

ISSN 0023-1193

Том 58, Номер 4

Июль–Август 2024



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 4, 2024 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Деформационно-прочностные характеристики подвергнутого воздействию СВЧ-излучения полимерного композита на основе каучука ПДИ-3А

Э. Нуруллаев, Л. Л. Хименко, А. Н. Козлов, С. Р. Аллаяров 239

ФОТОНИКА

Квантово-химическое моделирование дисперсных систем с основной алюмоиттриевого граната

*С. Д. Плехович, А. Д. Плехович, А. М. Кутьин, Е. Е. Ростокينا,
А. В. Будруев, Т. Ю. Бирюкова* 245

Низкоэнергетичные возбужденные синглетные состояния пара-аминотиофенола в растворах метанола и н-гексана

С. Н. Цеплина, Е. Е. Цеплин 253

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОНИКА

Спектральные свойства полимерных композиций, допированных β -ке-тоиминадами дифторида бора

Р. Е. Бодык, А. А. Хребтов, Г. О. Третьякова, Е. В. Федоренко, А. Г. Мирочник 259

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Кинетические особенности фотополимеризации многофункциональных (мет)акрилатов в присутствии аромосодержащего имидазола

Ю. Е. Беганцова, А. Н. Конев 267

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Функционализация полипропилена, подвергнутого гамма-облучению и пострadiaционному высокотемпературному сдвиговому измельчению, и его токсические свойства

*У. Ю. Аллаярова, С. Р. Аллаяров, С. В. Демидов, Р. К. Баймуратова, С. Д. Чекалина,
Д. В. Мищенко, Е. Н. Климанова, А. Б. Абдусаламов, Д. А. Диксон* 275

Роль молекулярного азота в процессе радиоллиза теплоносителя первого контура водо-водяного энергетического реактора

В. А. Грачев, О. С. Быстрова, А. Б. Сазонов 284

Изучение влияния гамма-излучения на молекулярную структуру телемеров тетрафторэтилена и фтортелемерных покрытий стеклоткани методом спектроскопии комбинационного рассеяния	296
<i>Г. А. Кичигина, П. П. Куш, М. В. Жидков, Ю. М. Шульга, Д. П. Кирюхин, Е. В. Голосов</i>	
Прямое действие быстрых электронов на гексафторацетилацетон	304
<i>С. И. Власов, Е. М. Холодкова, А. В. Пономарев</i>	
Кинетика радиационно-окислительного старения полиамидных волокон и композита на их основе	312
<i>А. А. Далинкевич, И. М. Пискарев, Л. В. Фомин, Т. А. Ненашева</i>	
О величине энергии ионизации атомарного иона золота Au^{2+}	319
<i>Р. Е. Болтнев, А. В. Карабулин, И. Н. Крушинская, А. А. Пельменёв, В. И. Матюшенко</i>	
Влияние поглощающих слоев на среднюю дозу и неравномерность дозы при облучении электронами с энергией 1–3 МэВ	322
<i>А. В. Блуденко, А. В. Пономарев</i>	

ПЛАЗМОХИМИЯ

Плазмохимическая модификация поверхности полиэтилена для сополимеризации с хлоридом диаллилдиметиламмония	329
<i>С. А. Смирнов, Т. Г. Шикова, И. В. Холодков, А. А. Мальцев, В. М. Мисин</i>	
Тонкие пленки селенида галлия на кремнии, полученные плазмохимическим осаждением из газовой фазы	335
<i>М. А. Кудряшов, Л. А. Мочалов, Ю. П. Кудряшова, Е. А. Слаповская</i>	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

К вопросу о радиационной стойкости телемеров тетрафторэтилена с концевыми гидроксильными группами	342
<i>Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин, Ю. М. Шульга</i>	

УДК 544.03

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КАУЧУКА ПДИ-3А

© 2024 г. Э. Нуруллаев¹, Л. Л. Хименко¹, А. Н. Козлов², С. Р. Аллаяров^{3, *}

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия

²Пермский государственный агро-технический университет,
Пермь, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

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

Поступила в редакцию 28.02.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Исследована диаграмма напряжения полимерного композитного материала на основе каучука ПДИ-3А, наполненного терморасширенным графитом или хлористым калием до и после СВЧ-обработки в течение 300, 600, 900 и 1200 с. Обнаружено двухразовое повышение прочности и деформируемости при разрыве после СВЧ-обработки в течение 300 с и испытаний при 223 К. С повышением температуры испытания или времени СВЧ-обработки наблюдается заметное снижение деформационно-прочностных характеристик полученных композитов.

Ключевые слова: каучук, связующее, СВЧ-излучение, полидиенуретан, терморасширенный графит, хлористый калий, композит, условное напряжение, деформация, прочность

DOI: 10.31857/S0023119324040019 EDN: TQJRYA

ВВЕДЕНИЕ

Для модификации свойств полимерных материалов и изделий из них широко применяется сверхвысокочастотное СВЧ-излучение [1, 2], которое имеет ряд преимуществ, по сравнению с другими методами обработки [3–6], и открывает новые возможности получения модифицированных полимерных материалов с заданным комплексом свойств, что и обосновывает актуальность научных исследований в области воздействия СВЧ электромагнитного поля на полимерные материалы. Анализ литературных данных показал, что работы, посвященные исследованию воздействия СВЧ-излучения на полимерные композитные материалы (ПКМ) на основе низкомолекулярных каучуков, практически отсутствуют, хотя на их основе создаются полимерные материалы, широко используемые в различных отраслях промышленности и техники, в том числе в атомной энергетике.

Результаты исследования влияния дозы γ -облучения на механические характеристики и структуру ПКМ на основе низкомолекулярных каучуков ПДИ-3Б и СКД-КТР, наполненных хлоридом калия [7], показали, что увеличение дозы облучения до

200 кГр не приводит к существенному изменению прочностных характеристик композита. Видимо, полученные композиты обладают радиационной устойчивостью при таких дозах γ -облучения.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния СВЧ-излучения на деформационные и прочностные характеристики ПКМ на основе каучука ПДИ-3А, наполненного термически расширенным графитом или хлористым калием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе каучук олигодивинилизопренуретан с функциональными эпоксидными группами (ПДИ-3А) получали обработкой полидиендиола избытком диизоцианата с дальнейшей обработкой глицидолом. Полученный каучук характеризовался следующими свойствами: вязкость не более 200 пз при 323 К, молекулярная масса $M_n \approx 4000$, коэффициент полидисперсности 1.46, содержание свободного глицидола не более 0.4%, температура стеклования 223–193 К. Такие свойства делают каучук ПДИ-3А привлекательным для разработчиков полимерных материалов.

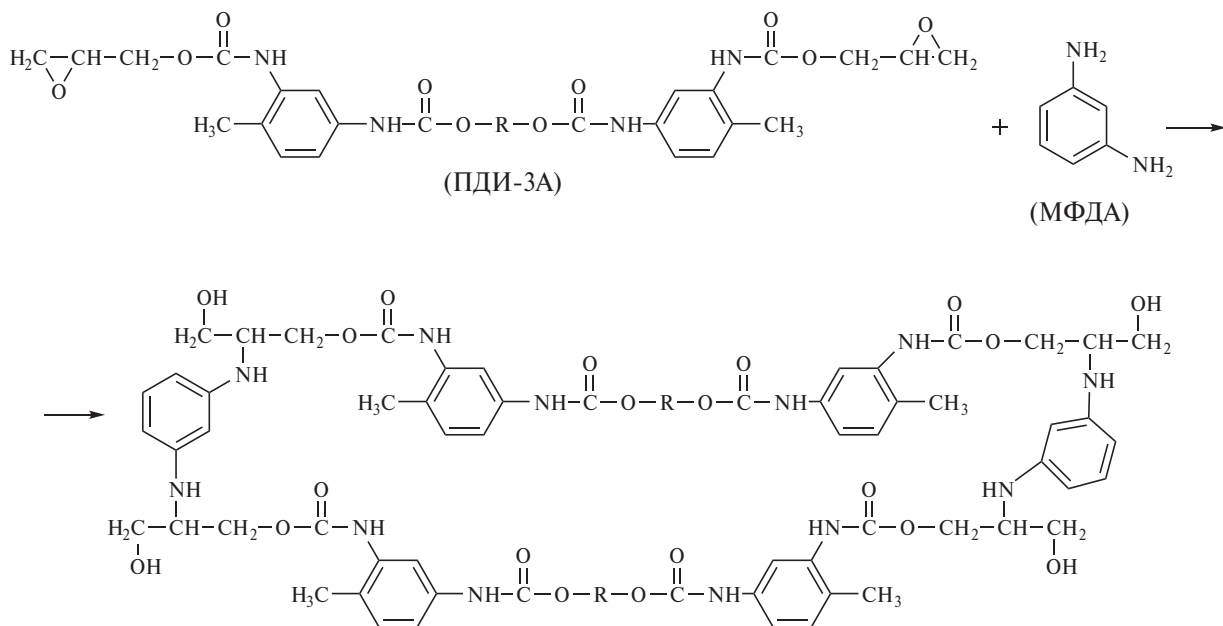


Схема 1

Для изготовления ПКМ в смеситель загружали подогретый до 318 К каучук ПДИ-3А (74.47%), далее, перемешивая и нагревая до 333 К, добавляли гранулы термически расширенного графита (2.5%) или гранулы хлористого калия. После перемешивания 20 мин, снижая температуру смешения до 323 К, вводили отвердитель метафенилендиамин (МФДА) (1.13%), предварительно распределенный в ПДИ-3А (8%). Взаимодействие ПДИ-3А с МФДА можно схематично описать следующим образом (см. схему 1).

На схеме $R = -CH_2-CH=CH-CH_2-$.

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 работе [7]. Эластомерный композит изготовлен в лабораторных условиях с использованием смесителя и методики, описанной в работе [7].

За процессом модификации ПКМ под воздействием СВЧ-излучения следили путем измерения разрывной прочности ПКМ в зависимости от времени воздействия облучения. Для этого образцы в форме лопатки с размером рабочей части 25 мм и сечением 5×7 мм испытывали на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 и определяли условную разрывную прочность σ , относитель-

ную деформацию разрушения при растяжении ε . Скорость растяжения была $500 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ при температурах 223, 293 и 323 К. Статистическая достоверность экспериментальных данных – 3% при 5 параллельных испытаний.

Для СВЧ-обработки использовали СВЧ-генератор с частотой излучения 2.45 ГГц и мощностью 700 Вт, размещенный на открытой площадке, размеры которой исключали влияние на образцы СВЧ-излучения, отраженного от окружающих предметов. Образцы для СВЧ-обработки помещали в герметичный контейнер из пенопласта, который абсолютно прозрачен для СВЧ-излучения, что предотвращает внешнее воздействие в ходе облучения, в том числе процесса охлаждения. Перед СВЧ-обработкой измеряли начальную температуру образцов. Она составляла 296 ± 2 К. После СВЧ-обработки облученные образцы остывали до комнатной температуры в естественных условиях в помещении, где производили их закладку в контейнер.

Основной величиной воздействия СВЧ-излучения на материалы является плотность тепловой

Таблица 1. Зависимость плотности тепловой энергии, поглощенный пластифицированным связующим, от времени воздействия СВЧ излучения

Время экспозиции, с	Плотность тепловой энергии, КДж/м ³
300	69.0 ± 1.7
600	138.1 ± 3.4
900	207.2 ± 5.2
1200	276.2 ± 6.9

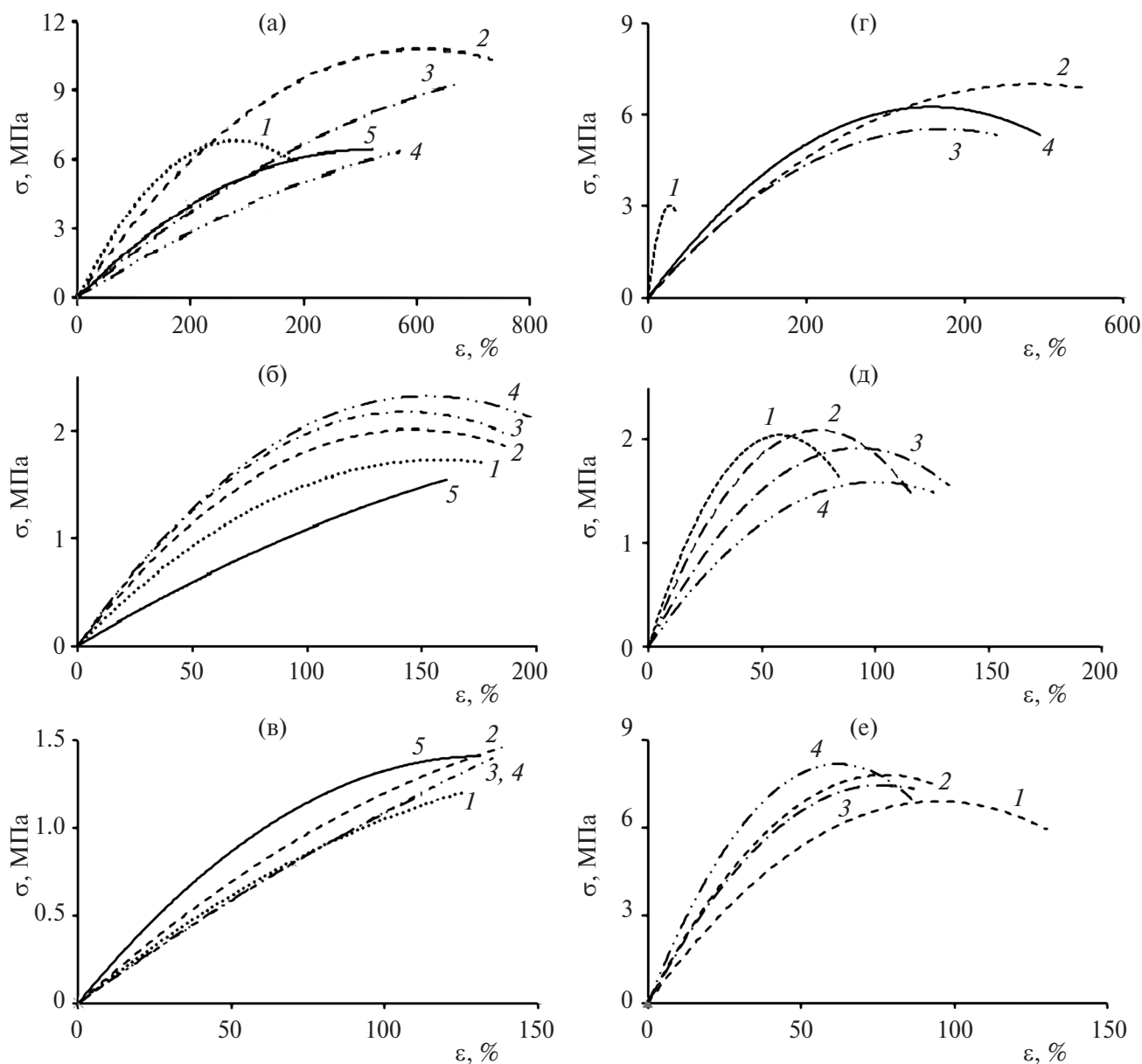


Рис. 1. Зависимость условного напряжения от деформации полимерного композитного материала, наполненного терморасширенным графитом (а–в) или хлоридом калия (г–е) от времени СВЧ-обработки (с): 0 (1), 300 (2), 600 (3), 900 (4), 1200 (5). Исследование проводилось при температуре (К): 223 (а, г), 298 (б, д), 323 (в, е).

