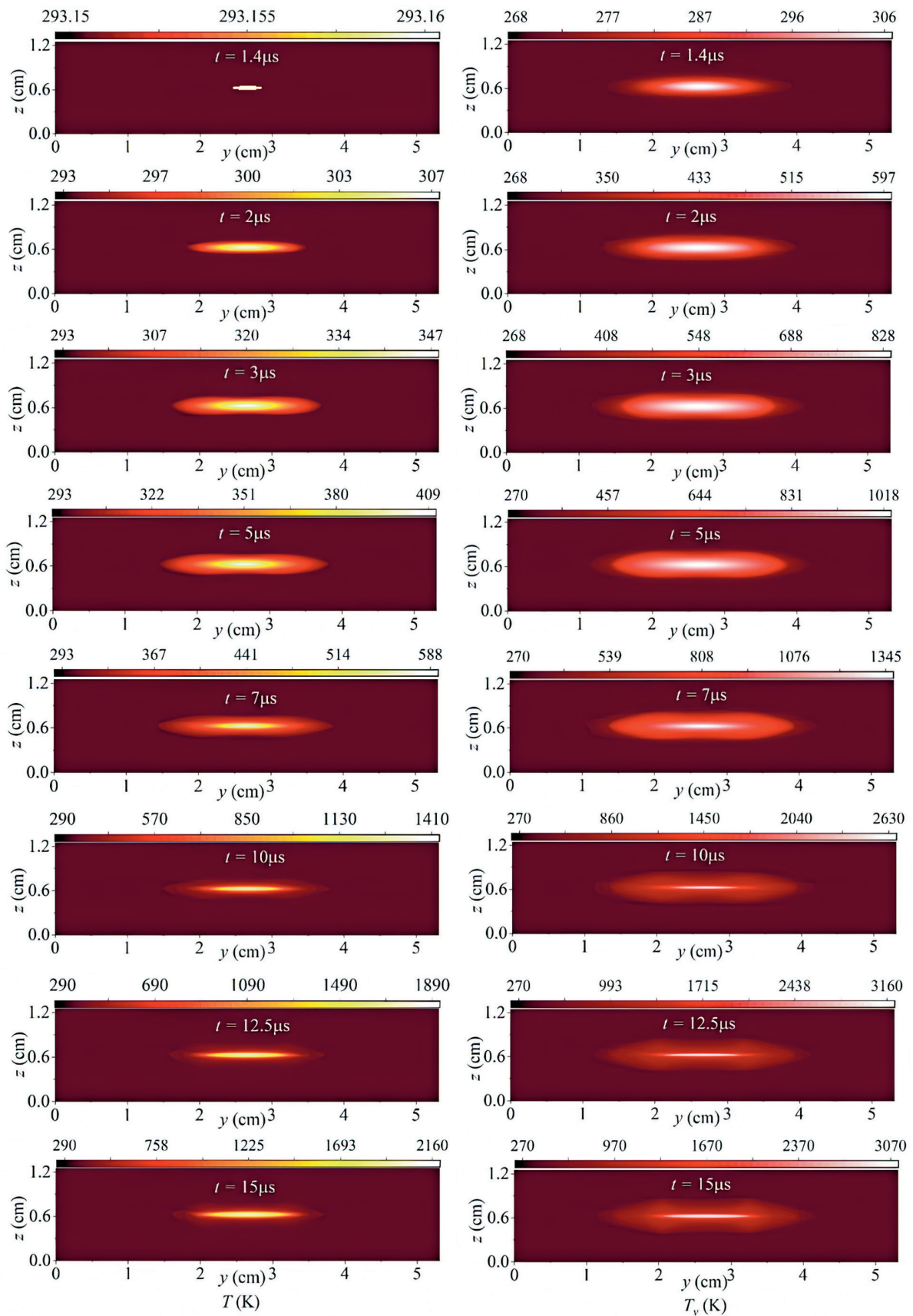


Рис. 3. Пространственные распределения температуры газа (слева) и колебательной температуры азота (справа) в различные моменты времени.