энергии, поглощенной материалом, методика расчета которой приведена в работе [8]. Результаты расчетов зависимости тепловой энергии, поглощенной материалом, от времени СВЧ-обработки приведены в табл. 1. Как видно, с ростом времени обработки увеличивается тепловая энергия СВЧ-излучения, поглощенная материалом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Графики зависимости условного напряжения от деформации образцов ПКМ, содержащих расши-

ренный графит или хлористый калий, в зависимости от температуры и времени СВЧ-обработки, представлены на рис. 1. Как видно, диаграммы напряжения композитов, содержащих расширенный графит, отличаются от диаграмм композитов, содержащих калий хлористый. Их анализ позволил определить разрывную прочность, относительную деформацию разрушения и модуль упругости изученных композитов. На рис. 2 приведена их зависимость от времени СВЧ-обработки образцов ПКМ, наполненных терморасширенным графитом.

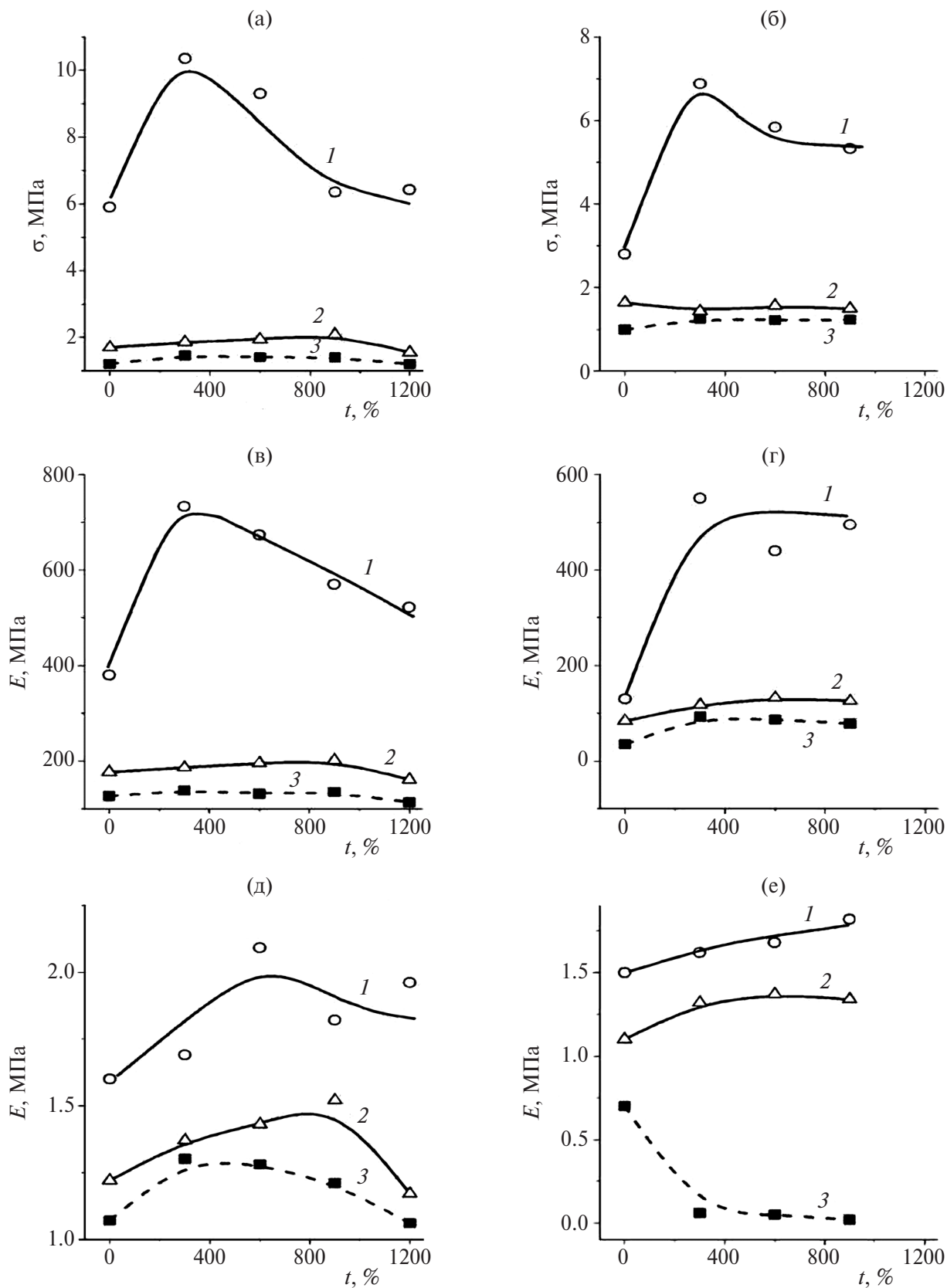


Рис. 2. Зависимости предела прочности при растяжении (а, б), деформации (в, г) и модуля упругости (д, е) ПКМ, наполненного терморасширенным графитом (а–в) или хлоридом калия (г–е) от времени СВЧ-обработки. Исследование деформационно-прочностных характеристик проводилось при температуре (К): 223 (1), 298 (2), 323 (3).

Видно, что значение прочности при растяжении (σ_p) в ходе обработки СВЧ-излучением проходят через максимум в области достаточно малого времени ~ 300 с в образце композита, испытанного при 223 К (рис. 1а, кривая 1). Максимальная величина достигнутого упрочнения ПКМ достигает 10.35 МПа. С дальнейшим удлинением времени СВЧ-обработки наблюдается снижение разрывной прочности, и уже после 900 с обработки излучением прочность ПКМ снижается до уровня необработанной ПКМ с разрывной прочностью 5.9 МПа. Видимо, в ходе СВЧ-обработки происходит процесс сшивки и возникают поперечные связи в структуре ПКМ, которые в два раза повышают прочность облученного композита. В свою очередь повышение температуры испытания облученных образцов до 298 и 323 К вызывает заметное снижение абсолютных значений разрывной прочности. По-видимому, это связано с частичной потерей прочности композитами при их нагреве до температуры испытания, чем она выше, тем ниже прочность испытываемых композитов. Аналогичная картина наблюдается в зависимости деформации разрушения от времени СВЧ-обработки и температуры испытания (кривая 1, рис. 2в).

Образец ПКМ, обработанный СВЧ-излучением 300 с, в ходе испытания при 223 К в момент разрушения обладает деформируемостью 733%, в то же время деформируемость такого же образца ПКМ, СВЧ-излучением 1200 с снижается до 522%, что близко к деформируемости необлученного СВЧ-излучением ПКМ (кривая 1, рис. 2в). На кривой зависимости модули упругости ПКМ от времени СВЧ-обработки (кривая 1, рис. 2д) максимальное значения модуля достигается не более 300 с обработки, а после воздействия СВЧ-излучения — в течение 600 с. Таким образом, обнаружено, что в образце ПКМ, содержащем расширенный графит, наблюдается почти двухразовый рост прочности и деформации при разрушении после СВЧ-обработки в течение 300 с.

Результаты экспериментов, проведенных с измерением ПКМ, содержащего хлористый калий, показывают такую же тенденцию, после СВЧ-обработки, т.е. после 300 с СВЧ-обработки, значения разрывного напряжения и деформации имеют максимальное значение в случае испытания при 223 К (кривые 1, рис. 2б, 2г). В них с повышением температуры испытания до 298–323 К наблюдается резкое снижение абсолютного значения разрывной прочности и деформации, как и в случае ПКМ, содержащего расширенный графит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ результатов исследования влияния СВЧ-излучения на деформационные, прочностные характеристики ПКМ на основе низкомолекулярного каучука ПДИ-3А, наполненного терморасширенным графитом, показывает, что деформационно-прочностные характеристики ПКМ при температуре 223 К вдвое увеличиваются после СВЧ-обработки в течение 300 с и достигают условного напряжения до 10.35 МПа, по сравнению с тем же параметром в необлученном ПКМ 9.3 МПа, также наблюдается рост деформации с 380.5% для исходного до 733% для СВЧ-обработанного ПКМ. Рост показателей прочности и деформируемости композитов, содержащих калий хлористый, также наблюдается при малых временах СВЧ-обработки и низких температурах испытания.

Данный способ обработки материалов можно использовать для создания полимерных материалов, используемых в оборудовании, работающих в условиях крайнего Севера при низких температурах, а также для создания материалов с высоким разрывным напряжением и большой эластичностью.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания № 124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belkhir K., Riquet G., Becquart F. // *Advances in Polymer Technology*. 2022. V. 2022. Article ID 3961233. 21 p.
2. Hoogenboom R., Schubert U.S., Wiesbrock F. // *Microwave-assisted Polymer Synthesis*. N-Y: Springer Cham, 2016. 351 p.
3. Hosur M.V., Menon A., John M.K., Rangari V.K., Jee-lani S. // *International SAMPE symposium and exhibition*. 2005. V. 50. P. 1659.
4. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. // *Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов*. М.: Химия, 2003. 220 с.
5. Абуталипова Е.М., Кузеев И.Р., Шулаев Н.С. // *Нефтегазовое дело. Электрон. журн*. 2013. № 4. С. 316.
6. Абакачева Е.М., Сулейманов Д.Ф., Шулаев Н.С. // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 24. № 1. С. 95.
7. Nurullaev E., Khimenko L.L., Allayarov S.R. // *High Energy Chemistry*. 2024. V. 58. P. 242.
8. Нуруллаев Э.М. // *Прикладная механика и техническая физика*. 2021. Т. 62. № 2. С. 53.

STRESS-STRAIN PROPERTIES OF MICROWAVE-IRRADIATED POLYMER COMPOSITE BASED ON PDI-3A RUBBER

E. Nurullaev^a, L. L. Khimenko^a, A. N. Kozlov^b, S. R. Allayarov^c, *

^aPerm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

^bPerm State Agro-Technical University, Perm, Russia

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia

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

The stress diagram of polymer composite material based on PDI-3A rubber filled with thermally expanded graphite or potassium chloride before and after microwave treatment for 300, 600, 900 and 1200 s has been studied. A twofold increase in tensile strength and deformability was found after microwave treatment for 300 s and testing at 223 K. With increasing the test temperature or microwave treatment time, a marked decrease in the deformation and tensile strength characteristics of the obtained composites was observed.

Keywords: rubber, binder, microwave irradiation, polydieneurethane, thermally expanded graphite, potassium chloride, composite, conditional stress, deformation, strength

REFERENCES

1. Belkhir K., Riquet G., Becquart F. // *Advances in Polymer Technology*. 2022. V. 2022. Article ID 3961233. 21 p.
2. Hoogenboom R., Schubert U.S., Wiesbrock F. // *Microwave-assisted Polymer Synthesis*. N-Y: Springer Cham, 2016. 351 p.
3. Hosur M.V., Menon A., John M.K., Rangari V.K., Jee-lani S. // *International SAMPE symposium and exhibition*. 2005. V. 50. P. 1659.
4. Rakhmankulov D.L., Bikbulatov I.H., Shulaev N.S., Shavshukova S.Y. // *Microwave radiation and intensification of chemical processes*. M.: Khimiya, 2003. 220 p.
5. Abutalipova E.M., Kuzeyev I.R., Shulaev N.S. // *Oil and Gas Business*. Electron. journal. 2013. № 4. P. 316.
6. Abakacheva E.M., Suleymanov D.F. Shulaev N. S. // *Butler Communications*. 2011. V. 24. No. 1. P. 95.
7. Nurullaev E., Khimenko L.L., Allayarov S.R. // *High Energy Chemistry*. L., Allayarov S. R. // *High Energy Chemistry*. 2024. V. 58. P. 242.
8. Nurullaev E.M. // *Applied Mechanics and Technical Physics*. 2021. V. 62. № 2. P. 53.

УДК 541.65/.654+541.17

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ОСНОВОЙ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА**© 2024 г. С. Д. Плехович^{1, *}, А. Д. Плехович², А. М. Кутын²,
Е. Е. Ростокина², А. В. Будруев¹, Т. Ю. Бирюкова¹**¹*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.*²*Институт химии высококислотных веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, Россия***E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru*

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 04.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Лазерный материал $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), первоначально известный в форме монокристалла, свое распространение и широкую коммерческую реализацию получил в виде оптической керамики. Стремление к расширению функциональности материалов из нанокристаллов за счет размерного эффекта актуализирует изучение влияния их строения на оптические (колебательные и электронные) и другие свойства новых перспективных материалов с основой YAG, в том числе в составе стеклокерамики. В работе методами DFT/uPBE/PBE/SDD, DFT/uPBE/PBE/lanl2DZ и DFT/uB3PW91/SDD рассчитаны модели фрагментов кристаллического алюмоиттриевого граната. Произведен расчет ИК-спектров методом DFT/uPBE/PBE/lanl2DZ, а также выполнено соотнесение полос поглощения рассчитанных волновых чисел с измеренными. Методом DFT/RB3PW91/SDD рассчитан электронный спектр поглощения и энергии уровней.

Ключевые слова: алюмоиттриевый гранат, структурные фрагменты, ИК- и КР-спектры, электронный спектр

DOI: 10.31857/S0023119324040022 **EDN:** TQJCPG**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время прозрачная керамика на основе алюмоиттриевого граната находит широкое применение в качестве активных элементов лазеров [1, 2]. Керамика, в отличие от монокристаллических структур, обладает рядом неоспоримых преимуществ, включающих возможность менее затратного изготовления массивных образцов с введением в состав большего числа активных ионов, равномерно распределенных по всему образцу [3]. Керамические образцы оксида иттрия и YAG, как правило, имеют пористую структуру с пора́ми размером 1–500 ppm, что способствует образованию собственных центров люминесценции, свойственных кристаллическим структурам. В этих структурах наблюдаются полосы люминесценции в области 320, 350, 490, 510, 600–730 нм, природа происхождения которых достаточно хорошо изучена в работах [4–6]. Кроме вышеперечисленных полос, для керамического Ce:YAG появляется дополнительная полоса при 360 нм, природа которой до конца не выяснена.

В работе [4] отмечено, что для номинально чистого образца YAG свойственны только две ярко выраженные полосы поглощения при длинах волн

255 и 340 нм, а также проявляется слабовыраженная полоса поглощения при 455 нм. При облучении, например Ce:YAG, проявляется дополнительная ярко выраженная полоса поглощения при 300 нм.

Из ИК-спектров в работе [7] для отожженных при различных температурах образцов ксерогелей состава алюмоиттриевого граната отмечены: полоса 3380–3460 cm^{-1} (2959–2890 нм) валентных колебаний группы O–H; полоса при 1560 cm^{-1} симметричных валентных колебаний карбоксилатной группы O=C=O; а также ярко выраженные колебания при 800–400 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям групп атомов Y–O, Al–O. В работе [4] измерены ИК-спектры для чистого образца YAG, спекание которого происходило при экстремальных давлениях от 1 до 8 ГПа. Отмечаются наиболее интенсивные полосы поглощения при значениях волновых чисел 430, 455, 475, 513, 567, 690, 729, 789 cm^{-1} .

С увеличением прикладываемого давления при спекании образцов наблюдается сдвиг и уширение полос поглощения от 1 до 4 cm^{-1} . Данное явление авторы объясняют частичной аморфизацией образцов при действующем давлении. Похожее явление наблюдалось и в Рамановском спектре для наблю-

даемых в измеренном диапазоне значений наиболее интенсивных волновых чисел: 160, 218, 259, 340, 371, 400, 729 и 781 см^{-1} и менее выраженных при 142, 294, 545, 689, 856 см^{-1} . Однако по сравнению с ИК-спектром наблюдалось значительное повышение интенсивности измеряемых пиков с повышением давления.

Компьютерный дизайн системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ и изучение влияния строения на оптические и электронные характеристики является актуальным направлением исследования, ввиду многообразия форм получения $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) в виде монокристалла, керамики, стекла, стеклокерамики и кристаллических волокон для создания оптических функциональных материалов. Поиск новых форм в работе [8] привел к получению при 1100°C керамического волокна диаметром 10 мкм из ультрамалых (23 нм) частиц, которое показало высокую прочность на разрыв.

Цель работы — методами квантовой химии установить структурно-геометрическую модель кристаллического кластера алюмоиттриевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) по соответствию экспериментальному ИК-спектру с последующим расчетом волновых чисел. Соотнести наиболее интенсивные полосы поглощения с видом колебаний. Определить влияние строения различных групп атомов на колебания в ИК-спектре. Рассчитать электронные спектр, выявить наиболее интенсивные полосы поглощения для сравнения с экспериментальными данными.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Экспериментальная часть работы включает в себя синтез на основе золь-гель метода дисперсной формы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ алюмоиттриевого граната (YAG) — объекта квантово-химического моделирования.

Синтез бинарных гидрозолей проводили по ранее разработанной методике [9]. На первом этапе получали прозрачные агрегативно устойчивые гидрозоли гидроксидов алюминия—иттрия смешанного состава $\text{Al}_5(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{Y}(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)_3$, которые на втором этапе подвергали высушиванию, диспергированию и термообработке до 1250°C с формированием фазы YAG.

ИК-спектр тонкого слоя порошка граната зарегистрирован Фурье-спектрофотометром Shimadzu IR Prestige-21 в диапазоне 4000—400 см^{-1} .

Расчет геометрии моделей YAG производился при помощи программы Gaussian03 [10]. Для исследования выбрано несколько моделей:

1) $\text{Y}_6\text{Al}_{15}\text{O}_{15}$ — фрагмент кристаллического алюмоиттриевого граната, взятый из базы данных [11], который был масштабирован и помещен в редактор PBC Editor, геометрия оптимизирована по минимуму потенциальной энергии методом DFT/uPBE/PBE/SDD.

2) $\text{Y}_7\text{Al}_9\text{O}_{26}$ — фрагмент кристаллического алюмоиттриевого граната, состоящий из 42 атомов, в котором к октаэдрическим позициям кислорода в алюминии добавлены тетраэдрические позиции и проведена оптимизация геометрии по минимуму энергии методом DFT/uB3PW91/SDD.

Нахождение оптимальной геометрии исследуемых моделей кластеров производилось верификацией рассчитанных волновых чисел с экспериментальными значениями в рамках метода DFT/uB3PW91/SDD. При этом для рассчитанных волновых чисел применяли масштабирующий множитель (scale factor) от 1.0 до 0.91, полная ширина на уровне половины высоты (FWHM) составила 6—14 см^{-1} .

Расчет электронных спектров производился методом DFT/rB3PW91/SDD для 260 энергетических уровней в синглетном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом исследования является кристаллический образец алюмоиттриевого граната, полученный золь-гель методом и отожженный при температуре 1250°C.

В работе авторов [12] и на рис. 1а приводится строение молекулы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Она включает в себя группы AlO_4^{5-} , AlO_6^{9-} , в которых О находится в тетраэдрических и октаэдрических позициях ($d4$ и $d6$ соответственно). Y представлен в виде YO_8^{13-} , в которых О находится в додекаэдрических позициях ($d8$). Аналогичная структура представлена в базе данных [11], в которой приведены основные длины связей и углы между атомами, а также другие параметры кристаллической решетки алюмоиттриевого граната.

Первоначальная геометрия исследуемого алюмоиттриевого граната взята из базы данных [11], в которой приведена кубическая ячейка размером $12.0 \times 12.0 \times 12.0 \text{ \AA}$. $V = 1729.39 \text{ \AA}^3$, содержащая 160 атомов. В ячейке содержатся группы атомов AlO_4^{5-} , AlO_6^{9-} , YO_8^{13-} . Длины связей и углы основных групп приведены в табл. 1 и 2. Для получения начальной геометрии и ее дальнейшей оптимизации по минимуму потенциальной энергии, число атомов было уменьшено со 160 до 36 при помощи масштабирующего множителя, встроенного в редактор PBC

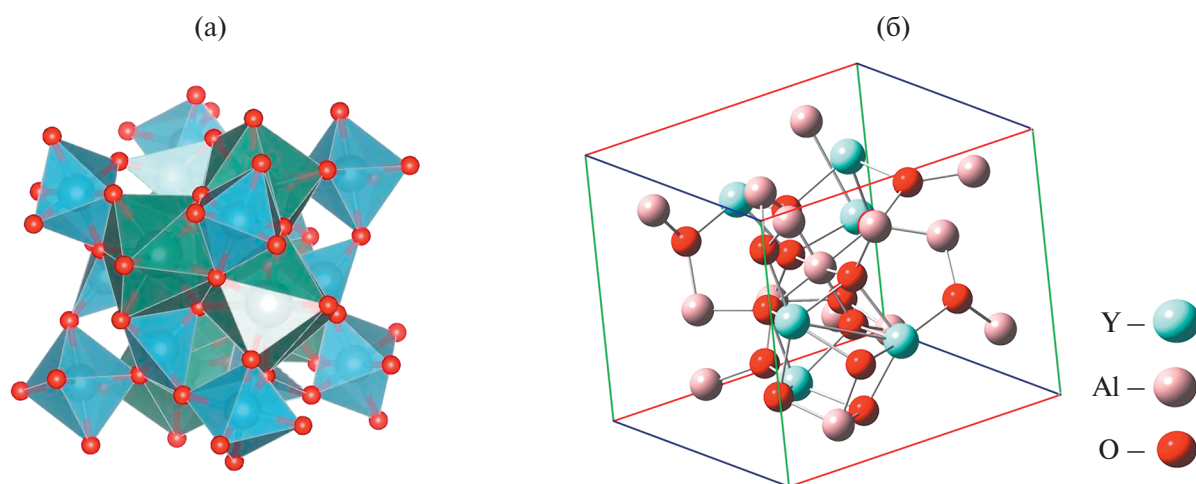


Рис. 1. Строение молекулы алюмоиттриевого граната: а – в соответствии с работой [11, 12], б – рассчитанная методом DFT/uPBE/PBE/SDD.

Таблица 1. Длины связей и углы в молекуле алюмоиттриевого граната

Сегмент	r (Å)		Угол (град)		
	Al–O		O ₁ –Al–O ₃ O ₁ –Al–O ₄ O ₄ –Al–O ₃ O ₆ –Al–O ₅	O ₁ –Al–O ₅ O ₁ –Al–O ₆ O ₅ –Al–O ₄ O ₃ –Al–O ₆	O ₁ –Al–O ₂
	Эксп. [11]	1.94	86.87	93	180
	Y ₆ Al ₁₅ O ₁₅	1.93–1.95	85.7–85.72	91.4–92.6	177
	Al–O		O ₁ –Al–O ₂ O ₁ –Al–O ₄ O ₂ –Al–O ₃ O ₂ –Al–O ₄	O ₁ –Al–O ₃ O ₄ –Al–O ₃	
	Эксп. [11]	1.78	114.37	100.06	
	Y ₇ Al ₉ O ₂₆	1.79–1.81	114.0	96.8	

Editor программы gaussian. Параметры ячейки составили значение $6.4 \times 6.4 \times 6.4$ Å. Стехиометрический состав – Y₆Al₁₅O₁₅ и рисунок начальной геометрии приведены на рис. 16. Затем проведена оптимизация геометрии в соответствии с минимумом потенциальной энергии и выполнен расчет волновых чисел, полученной геометрии методом DFT/uPBE/PBE/SDD (рис. 16). В соответствии с рис. 16 в состав оптимизированной молекулы входит группа AlO₆⁹⁻, в которой кислород находится в октаэдрических позициях. Приведенная группа расположена в центре ячейки. Вокруг группы располагаются атомы алюминия и атомы иттрия в группах вида – AlO₃³⁻,

YAlO₂²⁺. Следует отметить, атомы иттрия и алюминия в модели находятся в качестве краевых атомов, поэтому не наблюдаются группы AlO₄, AlO₆. Однако положения атомов Al и Y соответствуют модели молекулы, представленной в работе [11]. Сопоставление геометрии длин связей и углов для начальной геометрии с известными из эксперимента выполнено только для группы AlO₆⁹⁻ и приведено в табл. 1.

При сравнении длин связей и углов видно, что результат в среднем соответствует эксперименту с незначительным разбросом в меньшую сторону. Для найденной структуры рассчитан ИК-спектр, приведенный на рис. 2.

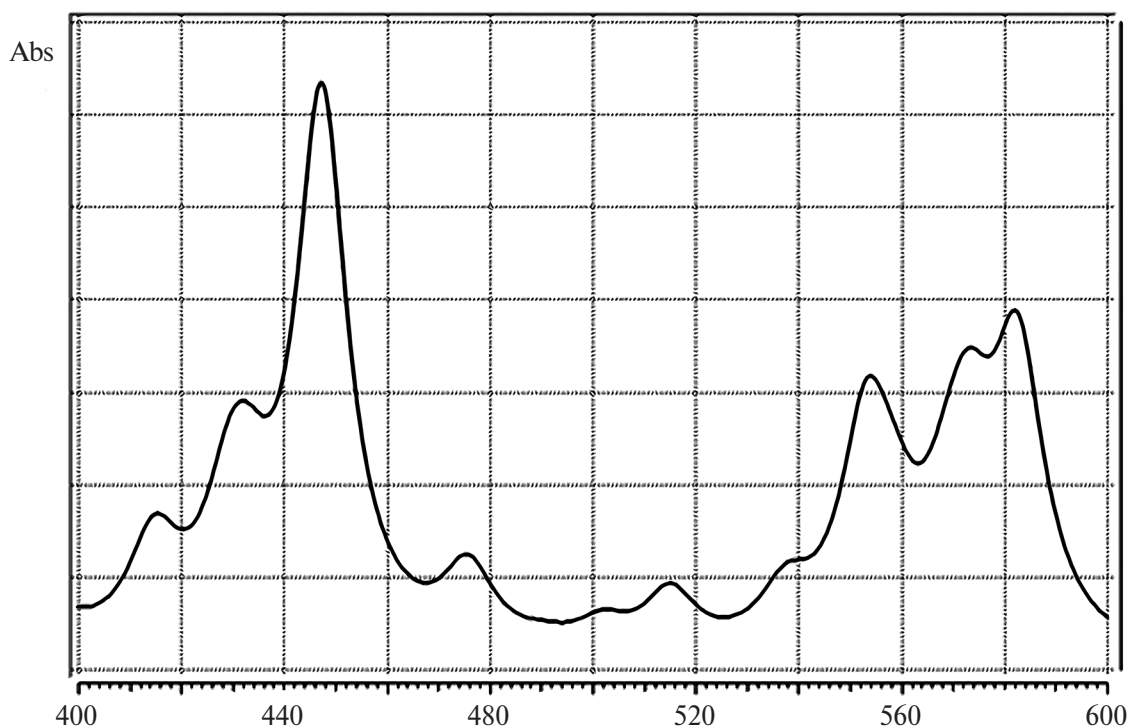


Рис. 2. Рассчитанный ИК-спектр алюмоиттриевого граната состава $Y_6Al_{15}O_{15}$ (scale factor – 0.91 и FWHM = 6 cm^{-1}).

В ИК-спектре алюмоиттриевого граната, измененного в работе [3], наблюдаются характерные полосы поглощения при значениях волновых чисел: 430, 455, 475, 513, 567, 690, 729, 789 cm^{-1} . Однако в рассчитанном ИК-спектре на рис. 2 отсутствуют какие-либо колебания при значениях волновых чисел выше 600 cm^{-1} и присутствуют при значениях 415, 433, 447, 476, 569, 583 cm^{-1} . Причем наиболее интенсивные при 447 cm^{-1} относятся к $\delta(AlO_3)$, 475 cm^{-1} к $\delta(AlO_6)$, 569–583 cm^{-1} к $\nu(YAlO)$. Геометрия построенной модели $Y_6Al_{15}O_{15}$ частично совпадает с моделью из работ [11, 12], а колебания свыше 600 cm^{-1} , вероятнее всего, относятся к колебаниям в группах AlO_4^{5-} и YO_8^{13-} и к связанным с ними атомами.

Таким образом, полученная модель совпадает с зарегистрированным спектром при значениях волновых чисел до 600 cm^{-1} . Для дальнейших исследований было решено усложнить модель, добавив недостающие группы атомов в виде тетраэдров $(AlO_4)^{5-}$. Методом DFT/uB3PW91/SDD оптимизирована по минимуму потенциальной энергии структура, состоящая из 42 атомов, включающих в себя недостающие группы. Таким образом, разработана модель состава $Y_7Al_9O_{26}$, включающая основные группы и ИК-спектр, который согласуется с экспериментально определенным.

В рассчитанном ИК-спектре для модели $Y_7Al_9O_{26}$ на рис. 3а обнаруживаются наиболее интенсивные

полосы поглощения при $\nu = 825, 792, 735, 687, 570, 517, 480, 454, 426, 400 cm^{-1}$. В работе [3] и зарегистрированном нами спектре проявляются наиболее интенсивные полосы поглощения при 820 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям групп $\nu(Y-O, Al-O)$ и при 789, 729, 690, 567, 513, 475, 455, 430 cm^{-1} . При сопоставлении рассчитанных с экспериментальными значениями обнаружено, что соответствующие волновые числа совпадают с разбросом в диапазоне от -5 до $+4 cm^{-1}$. Сложности соотношения значений частот к отдельным группам обусловлены тем, что большинство из них относятся к колебаниям групп атомов, содержащих $Al-O$. При колебательной визуализации на фоне движения всех атомов по всему кластеру некоторые удалось идентифицировать (см. табл. 2).

При оптимальной геометрии для $Y_7Al_9O_{26}$ методом TD-SCF/DFT/rB3PW91/SDD вычислены энергии электронных уровней в синглетном состоянии. Наиболее интенсивные по величине энергетические переходы между уровнями представлены в табл. 3.