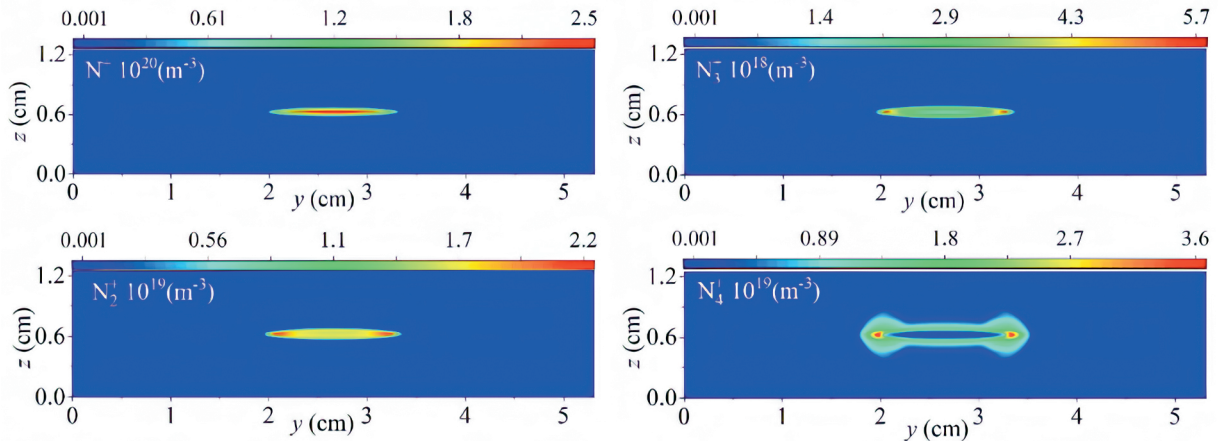


Рис. 4. Пространственные распределения различных сортов ионов в момент времени $t = 15$ мкс.

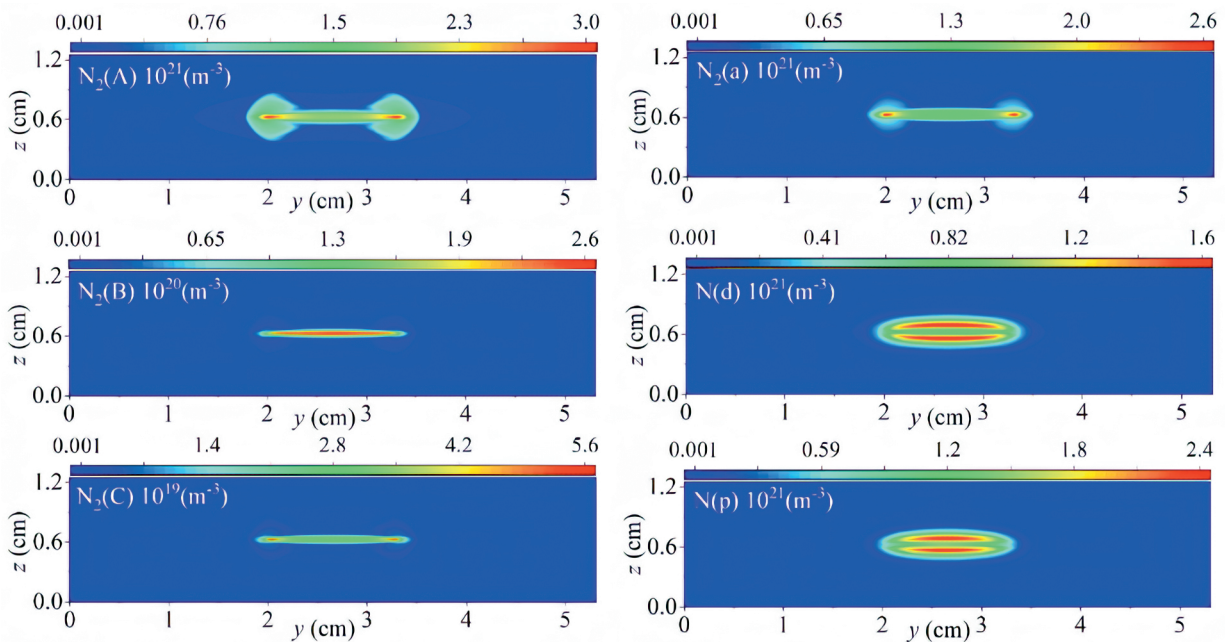


Рис. 5. Пространственные распределения концентраций различных сортов возбужденных частиц в момент времени $t = 15$ мкс.