При сопоставлении рассчитанных длин волн поглощения с известными из литературы значениями для алюмоиттриевого граната [4, 13] отмечено наличие полос 0.255 и 0.340 мкм, а также слабо выраженной полосы при 0.455 мкм, которая появлялась в номинально чистых образцах. По расчетам (табл. 3

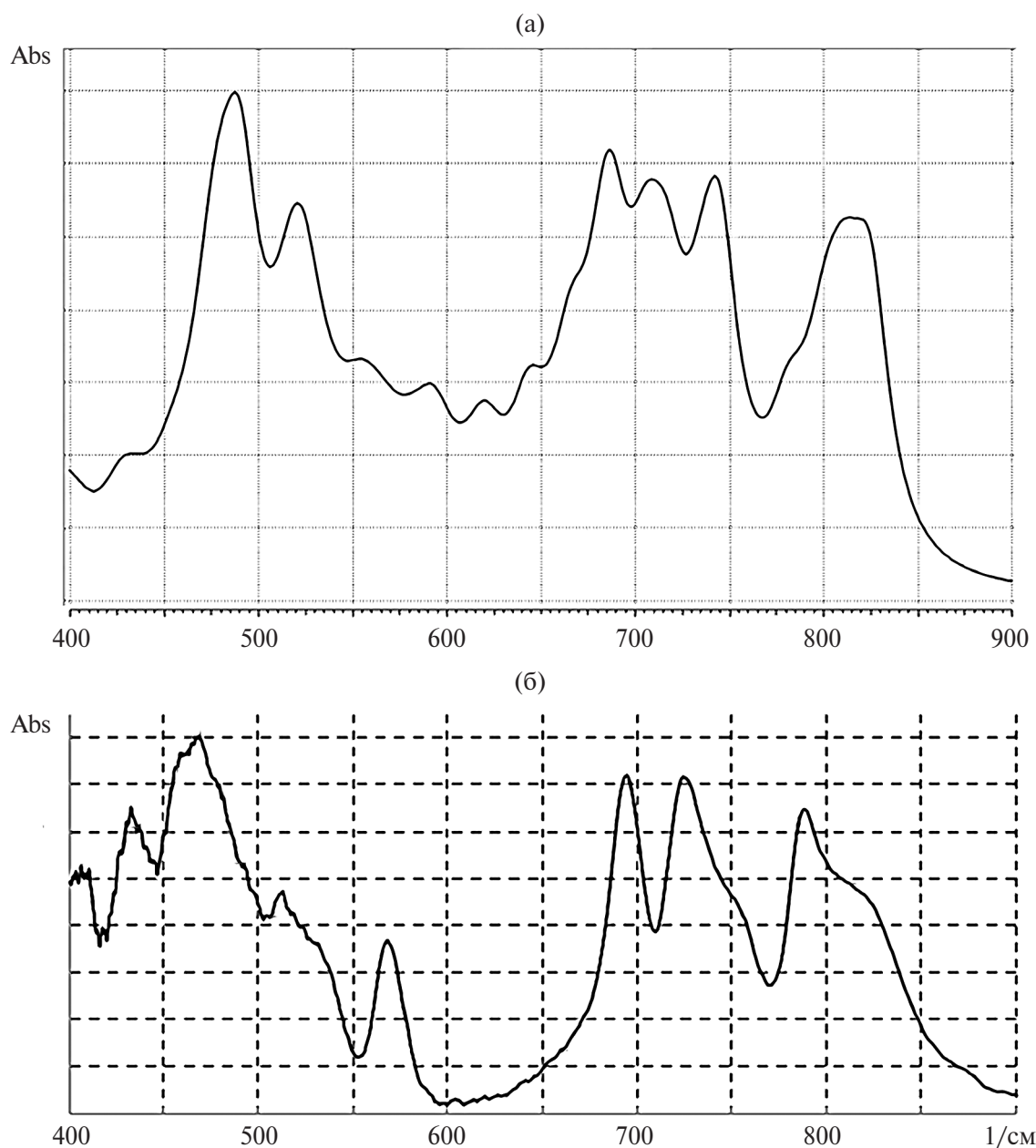
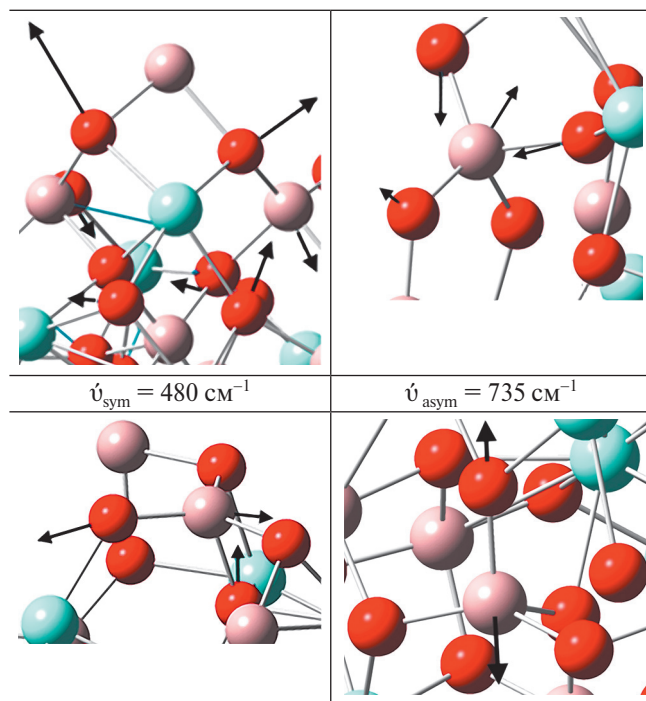


Рис. 3. (а) Рассчитанный ИК-спектр (состав $Y_7Al_9O_{26}$; scale factor – 1.0 и FWHM = 12 cm^{-1}), (б) зарегистрированный ИК-спектр алюмоиттриевого граната.

и рис. 4) наблюдаются высокоинтенсивные полосы поглощения вблизи 0.255 мкм и умеренно выраженные при 0.340 мкм для структуры, находящейся в синглетном состоянии, а также полосы поглощения от 0.271 до 0.607 мкм в триплетном состоянии. Переход из синглетного в триплетное состояние (интеркомбинационная конверсия (ИКК)) возможен в связи с близостью двух уровней вблизи длины волны 0.272 мкм . Люминесценция при таком переходе с последующим испусканием, вероятнее всего, будет наблюдаться в области УФ и видимого света, что подтверждается работами авторов [4], где диа-

пазон испускания составляет $0.250\text{--}0.850\text{ мкм}$ со слабой и широкой полосой в части приведенного диапазона $0.550\text{--}0.850\text{ мкм}$.

Более детальный характер поглощения при значениях длин волн 0.254 и 0.34 мкм в соответствии с работой [4] приписывают к дырочным центрам O_3^{2-} , ассоциированным с вакансиями при Al^{3+} (0.255 мкм) и с вакансиями при Y^{3+} (0.340 мкм). В табл. 4 приведены номер и вид NBO орбитали, принадлежащей к группе с наблюдаемыми энергетическими переходами.

Таблица 2. Виды колебаний групп атомов в соответствии с волновыми числами

Среди множества вычисленных переходов к поглощению на длине волны в 0.254 мкм можно отнести переход в связанных атомах Al_{19} и O_{25} . А при длине волны в 0.340 мкм наблюдаются переходы в системе связанных атомов O_{20} , O_{18} и Y .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантовой химии (Gaussian03w) построена и оптимизирована по минимуму потенциальной энергии модель кластера алюмоиттриевого граната. Модель включает в себя основные группы атомов: AlO_4^{5-} , AlO_6^{9-} , в которых O находится в тетраэдрических и октаэдрических позициях ($d4$ и $d6$ соответственно). Y представлен в виде групп YO_3^{3-} , YO_4^{5-} , YO_8^{13-} . В соответствии с моделью рассчитаны ИК-спектры. Полученные спектры соотнесены с экспериментальными и выявлены некоторые закономерности: для волновых чисел 450–600 cm^{-1} наблюдаются колебания, отнесенные к группам $(\text{AlO}_6)^{9-}$, $(\text{YO}_4)^{5-}$, а в области 600–800 cm^{-1} – к группам $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и связанным с ними атомами. В рассчитанных UV-Vis спектрах обнаружена возможность ИКК конверсии при длине волны в 0.272 мкм. Наблюдается высокоинтенсивная полоса поглощения при 0.255 мкм и менее выраженная при 0.340 мкм, а также умеренно выраженные в диапазоне от 0.4 до 1 мкм. Обнаружено, что полоса поглощения при 0.254 мкм ассоциируется с атомами Al и

Таблица 3. Энергия переходов и длина волны поглощения для $\text{Y}_7\text{Al}_9\text{O}_{26}$

Энергия перехода, эВ		Длина волны поглощения, мкм	
синглет	триплет	синглет	триплет
3.6	2.0	0.340	0.607
3.8	2.3	0.329	0.544
4.4	2.8	0.285	0.437
4.6	4.6	0.272	0.271
4.8	-	0.255	-
4.9	-	0.254	-

Таблица 4. Энергетические переходы и соответствующие им NBO орбитали

Длина волны, нм	Переходы электронов на соотв. NBO орбитали	NBO орбитали
254	201 → 207 201 → 209 201 → 210 201 → 211 201 → 212 201 → 213 201 → 215	201–LP* (Al_{19}) 211–LP (O_{25}) 213 – LP (O_{29}) 212–LP (Al_{26})
340	200 → 202 200 → 203	200–LP (O_{18}) 202–LP (O_{20}) 203–LP (O_{20})

LP, LP* – связывающая и разрыхляющая орбиталь, приписываемая неподеленным парам одного атома.

O, а при 0.340 мкм – с атомами кислорода O_3^{2-} , связанными с атомами иттрия.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10110, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10110/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осипов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Соломонов В.И., Лукьяшин К.Е., Орлов А.Н. // Фотоника. 2018. Т. 12. № 3. С. 318–334.
- Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing. G.L. // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 397.
- Lukowiak A., Wiglusz R.J., Maczka M., Gluchowski P., Strek W. // Chemical Physics Letters. 2010. V. 494. № 4–6. P. 279–283.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.033>
- Соломонов В.И., Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128, вып. 1. С. 5–9.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.01.48831.117-19>

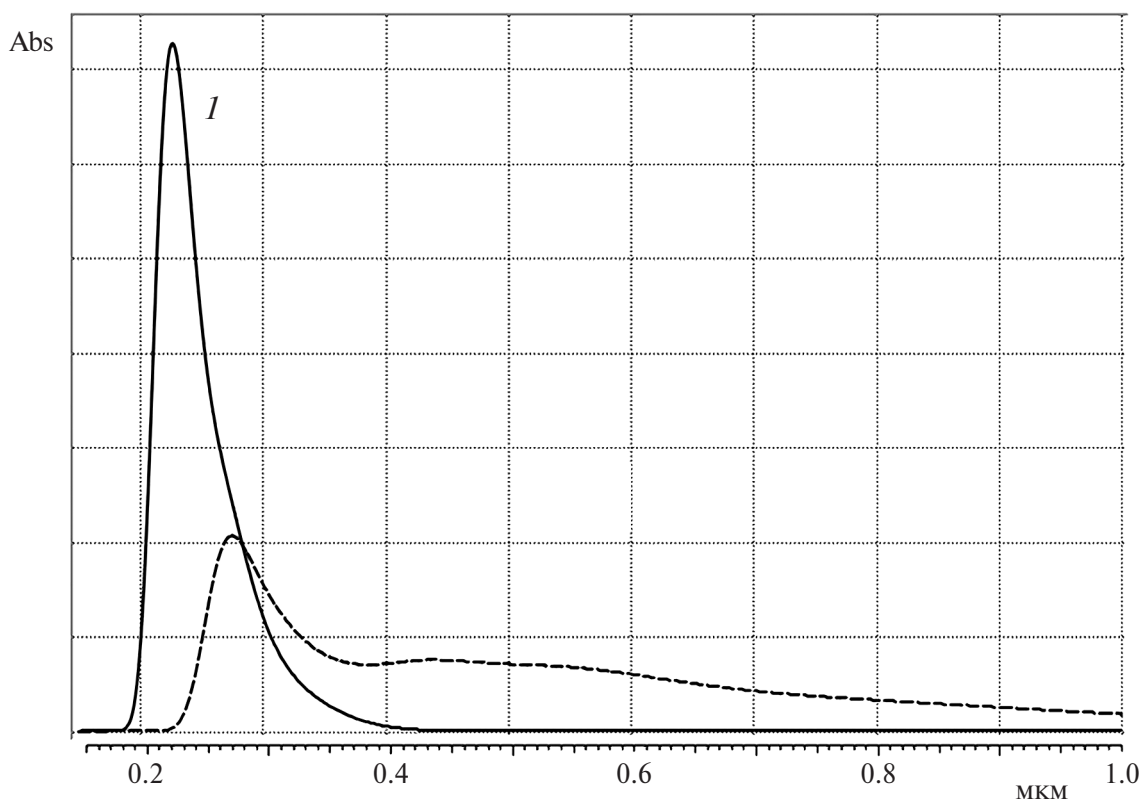


Рис. 4. Рассчитанный методом DFT/RB3PW91/SDD электронный спектр модели $Y_7Al_9O_{26}$ (1 – синглетное состояние, 2 – триплетное состояние).

5. Волженская Л.Г., Зоренко Ю.В., Пацаган Н.И., Пашковский М.В. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 1. С. 135.
6. Зоренко Ю.В., Пашковский М.В., Батенчук М.М., Лимаренко Л.Н., Назар И.В. // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 5. С. 776.
7. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V., et al. // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 17571–17580. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.071>
8. Bangjun L., Ke Gai, Qian W., Tong Z. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 19. P. 32318–32323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.098>
9. Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Дроботенко В.В., Плехович А.Д., Ростокина Е.Е. // Неорг. Матер. 2014. Т. 50. № 10. С. 1114–1118. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14100030>
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et.al. // Gaussian 03 Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2003.
11. Data retrieved from the Materials Project for $Y_3Al_5O_{12}$ (mp-3050) from database version v2022.10.28. <https://doi.org/10.17188/1204905>
12. Dobrzycki Ł., Bulska E., Pawlak D.A., Frukacz Z., Wozniak K. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 7656–7664. <https://doi.org/10.1021/ic049920z>
13. Роозе Н.С., Анисимов Н.А. // Опт. и спектр. 1975. Т. 38. № 3. С. 627.

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF DISPERSED SYSTEMS WITH THE YTTRIUM ALUMINUM GARNET BASE

C. D. Plekhovich^{a,*}, A. D. Plekhovich^b, A. M. Kutiin^b,
E. E. Rostokina^b, A. V. Budruev^a, T. Yu. Biryukova^a

^a Lobachevsky State University, Russia, Nizhny Novgorod, Russia

^b Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences (ICHPS RAS), Nizhny Novgorod, Russia

*E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

Laser material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), originally known in the form of a single-crystal, has been distributed and widely commercialized in the form of optical ceramics. The desire to expand the functionality of materials made of nanocrystals due to the size effect actualizes the study of the influence of their structure on the optical (vibrational and electronic) and other properties of new promising materials with the YAG base including glass ceramics. In this work, models of crystalline alumina-iodine garnet fragments have been calculated by DFT/uPBEPBE/SDD, DFT/uPBEPBE/lanl2DZ, and DFT/uB3PW91/SDD methods. The IR spectra were calculated by DFT/uPBEPBE/lanl2DZ method and the absorption bands of the calculated wave numbers were correlated with the measured ones. The electronic absorption spectrum and energy levels were calculated by the DFT/RB3PW91/SDD method.

Keywords: alumina garnet, structural fragments, IR and CD spectra, electronic spectrum

REFERENCES

1. Osipov V.V., Shitov V.A., Maksimov R.N., Solomonov V.I., Lukyashin K.E., Orlov A.N. // *Photonics*. 2018. V. 12. № 3. P. 318–334.
2. Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2006. V. 36. P. 397.
3. Lukowiak A., Wiglusz R.J., Maczka M., Gluchowski P., Strek W. // *Chemical Physics Letters*. 2010. V. 494. № 4–6. P. 279–283.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.033>
4. Solomonov V.I., Osipov V.V., Shitov V.A., Lukyashin K.E., Bubnova A.S. // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128, Iss. 1. P. 5–9.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.01.48831.117-19>
5. Volzhenskaya L.G., Zorenko Y.V., Patsagan N.I., Pashkovsky M.V. // *Opt. and Spectrum*. 1987. V. 63. № 1. P. 135.
6. Zorenko Y.V., Pashkovsky M.V., Batenchuk M.M., Limarenko L.N., Nazar I.V. // *Opt. and Spectrum*. 1996. V. 80. No. 5. P. 776.
7. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V., et al. // *Ceramics International*. 2016. V. 42. P. 17571–17580.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.071>
8. Bangjun L., Ke Gai, Qian W., Tong Z. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 19. P. 32318–32323.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.098>
9. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Rostokina E.E. // *Neorg. Mater.* 2014. V. 50. № 10. P. 1114–1118.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14100030>
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. // *Gaussian 03 Gaussian, Inc., Wallingford, CT*. 2003.
11. Data retrieved from the Materials Project for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (mp-3050) from database version v2022.10.28.
<https://doi.org/10.17188/1204905>
12. Dobrzycki Ł., Bulska E., Pawlak D.A., Frukacz Z., Wozniak K. // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 7656–7664.
<https://doi.org/10.1021/ic049920z>
13. Roose N.S., Anisimov N.A. // *Opt. and Spectrum*. 1975. V. 38. № 3. P. 627.

УДК 539.194: 535.37

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СИНГЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПАРА-АМИНОТИОФЕНОЛА В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА И *n*-ГЕКСАНА© 2024 г. С. Н. Цеплина^{1, *}, Е. Е. Цеплин¹¹Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

*E-mail: SN_Tseplina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Получены спектры оптического поглощения *para*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола. Выполнен расчет методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) с учетом модели поляризуемого континуума электронных спектров молекулы *p*-аминотиофенола в *n*-гексане и ее водородного комплекса с двумя молекулами метанола в растворе метанола. На основании данных расчетов проведена интерпретация основных полос поглощения и показано, что второе возбужденное синглетное состояние формируется электронным переходом $\pi \rightarrow \sigma^*$ типа, который вносит существенный вклад в первую полосу поглощения *n*-аминотиофенола в рассматриваемых растворах.

Ключевые слова: электронно-возбужденные состояния, водородный комплекс, модель поляризуемого континуума, *n*-аминотиофенол

DOI: 10.31857/S0023119324040032 EDN: TQGVJR

ВВЕДЕНИЕ

Молекула *n*-аминотиофенола становится все более важной молекулой-зондом в методе комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью [1–4], включая разработку биосенсоров [5, 6], а также и в других областях нанонауки [7–10]. При этом часто при рассмотрении механизмов процессов, протекающих с участием *n*-аминотиофенола, необходимы данные об энергии и симметрии низших возбужденных электронных состояниях, граничных молекулярных орбиталях и величинах энергетической щели ЗМО-ВМО [2, 9–11]. Такие данные для молекулы *n*-аминотиофенола в газовой фазе рассчитаны методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(d,p) в работе [12], где первая низкоэнергетичная полоса поглощения в области длин волн ~ 300 нм относится к переходу с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую вакантную молекулярную орбиталь (ВЗМО $\rightarrow$ НВМО) в первое возбужденное синглетное состояние (S_1), а следующая полоса (~ 250 нм) к ВЗМО $\rightarrow$ НВМО+1 в состоянии S_3 . Это отнесение согласуется с ранее сделанным отнесением первой полосы поглощения *n*-аминотиофенола в работе [13], где ее соотносят с аналогичной первой бензольной полосой L_b . Однако применение *n*-аминотиофенола в практических целях происходит преимущественно в жидких средах, а форма кривых экспериментального спектра поглощения *n*-аминотиофенола в различных рас-

творах свидетельствует о наличии в низкоэнергетичной области поглощения (390–280 нм) двух синглетных электронных переходов, что требует уточнения интерпретации спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворах.

Для теоретического описания взаимодействия молекул растворенного вещества с континуумом растворителя предложено ряд теоретических моделей [14, 15], одной из наиболее распространенных среди них является модель поляризуемого континуума (PCM) [16]. Применение этой модели с теорией временной зависимости функционала плотности (TDDFT) хорошо описывает сдвиги полос поглощения и люминесценции в различных растворителях [17–22]. При этом в полярных растворителях, наряду с учетом влияния общего эффекта растворителя, необходимо учитывать часть молекул растворителя, образующих водородные связи с молекулой растворенного вещества [14, 20–25]. Для образования водородных связей необходимо наличие во взаимодействующих молекулах донорно-акцепторных функциональных групп [26]. Например, для ряда соединений с карбонильными группами и гидроксильной группой [21, 22, 24, 25] было показано, что хорошее воспроизведение экспериментальных сдвигов полос поглощения в растворе метанола по сравнению с неполярным растворителем (*n*-гексаном) наблюдается при расчете водородного комплекса молекулы с таким количеством молекул

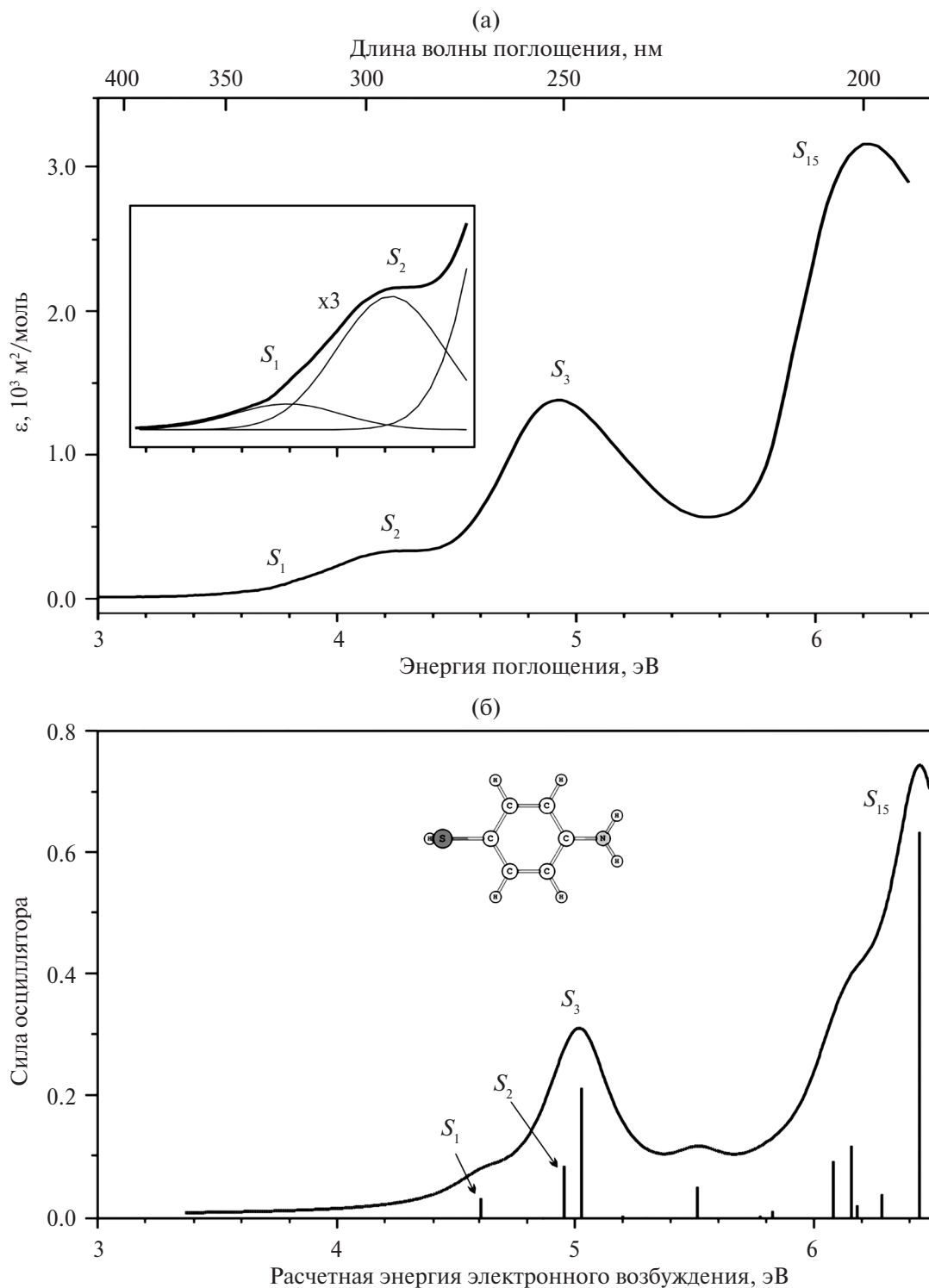


Рис. 1. (а) спектр оптического поглощения *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана; вставка — низкоэнергетическая часть спектра с увеличенной в 3 раза концентрацией, разложенная на кривые Гаусса; (б) расчет методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) электронного спектра молекулы *n*-аминотиофенола в *n*-гексане; в верхней части рисунка приведена оптимизированная по полной энергии геометрическая структура молекулы.

метанола, которое равно количеству функциональных групп в молекуле.

В настоящей работе записаны спектры поглощения *n*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и

метанола, которые совпадают со спектрами его поглощения, записанными ранее другими авторами [13, 27, 28]. Расчеты электронных спектров *n*-аминотиофенола в отмеченных растворах выполнены

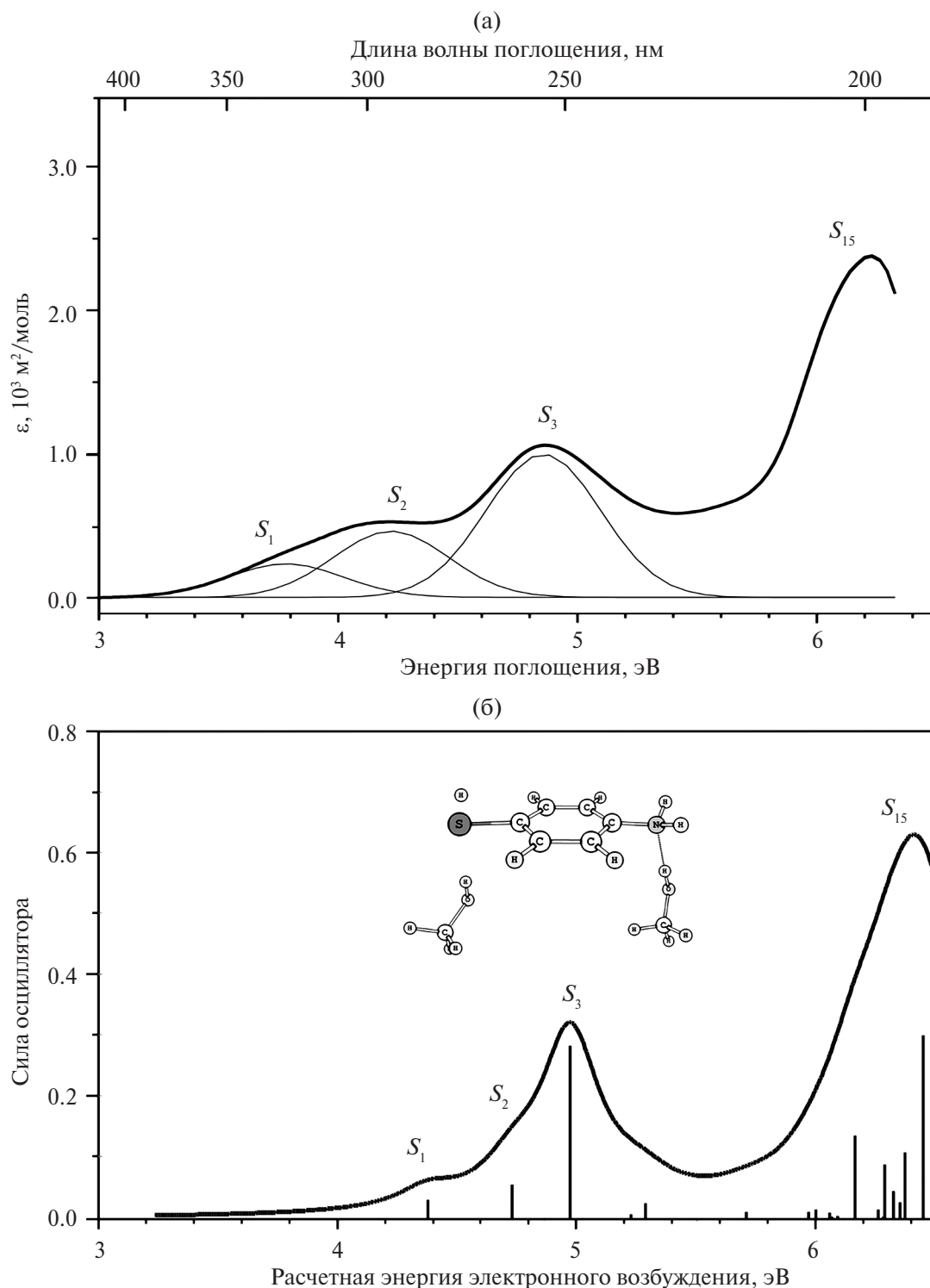


Рис. 2. (а) спектр оптического поглощения *п*-аминотиофенола в растворе метанола, с разложением низкоэнергетической части спектра на кривые Гаусса; (б) расчет методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) в растворе метанола электронного спектра водородного комплекса молекулы *п*-аминотиофенола с двумя молекулами метанола; в верхней части рисунка приведена оптимизированная по полной энергии геометрическая структура рассчитанного водородного комплекса.

с учетом влияния растворителя на основе модели поляризуемого континуума, где при расчете в растворе метанола учитывалась также часть молекул метанола из первичной сольватной оболочки.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения *п*-аминотиофенола (Aldrich, $\geq 97\%$) записаны в растворе метанола (Fluka, Hydralan $\geq 99.99\%$) и в растворе *н*-гексана (Panreac,

Таблица 1. Отнесение спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола на основании расчета PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p)

<i>S</i>	ЗМО-ВМО	Молекула (газовая фаза)		<i>n</i> -гексан		Молекула PCM (<i>n</i> -гексан)		Метанол		Н-комплекс PCM (метанол)	
		$E^{\text{рас}}$	f	$E^{\text{экс}}$	ϵ	$E^{\text{рас}}$	f	$E^{\text{экс}}$	ϵ	$E^{\text{рас}}$	f
$S_1(B_2)$	$\pi_3(b_1) \rightarrow \pi_4^*(a_2)$	4.63	0.0219	3.79 ^a	0.07 ^a	4.60	0.0325	3.78 ^a	0.23 ^a	4.38	0.0311
$S_2(B_1)$	$\pi_3(b_1) \rightarrow \sigma_{(N-H)_3}^*(a_1)$	4.88	0.0012	4.25	0.33	4.95	0.0861	4.22	0.53	4.73	0.0565
$S_3(A_1)$	$\pi_3(b_1) \rightarrow \pi_5^*(b_1)$	5.07	0.2094	4.92	1.38	5.02	0.2142	4.86	1.06	4.97	0.2850
$S_{15}(A_1)$	$\pi_2(a_2) \rightarrow \pi_4^*(a_2)$	6.54	0.4750	6.23	3.16	6.44	0.6332	6.23	2.38	6.44	0.3026

S — номера возбужденных синглетных состояний с указанием приближенной симметрии в группе C_{2v} ; ЗМО-ВМО — тип пары МО с преимущественным вкладом в электронный переход; $E^{\text{рас}}$ и $E^{\text{экс}}$ — расчетные и экспериментальные вертикальные энергии электронных переходов (эВ); f — сила осциллятора; ϵ — молярный показатель поглощения 10^3 (м²/моль).

^a Данные получены из разложения кривой поглощения на гауссианы.

≥95%) в кварцевой кювете с оптической длиной пути 2 мм на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 со скоростью сканирования 420 нм/мин и спектральной шириной щели 1 нм.

Квантово-химические расчеты выполнялись методом электронной плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP с базисным набором 6-311+G(d,p) с использованием пакета программ Gaussian 09 [29]. Расчеты электронных спектров были выполнены методом TDDFT на основе функционала B3LYP и того же базисного набора 6-311+G(d, p) для 50 возбужденных синглетных состояний. Для учета общих эффектов растворителей *n*-гексана и метанола при оптимизации геометрии и расчетах электронных спектров использовалась модель поляризуемого континуума (PCM) с использованием формализма интегральных уравнений. В рамках этой модели для построения полости молекулы в диэлектрическом континууме были использованы Ван-дер-Ваальсовы сферы [16] со стандартными радиусами универсального силового поля и электростатическим масштабным коэффициентом $\alpha = 1.1$. Для визуализации геометрии и симуляции расчетных электронных спектров применялась программа Chemcraft 1.7 [30]. Расчетный электронный спектр симулировался с помощью кривых Лоренца с шириной на полувысоте 0.3 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения *n*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола, полученные в настоящей работе, представлены на рис. 1а и 2а. В области энергии до 5.2 эВ в полученных спектрах выделяются две полосы поглощения с максимумами при ~4.2 и ~4.9 эВ. Однако при энергии ~3.7 эВ (~330 нм) на кривых поглощения наблюдается перегиб, что свидетельствует о наличии в первой полосе погло-

щения двух электронных переходов. Такой же перегиб кривой поглощения наблюдается в спектрах поглощения *n*-аминотиофенола, записанных ранее другими авторами, в растворах метанола и этанола [13, 27, 28]. Разложение кривых поглощения, записанных в растворах метанола и *n*-гексана, в рассматриваемой области энергий подтверждает предположение о наличии в этом энергетическом диапазоне трех электронных переходов (рис. 1а и 2а).