контрагированном) режиме в момент времени 14 мкс рождение электронов преобладает лишь в узкой части посередине разрядной области, тогда как в остальной части преобладает объемная рекомбинация. Это связано с тем, что с увеличением времени, происходит неравномерный разогрев газа с максимумом в центре разрядной области, который приводит к вытеснению нейтральных частиц азота к периферии. Это приводит к росту приведенного значения напряженности электрического поля в приосевых областях и его резком уменьшении при движении к периферии разряда. Поскольку скорость ионизации экспоненциально зависит от величины E/N , то уже незначительное увеличение этого параметра на оси плазмоида приводит к сильному стя-

живанию зоны ионизации. С другой стороны, рост концентрации электронов приводит к увеличению межэлектронных столкновений и как следствие к максвеллизации функции распределения электронов на оси СВЧ-плазмоида. Это в свою очередь также приводит к увеличению степени ионизации на оси плазмоида и его стягиванию в узкий филамент.

При этом гибель электронов в результате объемной рекомбинации начинает доминировать на периферии разряда. Таким образом, основным механизмом перехода из диффузной формы в филаментарную является ионизационно-перегревая неустойчивость.

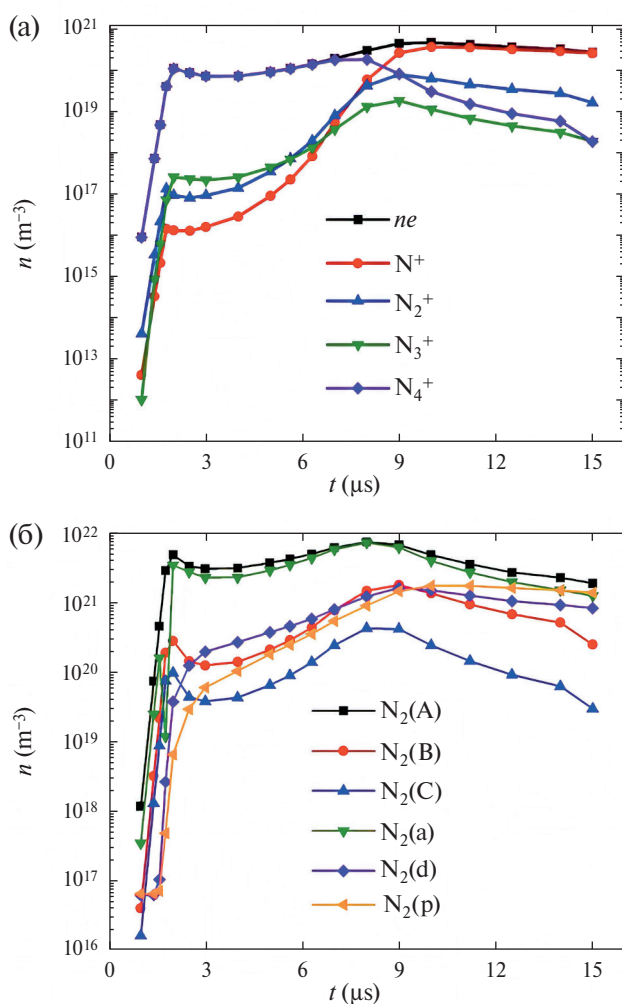


Рис. 6. Динамика изменения концентраций заряженных и возбужденных частиц в центре плазмоида в различные моменты времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирована самосогласованная физико-математическая модель СВЧ-разряда, описывающая его динамику в пучности стоячей электромагнитной волны. Модель учитывает достаточно подробную кинетику элементарных процессов, теплофизические и газодинамические процессы в области формирования разряда, а также двумерный характер формирования плазмоида. Результаты численных расчетов для разряда в азоте при давлении 100 Торр продемонстрировали динамику СВЧ-пробоя, вытягивания микроволнового плазмоида и его переход из диффузной в контрагированную форму. Представлена динамика изменения концентрации заряженных и возбужденных частиц плазмы при смене режима горения разряда.

Сформулированная модель и полученные численные результаты могут быть полезным инстру-