Рассчитанный в настоящей работе электронный спектр молекулы *n*-аминотиофенола (соответствует газовой фазе) методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) совпадает с таковым, рассчитанным тем же методом в работе [12]. Этот расчет также показывает в обсуждаемой области энергий три синглетных электронных перехода (табл. 1). Но сила осциллятора перехода во второе возбужденное состояние S_2 почти в 20 раз меньше, чем у перехода в первое возбужденное состояние S_1 , и в 180 раз меньше, чем у перехода в состояние S_3 . Вследствие этого наличие слабоинтенсивного перехода S_2 не должно отражаться на форме кривой поглощения *n*-аминотиофенола в газовой фазе.

В растворах происходит взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, что приводит к изменению электронного и, в некоторых случаях, конформационного строения молекулы, которое в свою очередь обуславливает изменение энергий и интенсивностей электронных переходов. Расчет электронного спектра молекулы *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана с использованием модели поляризационного континуума показан на рис. 1б. В области энергий до 5.2 эВ расчет показывает наличие трех синглетных переходов. При этом в отличие от газовой фазы сила осциллятора электронного перехода в состояние S_2 значительно увеличивается и становится даже больше

интенсивности первого синглетного перехода S_1 (табл. 1). Разложение кривой поглощения в низкоэнергетичной области (вставка на рис. 1а) соответствует данным расчета. Отнесение спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана приведено в табл. 1. Согласно разложению кривой поглощения на кривые Гаусса, максимум первого синглетного перехода наблюдается при энергии 3.79 эВ с молярным показателем поглощения $\epsilon = 0.07 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$. По данным расчета электронного спектра этот переход происходит преимущественно с ВЗМО $\pi_3(b_1)$ на НВМО $\pi_4^*(a_2)$ в возбужденное синглетное состояние $S_1(B_2)$. При обозначении орбиталей и возбужденных состояний в скобках указана приближенная симметрия молекулы *n*-аминотиофенола в точечной группе C_{2v} . Максимум второго электронного перехода расположен при энергии 4.25 эВ ($\epsilon = 0.33 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$), и он преимущественно происходит с ВЗМО $\pi_3(b_1)$ на третью ВМО $\sigma_{(N-H)_3}^*(a_1)$, локализованной преимущественно на NH_2 группе, в синглетное состояние $S_2(B_1)$. Вторая полоса с максимумом при энергии 4.92 эВ ($\epsilon = 1.38 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$) формируется в процессе электронного перехода преимущественно с ВЗМО $\pi_3(b_1)$ на вторую ВМО $\pi_5^*(b_1)$ в третье синглетное состояние $S_3(A_1)$. Третья, самая интенсивная полоса в спектре поглощения *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана, согласно расчетным данным, соответствует преимущественно электронному переходу со второй ЗМО $\pi_2(a_2)$ на НВМО $\pi_4^*(a_2)$ в возбужденное синглетное состояние $S_{15}(A_1)$. Положение электронных переходов в возбужденные состояния S_4-S_{14} , расположенные между максимумами второй и третьей полос, нельзя однозначно установить на основе имеющихся экспериментальных и расчетных данных.

Аналогичная картина наблюдается и для спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворе метанола (рис. 2а). При расчете электронного спектра *n*-аминотиофенола в растворе метанола для учета влияния растворителя, наряду с моделью поляризуемого континуума, рассматривался водородный комплекс молекулы *n*-аминотиофенола с двумя молекулами метанола (по числу функциональных групп молекулы *n*-аминотиофенола). Структура комплекса приведена на рис. 2б. Отнесение наблюдаемых полос аналогично отнесению в растворе *n*-гексана и приведено в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в спектре поглощения *n*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола на пер-

вой полосе поглощения наблюдается перегиб, что свидетельствует о наличии в этой полосе двух электронных переходов. Расчет электронного спектра методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) с учетом модели поляризуемого континуума *n*-гексана воспроизводит в низкоэнергетичной (до 5.2 эВ) области поглощения *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана три электронных перехода, происходящих с ВЗМО $\pi_3(b_1)$, на три различных ВМО $\pi_4^*(a_2)$, $\sigma_{(N-H)_3}^*$ и $\pi_5^*(b_1)$. А расчет этим же методом водородного комплекса молекулы *n*-аминотиофенола с двумя молекулами метанола с учетом поляризуемого континуума метанола воспроизводит эти же электронные переходы в спектре поглощения в растворе метанола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Спектр” ИФМК УФИЦ РАН. Авторы также благодарят ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН за предоставленную возможность использования суперкомпьютера для проведения квантово-химических расчетов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания по теме НИР ИФМК УФИЦ РАН: И223011200702-4 “Электронные, спиновые и квантовые процессы, динамика электронных систем, в молекулах, органических и неорганических кристаллах, перспективных функциональных материалах”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan X., Zhao H., Song H., Ma J., Shi X. // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 281. № 15, 121566.
2. Wang H., Liu Y., Rao G., Wang Y., Du X., Hu A., et al. // Analyst. 2021. V. 146, № 16. P. 5008.
3. Itoh T., Procházka M., Dong Z.-C., Ji W., Yamamoto Y.S., Zhang Y., Ozaki Y. // Chem. Rev. 2023. V. 123. № 4. P. 1552.
4. Al-Shammari R.M., Baghban M.A., Alattar N., Gowen A., Gallo K., Rice J.H., Rodriguez B.J. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10. № 36. P. 30871.
5. File N., Carmicheal J., Krasnoslobodtsev A.V., Japp N.C., Souček J.J., Chakravart S., et al. // Biosensors. 2022. V. 12. № 1. P. 25.
6. Valério E., Abrantes L.M., Viana A.S. // Electroanalysis. 2008. V. 20. № 22. P. 2467.
7. Park W.-H., Kim Z.H. // Nano Letters. 2010. V. 10. № 10. P. 4040.
8. Tsutsui M., Taniguchi M., Kawai T. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 30. P. 10552.
9. Bhadoria P., Ramanathan V. // Chem. Phys. 2023. V. 571. 111910.

10. *Alessandri I.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. № 28. e202205013.
11. *Watanabe S., Kaneko S., Fujii S., Nishino T., Kasai S., Tsukagoshi K., Kiguchi M.* // *Japanese Journal of Applied Physics.* 2017. V. 56. № 6. 065202.
12. *Zhao L.-B., Huang R., Huang Y.-F., Wu D.-Y., Ren B., Tian Z.-Q.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. № 13. 134707.
13. *Osawa M., Matsuda N., Yoshii K., Uchida I.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 48. P. 12702.
14. *Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. № 8. P. 2161.
15. *Tomasi J., Persico M.* // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. № 7. P. 2027.
16. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. № 8. P. 2999.
17. *Vetta M., Menger M.F.S.J., Nogueira J.J., Gonzalez L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. № 11. P. 2975.
18. *Gustavsson T., Banyasz A., Lazzarotto E., Markovitsi D., Scalmani G., Frisch M.J., et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 2. P. 607.
19. *Sancho M.I., Almandoz M.C., Blanco S.E., Castro E.A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. P. 8895.
20. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // *Опт. и спектр.* 2021. Т. 129. № 5. С. 599.
21. *Tseplin E.E., Tseplina S.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 716. P. 142.
22. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 125. № 4. С. 485.
23. *Improta R., Barone V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. №. 44. P. 14320.
24. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52. № 6. С. 517.
25. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 2. С. 286.
26. *Reichardt C., Welton T.* *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 718 p.
27. *Merlen A., Gadenne V., Romann J., Chevallier V., Patrone L., Valmalette J.C.* // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. № 21. 215705.
28. *Yamamoto Y.S., Kayano Y., Ozaki Y., Zhang Z., Kozu T., Itoh T., Nakanishi S.* *Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Spectrum of Non-Resonant Aromatic Amine Showing Raman Forbidden Bands.* 2016. <http://arxiv.org/abs/1610.08270>
29. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., et al.* *Gaussian 09, Revision C.1,* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
30. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* *Chemcraft version 1.7* [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.chemcraftprog.com>

LOW-ENERGY EXCITED SINGLET STATES OF PARA-AMINOTHIOPHENOL IN METHANOL AND N-HEXANE SOLUTIONS

S. N. Tseplina^a, * and E. E. Tseplin^a

^a *Institute of Molecular and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

*e-mail: SN_Tseplina@mail.ru

Abstract — Optical absorption spectra of para-aminothiophenol in n-hexane and methanol solutions have been obtained. The calculation has been carried out using the TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) method taking into account the polarizable continuum model of the electronic spectra of the *p*-aminothiophenol molecule in *n*-hexane and its hydrogen-bonded complex with two methanol molecules in a methanol solution. Based on these calculations, the main absorption bands are interpreted and it is shown that the second excited singlet state is formed by a $\pi \rightarrow \sigma^*$ electronic transition, which makes a significant contribution to the first absorption band of *p*-aminothiophenol in these solutions.

Keywords: electronically excited states, hydrogen complex, polarizable continuum model, *p*-aminothiophenol

УДК 691.175

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ДОПИРОВАННЫХ β -КЕТОИМИНАТАМИ ДИФТОРИДА БОРА

© 2024 г. Р. Е. Бодык^{1,*}, А. А. Хребтов^{1,2}, Г. О. Третьякова^{1,2},
Е. В. Федоренко², А. Г. Мирочник²

¹Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, о. Русский, Владивосток, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия

*E-mail: bodyk.re@dyfu.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Получены полимерные люминесцентные композиции на основе поликарбоната и полистирола, допированные β -кетоиминами дифторида бора. Исследованы люминесцентные свойства 12 красителей с различными заместителями. Изучено влияние концентрации β -кетоимина дифторида бора на спектральные свойства образцов. Установлено, что для исследуемых красителей характерна мономерная люминесценция даже при десятикратном увеличении концентрации люминофора (0.05–0.5%). Обнаружено, что композиции, содержащие красители 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-онат дифторида бора (1a) и 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-онат дифторида бора (2a), в полистироле проявляют эксиплексную люминесценцию.

Ключевые слова: β -кетоиминаты дифторида бора, полимерные композиции, люминесценция, эксиплексы, полистирол, поликарбонат

DOI: 10.31857/S0023119324040042 EDN: TQFFET

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные полимерные материалы находят широкое применение в науке и технике и являются объектом пристального исследования. Они обладают рядом превосходных свойств, таких как высокая стабильность и технологичность. Высокая жесткость полимерной матрицы может индуцировать длительное послесвечение [1, 2], что может быть использовано для целей сенсорики [3], биовизуализации [4] и скрытого хранения информации [5]. На основе полимерных люминесцентных материалов разрабатываются органические светоизлучающие диоды, фотоэлектрические элементы, транзисторы [6–8]. Также их применяют при создании люминесцентных сенсоров, для целей биомедицинской визуализации [9–11] и в качестве smart-материалов [9].

В качестве красителей в полимерных люминесцентных материалах применяют различные органические люминофоры, например β -дикетонаты дифторида бора [12, 13], спектральные свойства которых изучены достаточно широко [14]. β -кетоиминаты дифторида бора являются структурными и электронными аналогами β -дикетонатов дифторида бора. Благодаря большому коэффициенту молярной

экстинкции и высокому квантовому выходу люминесценции в кристаллическом состоянии [15], а также способности к агрегационно- и кристаллизационно-индуцированной эмиссии и механохромизму β -кетоиминаты дифторида бора представляют собой перспективный класс люминофоров [8–10]. В отличие от полимерных композиций с β -дикетонатами дифторида бора, свойства полимерных материалов на основе β -кетоимина дифторида бора на сегодняшний день изучены недостаточно: известны лишь несколько работ, посвященных полимерам, функционализированным β -кетоиминами дифторида бора [18–20]. В связи с этим интерес представляет исследование спектральных свойств полимерных композиций, допированных β -кетоиминами дифторида бора.

В данной работе получены полимерные люминесцентные композиции (ПЛК) на основе полистирола (ПС) и поликарбоната (ПК), допированные β -кетоиминами дифторида бора, структурные формулы которых приведены на схеме 1. Исследовано влияние природы полимерной матрицы, а также концентрации люминофора на спектральные свойства ПЛК.

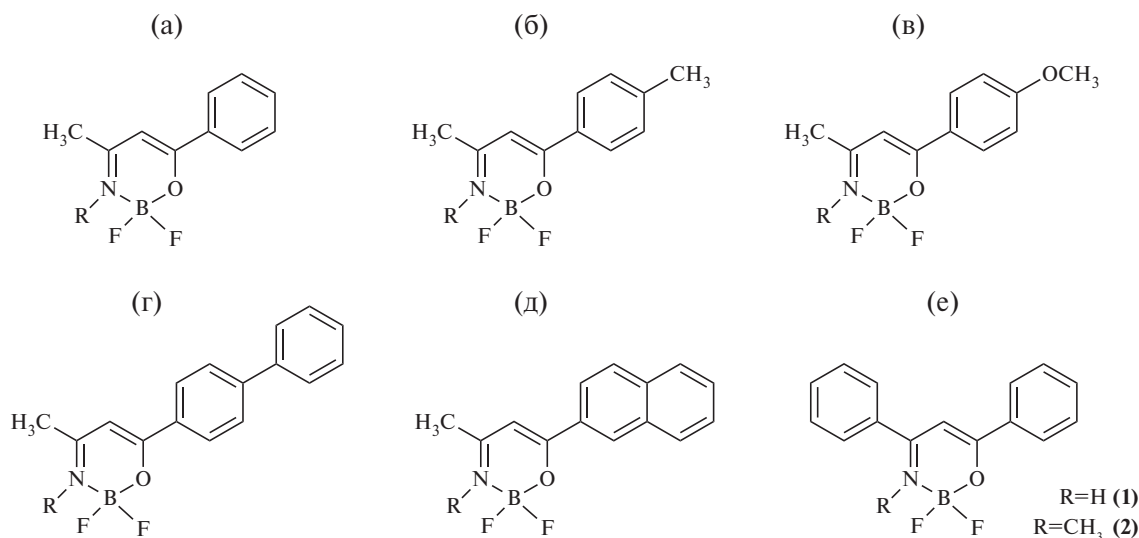


Схема 1. Структурные формулы β -кетоиминатов дифторида бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1a-1f** и **2a-2f** были получены по следующим методикам: **1a** и **2a** по [21], **1b-1d** и **2b-2d** по [22], **1e** по [23], **2e** по [24]. Данные ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии полученных соединений соответствуют ранее опубликованным.

Синтез 1f

Получение

3-амино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она

Соединение 2,2-дифторо-4-(4-метилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (0.44 г, 1.9 ммоль) растворяли в ацетонитриле (20 мл). После этого к реакционной смеси постепенно добавляли водный раствор аммиака (25%, 1 мл, 6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч (за ходом реакции следили по ТСХ). Реакционную смесь экстрагировали дихлорметаном и промывали водой. Органический слой осушили сульфатом натрия, растворитель выпаривали. Образовавшийся осадок перекристаллизовывали из изопропанола (выход 0.31 г, 94%).

Спектр ИК (KBr): $\nu = 3250$ (N-H), 1633 (C=N), 1612 (C=O), 1510–1573 cm^{-1} (C=C). Спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$: 175.10; найдено: 174.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$: C 75.40, H 7.48; N 7.99; найдено: C 74.61, H 7.58, N 7.07.

Получение

3-амино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-оната дифторида бора (**2f**)

Смесь 3-амино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она (0.25 г, 1.4 ммоль) с эфиром трифторида бора

(0.8 мл, 2.8 ммоль) в дихлорметане (10 мл) перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. После этого реакционную смесь промывали водой, засыпали осушителем. Растворитель упаривали, образовавшийся осадок перекристаллизовывали из изопропанола (выход 0.21 г, 68%).