ментом при создании реальных плазменных устройств, таких как плазмохимические реакторы для синтеза различных типов наноструктур, плазменно-динамических актуаторов для управления обтеканием тем в сверхзвуковых потоках и в качестве источника ионов в современных масс-спектрометрах.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-21-00276, <https://rscf.ru/project/23-21-00276/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al. // High Energy Chem, 2018. V. 52. № 324. P. 324–329.
2. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V. // High Energy Chem, 2019. V. 53. V. 4. P. 331–335.
3. Lebedev Yu.A. // High Temperature. 2018. V. 56. № 5. P. 811–820.
4. Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M., Luhrs C.C., Phillips J. // Plasma Sources Science and Technology. 2015. V. 25. № 015013. P. 1–22.
5. Napalkov O.G., Saifutdinov A.I., Saifutdinova A.A., Timerkaev B.A. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 525–530.
6. Krčma F., Tsonev I., Smejkalová K., Truchlá D., Kozáková Z., Zhekova M., Marinova P., Bogdanov T., Benova E. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2018. V. 51. № 41. P. 414001.
7. Chen Z., Xia G., Zou C., Li P., Hu Y., Ye Q., Eliseev S., Stepanova O., Saifutdinov A.I., Kudryavtsev A.A., Liu M. // Journal of Applied Physics. 2015. V. 118. P. 023307.
8. Xia G., Chen Z., Saifutdinov A. I., Eliseev S., Hu Y., Kudryavtsev A.A. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2014. V. 42. № 10. P. 2768–2769.
9. Kang S.K., Kim H.Y., Yun G.S., Lee J.K. // Plasma Sources Science and Technology. 2015. V. 24. № 3. P. 035020 1–12.
10. Todorova Y., Yotinov I., Topalova Ya., Benova E., Marinova P., Tsonev I., Bogdanov T. // Environmental technology. 2019. V. 40. № 28. P. 3783–3792.
11. Vautz W., Michels A., Franzke J. // Analytical and bio-analytical chemistry. 2008. V. 391. P. 2609–2615.
12. Dai J., Zhao Zh., Liang G., Duan Y. A novel microwave-induced plasma ionization source for ion mobility spectrometry // Scientific reports. 2017. V. 7. № 1. P. 1–9.
13. Fukunari M., Komurasaki K., Nakamura Y., Oda Y., Sakamoto K. // Journal of Energy and Power Engineering. 2017. V. 11. № 6. P. 363–371.

14. *Diamant K.D., Zeigler B.L., Cohen R.B.* // Journal of propulsion and power. 2007. V. 23. № 1. P. 27–34.
15. *Knight D.* // Aerospace Lab. 2015. № 10. P. AL10-02 1–12.
16. *Azarova O.A., Knight D.D.* // Aerospace Science and Technology. 2015. V. 43. P. 343–349.
17. *Khodataev K.V.* Microwave discharges and possible applications in aerospace technologies // Journal of Propulsion and Power. 2008. V. 24. № 5. P. 962–972.
18. *Shibkov V.M.* Microwave Discharges and Their Application. I. Surface Microwave Discharge // Moscow University Physics Bulletin. 2019. V. 74. P. 421–437.
20. *Lashkov V.A., Karpenko A.G., Khoronzhuk R.S., Mashek I.Ch.* // Physics of Plasmas. 2016. V. 23. № 5. P. 052305 1–6.
21. *Bonaventura Z., Trunec D., Meško M., Vašina P., Kudrle V.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. V. 41. № 1. P.015210 1–9.
22. *Semenov V.E., Rakova E.I., Glyavin M.Yu., Nusinovich G.S.* // Physics of Plasmas. 2016. V. 23. № 7. P. 073109 1–11.
23. *Zhao P., Guo L., Shu P.* // Physics of Plasmas. 2016. V. 23. № 9. P. 092105 1–5.
24. *Yang W., Zhou Q., Dong Z.* // Journal of Applied Physics. 2018. V. 123. № 1. P. 013301 1–9.
25. *Chaudhury B., Boeuf J.P., Zhu G.Q.* // Physics of Plasmas. 2010. V. 17. № 12. P. 123505 1–11.
26. *Chaudhury B., Boeuf J.-P., Zhu G.-Q. Pascal O.* // Journal of Applied Physics. 2011. V. 110. № 11. P. 113306 1–8.
27. *Kourtzanidis K., Boeuf J.P., Rogier F.* // Physics of Plasmas. 2014. V. 21. № 12. P. 123513 1–8.
28. *Arcese E., Rogier F., Boeuf J.P.* // Frontiers in Physics. 2019. V. 7. 26. P. 1–16.
29. *Kourtzanidis K., Rogier F., Boeuf J.P.* // Journal of Applied Physics. 2015. V. 118. № 10. P. 103301 1–9.
30. *Saifutdinov A.I., Kustova E.V., Karpenko A.G., Lashkov V.A.* // Plasma Physics Reports. 2019. V. 45. № 6. P. 602–609.
31. *Saifutdinov A.I., Kustova E.V.* // Journal of Applied Physics. 2021. V. 129. № 2. 023301 1–15.
32. *Напалков О.Г., Кустова Е.В., Сайфутдинов А.И.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2023. Т. 24. вып. 5. С. 1–17.