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.33 (s, 3H; CH_3 -Ch), 2.42 (s, 3H; CH_3 -Ph), 6.07 (s, 1H; ChH), 7.25–7.28 (m, 2H; ArH), 7.84–7.86 м.д. (m, 2H; ArH); ^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3): δ = 21.68; 115.99; 127.57; 129.45; 129.71; 171.18; 224.98 м.д. Спектр ИК (KBr): $\nu = 3327$ (N-H), 1620 (C=N), 1543 cm^{-1} (C=C); спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NOBF}_2$: 223.10; найдено: 222.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NOBF}_2$: C 59.24, H 5.42; N 6.28; найдено: C 57.99, H 5.61, N 6.35.

Синтез 2f

Получение

3-метиламино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она

Соединение 2,2-дифторо-4-(4-метилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (0.5 г, 2.2 ммоль) растворяли в ацетонитриле (20 мл). После этого к реакционной смеси добавляли водный раствор метиламина (40%, 0.6 мл, 6.7 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч (за ходом реакции следили по ТСХ). Реакционную смесь экстрагировали дихлорметаном и промывали водой. Органический слой осушили сульфатом натрия, растворитель выпаривали. Образовавшийся осадок светло-желтого цвета перекристаллизовывали из изопропанола (выход 0.35 г, 83%).

Спектр ИК (KBr): $\nu = 1638$ (C=N), 1614 (C=O), 1561 см^{-1} (C=C); Спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$: 189.12; найдено: 188.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$: C 76.16 H 7.99; N 7.40; найдено: C 75.83, H 8.09, N 7.51.

Получение

3-метиламино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-оната дифторида бора (2f)

Смесь 3-метиламино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она (0.33 г, 1.7 ммоль) с эфиром трифторида бора (1.0 мл, 3.5 ммоль) в толуоле (20 мл) перемешивали на магнитной мешалке при нагревании до 80°C в течение 4 ч. После этого реакционную смесь экстрагировали хлористым метилом, промыли водой, засыпали осушителем. Растворитель упаривали, образовавшийся белый осадок перекристаллизовывали из смеси изопропанола и ацетонитрила (выход 0.21 г, 53%).

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.25$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-Ch}$), 2.40 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-Ph}$), 6.01 (s, 1H; ChH), 7.22–7.25 (m, 2H; ArH), 7.79–7.82 м.д. (m, 2H; ArH); ^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.63$; 32.78, 95.03, 115.99; 127.15; 129.36; 129.58; 142.75, 171.07; 224.98 м.д. Спектр ИК (KBr): $\nu = 1628$ (C=N), 1551 см^{-1} (C=C); Спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NOBF}_2$: 253.14; найдено: 236.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NOBF}_2$: C 61.69; H 7.17; N 5.53; найдено: C 61.03, H 7.28, N 5.61.

ПС марки ПСМ-115 (“НеваРеактив”) и ПК (Acros Organics) были предварительно очищены методом переосаждения с помощью гексана (“НеваРеактив”) из раствора в дихлорметане (“НеваРеактив”).

Индивидуальность синтезированных соединений контролировалась методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Sorbfil и Silufol, элюирование вели в системах хлороформ, хлороформ-гексан. Растворители производителей “Экос 1” и “НеваРеактив” использовались без дополнительной очистки.

Пленки (толщина 40 ± 5 мкм) на основе ПС и ПК, допированные красителями **1a-1f** и **2a-2f** (концентрации 0.05 и 0.5%), получены методом формирования из раствора. Растворы получены добавлением 0.25 г ПС и ПК и точных навесок **1a-1f** и **2a-2f** в 5 мл 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) (“Экос 1”). Для изготовления пленок наносили раствор на стеклянную подложку и высушивали в течение 24 ч в закрытой камере. Затем пленки отделяли от стекол.

Стационарные спектры возбуждения люминесценции и люминесценции пленок регистрировали

на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301, спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550. Спектры флуоресценции с временным разрешением и кинетика затухания люминесценции измерены по технологии времякоррелированного счета одиночных фотонов на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре PicoQuant FluoTime 200, источник возбуждения PicoQuant LDH-PC-375 ($\lambda = 370$ нм). ИК спектры записывались на спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu) в таблетках KBr. Спектры ВЭЖХ записывались в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов, источник ионизации ESI, масс-спектрометрический детектор LCMS-2010EV (Shimadzu), образцы вводили в детектор в системе ацетонитрил–вода–9:1. Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) и ^{13}C (100 МГц) были записаны на спектрометре BRUKER WH 400 в дейтерохлороформе с использованием тетраметилсилана в качестве стандарта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные характеристики композиций на основе **1a-1g** и **2a-2g** в ПС и ПК матрице с концентрацией люминофора 0.05% сведены в табл. 1, 2. Из полученных данных следует, что для красителей группы **1** спектральные свойства в ПК и ПС матрицах схожи. При сравнении спектральных свойств ПЛК со спектральными свойствами растворов тех же красителей в хлороформе (табл. 1) также не было выявлено значительных различий, кроме образца **1e**, для которого наблюдается гипсохромный сдвиг максимума спектра люминесценции в ПК и ПС матрицах ($\lambda_{\text{люм}} = 418$ нм) относительно раствора ($\lambda_{\text{люм}} = 450$ нм).

Для большинства образцов группы **2**, также как для красителей группы **1**, при переходе от ПК матрицы к ПС существенных изменений спектрально-люминесцентных свойств не обнаружено. При сравнении спектральных свойств красителей группы **2** в полимерной матрице и в хлороформе (табл. 2) выявлено, что для ПЛК на основе **2c** наблюдается гипсохромный сдвиг максимума люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 410$ (ПК), $\lambda_{\text{люм}} = 413$ (ПС)) относительно раствора ($\lambda_{\text{люм}} = 430$ нм). Для остальных образцов различия спектральных свойств в растворе и полимерной матрице незначительны. Это указывает на схожее спектральное поведение исследуемых люминофоров в растворах и полимерной матрице.

Проведено исследование кинетики затухания люминесценции полученных ПЛК (табл. 1, 2). Обнаружено, что для исследуемых красителей в полимерной матрице кинетика затухания моноэкспо-

Таблица 1. Спектральные характеристики люминофоров **1a-1f** в ПС и ПК матрицах (концентрация 0.05%) и хлороформе (концентрация 1×10^{-5} моль/л)

Люминофор	Полимер, растворитель	$\lambda_{\text{полг}},$ нм	$\lambda_{\text{люм}},$ нм	$\tau_1^*,$ нс ($A_1, \%$)	$\tau_2^*,$ нс ($A_2, \%$)	$\tau_{\text{ср}}^*,$ нс	χ^2
1a	ПК	325	431	1.34	—	1.34	0.85
	ПС	330	413	1.21 (84)	3.17 (16)	1.52	1.07
	Хлороформ	330	420	—	—	—	—
1b	ПК	330	411	1.69	—	1.69	1.49
	ПС	335	415	1.63	—	1.63	1.33
	Хлороформ	336	443	—	—	—	—
1c	ПК	340	403	1.67	—	1.67	1.19
	ПС	345	406	1.54	—	1.54	0.96
	Хлороформ	350	390	—	—	—	—
1d	ПК	340	410	1.25	—	1.25	0.95
	ПС	345	416	1.34	—	1.34	1.01
	Хлороформ	350	415	—	—	—	—
1e	ПК	340	418	2.49	—	2.49	1.43
	ПС	345	418	2.96	—	2.96	1.25
	Хлороформ	330	450	—	—	—	—
1f	ПК	345	412	1.64	—	1.64	1.10
	ПС	350	418	1.77	—	1.77	1.16
	Хлороформ	350	420	—	—	—	—

*Длина волны регистрации — 440 нм.

 $\tau_{\text{ср}}$ — среднее время жизни возбужденного состояния, рассчитанное на основе времен жизни τ_1 и τ_2 и их вкладов A_1 и A_2 . χ^2 — критерий хи-квадрат.**Таблица 2.** Спектральные характеристики ПЛК на основе люминофоров **2a-2f** (концентрация 0.05 %) и хлороформе (концентрация 1×10^{-5} моль/л)

Люминофор	Полимер, растворитель	$\lambda_{\text{полг}},$ нм	$\lambda_{\text{люм}},$ нм	$\tau_1^*,$ нс ($A_1, \%$)	$\tau_2^*,$ нс ($A_2, \%$)	$\tau_{\text{ср}}^*,$ нс	χ^2
2a	ПК	330	415	1.64	—	1.64	0.98
	ПС	335	413	0.99 (88)	2.76 (12)	1.2	0.96
	Хлороформ	335	420	—	—	—	—
2b	ПК	335	406	1.66	—	1.66	0.98
	ПС	340	412	1.57	—	1.57	0.94
	Хлороформ	338	405	—	—	—	—
2c	ПК	345	410	1.72	—	1.72	1.04
	ПС	350	413	1.49	—	1.49	1.00
	Хлороформ	350	430	—	—	—	—
2d	ПК	345	418	1.33	—	1.33	0.97
	ПС	350	422	1.27	—	1.27	1.00
	Хлороформ	350	420	—	—	—	—
2e	ПК	340	420	1.62	—	1.62	0.94
	ПС	345	416	1.54	—	1.54	0.84
	Хлороформ	350	420	—	—	—	—
2f	ПК	340	411	1.46	—	1.46	0.96
	ПС	345	415	1.58	—	1.58	1.22
	Хлороформ	345	425	—	—	—	—

*Длина волны регистрации — 440 нм.

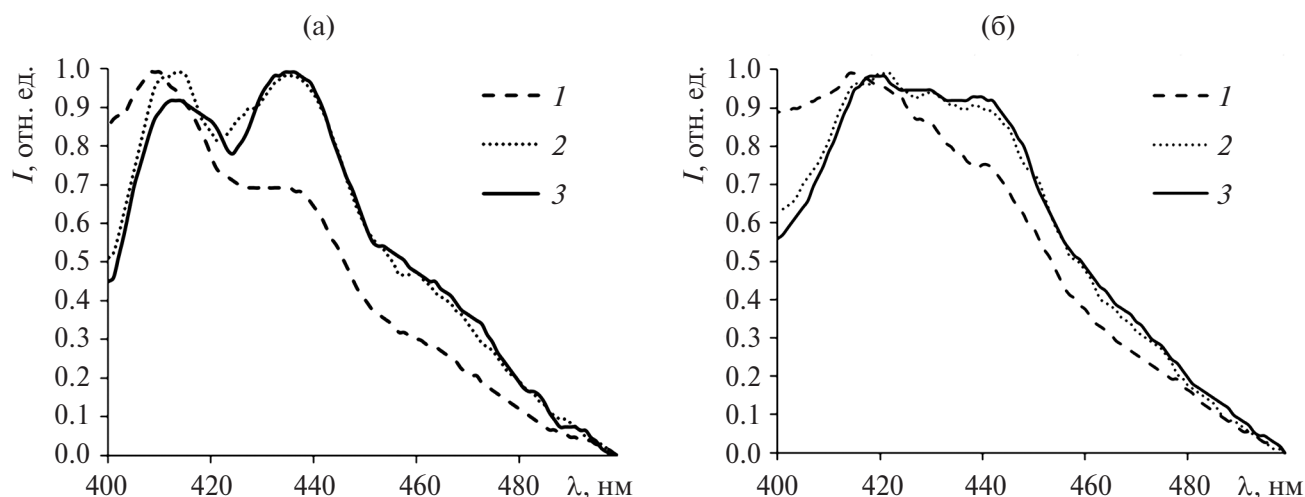


Рис. 1. Время-разрешенные спектры люминесценции **1a** в ПС (а), зарегистрированные через 75.5 (1), 76 (2), 77.1 нс (3), и **2a** в ПС (а), зарегистрированные через 75.5 (1), 75.6 (2), 75.7 нс (3), с момента импульса лазера.

ненциальна. Исключение составляют красители **1a** и **2a**, для которых кинетика затухания люминесценции в ПК является моноэкспоненциальной, а в ПС — биэкспоненциальной.

β -кетоиминаты дифторида бора являются структурными аналогами β -дикетонатов дифторида бора, для которых характерно формирование эксиплексов с ароматическими соединениями [25]. Так, дибензоилметанат дифторида бора и его нитро-замещенные производные формируют эксиплексы с фенильными кольцами в ПС матрице [26, 27], что проявляется в батохромном сдвиге максимума люминесценции и появлении долгоживущей компоненты в кинетике затухания люминесценции. На основании вышесказанного было выдвинуто предположение о наличии эксиплексной люминесценции **1a** и **2a** в ПС матрице в результате формирования эксиплексов между молекулами красителей и фенильными кольцами ПС. Данное предположение было проверено методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии (рис. 1).

Исследование кинетики люминесценции **1a** в ПС показало наличие двух люминесцентных центров: мономерной эмиссии ($\tau_1 = 1.21$ нс) и люминесценции эксиплексов ($\tau_2 = 3.17$ нс) (табл. 1). В начальный момент времени наблюдается только коротковолновая полоса ($\lambda = 410$ нм), которая относится к короткоживущей (τ_1) мономерной люминесценции. В течение 0.5 нс в спектре люминесценции интенсифицируется длинноволновая полоса ($\lambda = 435$ нм), которая может быть отнесена к более долгоживущей (τ_2) эксиплексной люминесценции. При этом для **1a** в ПК регистрируется только один эмиссионный процесс ($\tau = 1.34$ нс), соответствующий мономерной люминесценции.

При исследовании кинетики люминесценции для **2a** наблюдается аналогичное поведение. Для **2a** в ПС зарегистрирована биэкспоненциальная кинетика затухания ($\tau_1 = 0.99$ нс, $\tau_2 = 2.76$ нс, табл. 2), в которой долгоживущая компонента (τ_2) может быть отнесена к эксиплексной люминесценции, а короткоживущая (τ_1) — к мономерной. В матрице ПК для красителя **2a** регистрируется только один эмиссионный процесс ($\tau = 1.64$ нс), соответствующий мономерной люминесценции. В то же время эксиплексная люминесценция красителя **2a** в ПС менее выражена по сравнению с **1a** в ПС: вклад долгоживущего процесса τ_2 для **2a** меньше, чем для **1a** (табл. 1, 2). При этом во время-разрешенных спектрах эксиплексная полоса эмиссии **1a** с течением времени становится доминирующей, а для **2a** проявляется в виде длинноволнового плеча (рис. 1). Это может быть связано со стерическими затруднениями, обусловленными наличием объемного метильного заместителя у атома азота, при взаимодействии π -систем красителя **2a** и фенильного кольца ПС в возбужденном состоянии.

Возможность движения фенильных колец ПС и молекул люминофора способствует формированию красителями **1a** и **2a** эксиплексов. ПК также имеет фенильные кольца в структуре макромолекул, однако по причине большей жесткости цепей ПК образование эксиплексов с **1a** и **2a** затруднено.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что среди исследованных красителей только **1a** и **2a** способны формировать эксиплексы с фенильными кольцами ПС. Это связано с более выраженными акцепторными свойствами **1a** и **2a** по сравнению с остальными исследованными красителями, которые характеризуются наличием электронодонорных за-

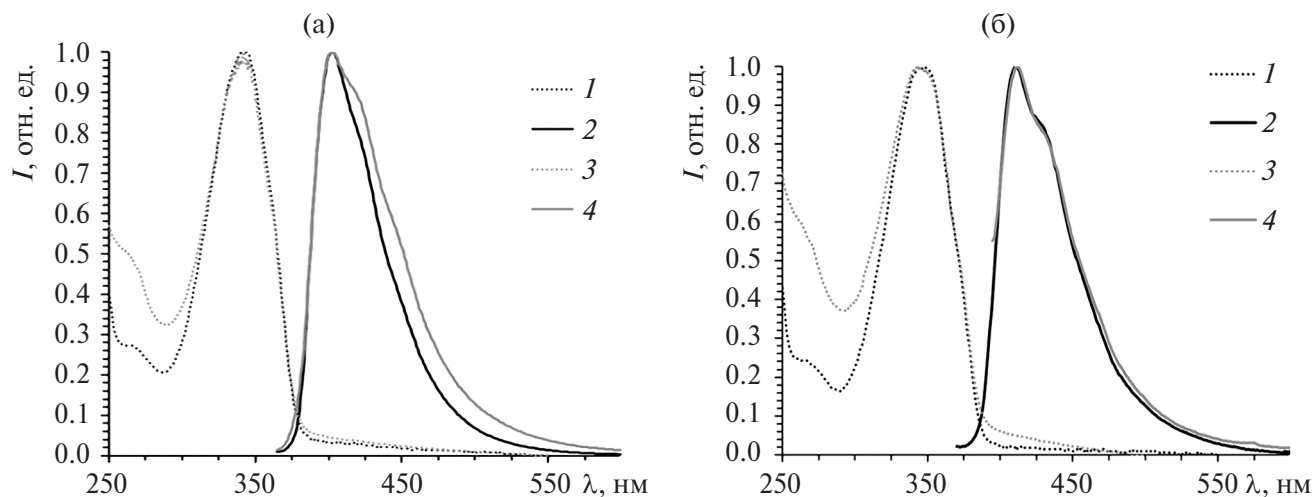


Рис. 2. Спектры **1с** (а) и **2с** (б) в матрице ПК при различных концентрациях люминофора: 1 – спектр поглощения при концентрации 0.05%; 2 – спектр люминесценции при концентрации 0.05%; 3 – спектр поглощения при концентрации 0.5 %; 4 – спектр люминесценции при концентрации 0.5%.

местителей (CH_3 –Огруппа в **1с** и **2с**, CH_3 –группа в **1б** и **2б**) или более протяженной π -системой. В отличие от кислородного аналога (дифензоилметаната дифторида бора), для которого характерно формирование эксиплексов в ПС матрице [26], красители **1ф** и **2ф** являются неплюскими [23], что препятствует эффективному переносу заряда в системе донор–акцептор (фенильное кольцо ПС – краситель) и, следовательно, мешает формированию эксиплексов.

Также было исследовано влияние концентрации красителей на спектральное поведение в ПК матрице. Известно, что для β -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице при увеличении концентрации наблюдается существенное изменение спектральных свойств в результате агрегации красителя, что обычно проявляется в bathochromном сдвиге максимумов люминесценции [5, 12]. Для β -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице явления агрегации наблюдаются уже при концентрациях красителя 0.05 % и выше [5]. Для выявления зависимости спектральных свойств ПЛК от концентрации β -кетоиминатов дифторида бора были получены пленки на основе ПК с содержанием исследуемых красителей 0.5% от массы полимера, для которых были зарегистрированы спектральные свойства. На примере красителей **1с** и **2с** (рис. 2) видно, что даже десятикратное увеличение концентрации красителя (с 0.05 до 0.5 %) не приводит к изменению спектральных характеристик композиций.

Стерические затруднения, вызванные заместителями у атома азота в хелатном цикле, препятствуют формированию надмолекулярных структур

β -кетоиминатов дифторида бора, в результате чего данные соединения даже в кристаллическом состоянии обычно проявляют мономерную люминесценцию [28]. В полимерной матрице красители группы **1** и **2** даже при высокой концентрации также демонстрируют преимущественно мономерную люминесценцию, в отличие от кислородных аналогов (β -дикетонатов дифторида бора) [5].

ВЫВОДЫ

Исследованы спектральные свойства люминесцентных композиций на основе β -кетоиминатов дифторида бора (0.05 и 0.5%) в ПК и ПС матрицах. Установлено, что β -кетоиминаты дифторида бора при низкой концентрации (0.05%) в полимерной матрице проявляют мономерную люминесценцию аналогично растворам красителей. Для образцов **1а** и **2а** в ПС выявлена эксиплексная люминесценция с фенильными кольцами полимерной матрицы, подтвержденная методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии.

Изучено влияние концентрации красителя на спектральные свойства образцов ПЛК. Установлено, что для исследованных красителей, в отличие от кислородных аналогов (β -дикетонатов дифторида бора), характерна мономерная люминесценция даже при десятикратном увеличении концентрации люминофора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00463.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gan N., Shi H., An Z. *et al.* // *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28. № 51. P. 1802657.
2. Gao H., Ma X. // *Aggregate*. 2021. V. 2. № 4.
3. Zhang G., Chen J., Payne S. *et al.* // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
4. Tavakol D.N., Schwager S.C., Jeffries L.A., *et al.* // *Advances in Skin & Wound Care*. 2020. V. 33. № 8. P. 428.
5. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // *Polymer*. 2022. V. 256. P. 125255.
6. Mitschke U., Bäuerle P. // *Journal of Materials Chemistry*. 2000. V. 10. № 7. P. 1471.
7. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. // *Advanced Functional Materials*. 2001. V. 11. № 1. P. 15.
8. Stutzmann N., Friend R. H., Sirringhaus H. // *Science*. 2003. V. 299. № 5614. P. 1881.
9. Mei J., Hong Y., Lam J. W. Y. *et al.* // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 31. P. 5429.
10. Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // *Chemical Communications*. 2009. № 29. P. 4332.
11. Hong Y. // *Methods and Applications in Fluorescence*. 2016. V. 4. № 2. P. 022003.
12. Xu S., Evans R.E., Liu T. *et al.* // *Inorganic Chemistry*. 2013. V. 52. № 7. P. 3597.
13. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.K. // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 3. P. 806.
14. Chen P.Z., Niu L.Y., Chen Y.Z. *et al.* // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 350. P. 196.
15. Yoshii R., Nagai A., Tanaka K. *et al.* // *Chemistry – A European Journal*. 2013. V. 19. № 14. P. 4506.
16. Gao H., Xu D., Liu X. *et al.* // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 3. P. 1348.
17. Zhao J., Peng J., Chen P., *et al.* // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 149. P. 276.
18. Suenaga K., Uemura K., Tanaka K. *et al.* // *Polymer Chemistry*. 2020. V. 11. № 6. P. 1127.
19. Jäkle F. // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. № 7. P. 3985.
20. Suenaga K., Yoshii R., Tanaka K. *et al.* // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016. V. 217. № 3. P. 414.
21. Tretyakova G.O., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V. *et al.* // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. V. 64. № 10. P. 2312.
22. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. *et al.* // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.
23. Fedorenko E.V., Tretyakova G.O., Mirochnik A.G. *et al.* // *Journal of Fluorescence*. 2016. V. 26. № 5. P. 1839.
24. Itoh K., Okazaki K., Fujimoto M. // *Australian Journal of Chemistry*. 2003. V. 56. № 12. P. 1209.
25. Chow Y.L., Johansson C.I. // *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. № 49. P. 17558.
26. Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. *et al.* // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. № 3. P. 459.
27. Fedorenko E.V., Lyubykh N.A., Khrebtov A.A. *et al.* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. P. 123193.
28. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. *et al.* // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.

SPECTRAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES DOPED WITH BORON DIFLUORIDE β -KETOIMINATES

R. E. Bodyk^{a,*}, A. A. Khrebtov^{a,b}, G. O. Tretyakova^{a,b}, E. V. Fedorenko^b, A. G. Mirochnik^b

^aFar Eastern Federal University, Ajax settlement, Russky Island, Vladivostok, Russia

^bInstitute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

* E-mail: bodyk.re@dvfu.ru

Polymeric luminescent compositions based on polycarbonate and polystyrene doped with β -ketoiminates of boron difluoride were obtained. The luminescent properties of 12 dyes with different substituents were investigated. The influence of the concentration of boron difluoride β ketoiminates on the spectral properties of the samples was studied. It was found that the investigated dyes are characterized by monomeric luminescence even at tenfold increase of luminophore concentration (0.05–0.5%). It was found that compositions containing the dyes 3-amino-1-phenyl-2-buten-1-oneate of boron difluoride (1a) and 3-amino-1-phenyl-2-buten-1-oneate of boron difluoride (2a) exhibit exciplex luminescence in polystyrene.

Keywords: β -ketoiminates of boron difluoride, polymer compositions, luminescence, exciplexes, polystyrene, polycarbonate

REFERENCES

1. Gan N., Shi H., An Z., et al. // *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28. № 51. P. 1802657.
2. Gao H., Ma X. // *Aggregate*. 2021. V. 2. № 4.
3. Zhang G., Chen J., Payne S. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
4. Tavakol D.N., Schwager S.C., Jeffries L.A., et al. // *Advances in Skin & Wound Care*. 2020. V. 33. № 8. P. 428.
5. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // *Polymer*. 2022. V. 256. P. 125255.
6. Mitschke U., Bäuerle P. // *Journal of Materials Chemistry*. 2000. V. 10. № 7. P. 1471.
7. Brabec C.J., Saricic N.S., Hummelen J.C. // *Advanced Functional Materials*. 2001. V. 11. № 1. P. 15.
8. Stutzmann N., Friend R. H., Sirringhaus H. // *Science*. 2003. V. 299. № 5614. P. 1881.
9. Mei J., Hong Y., Lam J. W. Y. et al. // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 31. P. 5429.
10. Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // *Chemical Communications*. 2009. No. 29. P. 4332.
11. Hong Y. // *Methods and Applications in Fluorescence*. 2016. V. 4. № 2. P. 022003.
12. Xu S., Evans R.E., Liu T., et al. // *Inorganic Chemistry*. 2013. V. 52. № 7. P. 3597.
13. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.K. // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 3. P. 806.
14. Chen P.Z., Niu L.Y., Chen Y.Z. et al. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 350. P. 196.
15. Yoshii R., Nagai A., Tanaka K., et al. // *Chemistry – A European Journal*. 2013. V. 19. № 14. P. 4506.
16. Gao H., Xu D., Liu X. et al. // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 3. P. 1348.
17. Zhao J., Peng J., Chen P. et al. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 149. P. 276.
18. Suenaga K., Uemura K., Tanaka K. et al. // *Polymer Chemistry*. 2020. V. 11. № 6. P. 1127.
19. Jäkle F. // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. № 7. P. 3985.
20. Suenaga K., Yoshii R., Tanaka K. et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016. V. 217. № 3. P. 414.
21. Tretyakova G.O., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V. et al. // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. V. 64. № 10. P. 2312.
22. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y., et al. // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.
23. Fedorenko E.V., Tretyakova G.O., Mirochnik A.G. et al. // *Journal of Fluorescence*. 2016. V. 26. № 5. P. 1839.
24. Itoh K., Okazaki K., Fujimoto M. // *Australian Journal of Chemistry*. 2003. V. 56. № 12. P. 1209.
25. Chow Y.L., Johansson C.I. // *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. № 49. P. 17558.
26. Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G., et al. // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. № 3. P. 459.
27. Fedorenko E.V., Lyubykh N.A., Khrebtov A.A. et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. P. 123193.
28. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. et al. // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.

УДК 547.78+779.93

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ (МЕТ)АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ АРОМОСОДЕРЖАЩЕГО ИМИДАЗОЛА

© 2024 г. Ю. Е. Беганцова^{1,*}, А. Н. Конев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: begantsova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Впервые исследованы фотолиз фенантролинсодержащего имидазола в растворе ДМСО и инициирующая способность соединения в фотополимеризации многофункциональных (мет)акрилатов при облучении светодиодам ($\lambda = 395$ нм) в аэробных условиях. Установлена взаимосвязь кинетических параметров фотополимеризации с интенсивностью света, химическим строением, вязкостью многофункциональных мономеров.

Ключевые слова: LED-фотополимеризация, имидазол, фотоинициатор, многофункциональные мономеры, акрилаты

DOI: 10.31857/S0023119324040054 EDN: TQCFZA

Метод прямого лазерного письма (Direct Laser Writing – DLW в английской транскрипции) используется для 3D-печати с субмикронным разрешением и является эффективным способом решения задач в широком диапазоне применений – от оптоэлектроники до биомедицинского сектора [1–4].

Метод DLW основан на двухфотонной полимеризации [5], которая стартует в результате воздействия излучения фемтосекундного лазера на фоторезист, состоящий из фотоинициатора и мономера. Особенностью DLW является тот факт, что отверждение фоторезиста происходит только в области перетяжки проходящего через объектив лазерного пучка (вокселя), а создание объемных полимерных микро- и наноструктур происходит перемещением капли фоторезиста относительно вокселя при помощи высокоточных подвижек. Для того чтобы структура из сшитого полимера успела образоваться под действием движущегося источника энергии, в фоторезистах для DLW предпочтительно используются многофункциональные мономеры [5].

Ранее нами было установлено, что на основе аромосодержащих имидазолов в качестве фотоинициаторов и пентаэритритолтриакрилата (ПЕТА) могут быть созданы высокоэффективные фоторезисты для метода DLW [6].

Однако для высокоскоростной печати качественных и прочных полимерных объектов важен оптимальный выбор как высокоэффективного фо-

тоинициатора, так и подходящего мономера. Многофункциональные мономеры способны создавать полимерные сетки с высокой степенью сшивки.

В отличие от линейной полимеризации, сшивающая полимеризация создает сетки с физической структурой, которая сильно зависит от условий отверждения и практически не изменяется после завершения полимеризации из-за нерастворимости сетки. Природа сетки определяет многие важные свойства материала: прочность, степень набухания и диффузии растворенного вещества через материал. Таким образом, факторы, контролируемые кинетику формирования сетки, в значительной степени определяют качество и применимость материала, поэтому важно понимание кинетических особенностей процесса образования полимерной цепи. Эти исследования могут быть проведены в условиях обычной фотополимеризации с использованием более дешевых и доступных источников энергии, например, светодиодов (LED).

В данной работе представлены исследования по инициирующей способности фенантролинсодержащего имидазола в фотополимеризации (мет)акрилатных мономеров с тремя и более полимеризационноспособными группами с использованием светодиода (LED) в качестве источника света в присутствии воздуха. Выявлена взаимосвязь между химическим строением, вязкостью многофункциональных (мет)акрилатов с кинетическими параметрами фотополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: фотоинициатор — 4-(1Н-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)бензальдегид (**1**) был получен по методике [7]. Пентаэритритол триакрилат (PETA) (Aldrich), триметилпропан триакрилат (TMPTA) (CDH), триметилпропан триметакрилат (TMPTMA) (CDH), глицеролпропоксилат триакрилат (GPTA) (Aldrich), триметилпропанэтоксилат триакрилат (TMPTA ET) (Aldrich), пентаэритритол тетраакрилат (PETTA) (Aldrich), диметилпропан тетраакрилат (DiMPTA) (CDH) и дипентаэритритол пента/гекса акрилат (DiPETPA) (CDH) использовали без дополнительной очистки.

Спектры излучения галоген-вольфрамовой лампы накаливания КГМ-24-150 и светодиода (LED) с $\lambda = 395$ нм были получены с использованием спектрофотометра Ocean Optics USB2000.

Эксперимент по фотолизу соединения **1** в растворе ДМСО с концентрацией 3×10^{-5} моль/л проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см². Раствор облучали светодиодным источником света ($\lambda = 395$ нм, интенсивность света 20 мВт/см²) в воздушной атмосфере при комнатной температуре. Спектры записывали через разные промежутки времени. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Lambda 25. Спектры эмиссии получены на флуоресцентном спектрометре Perkin Elmer LS 55.

Кинетику фотополимеризации исследовали на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 (ООО НПР “Симекс”, Новосибирск, Россия). ИК-Фурье-спектры измерялись в диапазоне от 4000 до 500 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹. Облучение композиции проводили светодиодной системой при экспозиции 385, 405 нм (максимальная мощность облучения 48 мВт/см²) на воздухе при комнатной температуре. Конверсию мономеров (*P*) в фотополимеризующейся композиции определяли по уменьшению интенсивности полос, отвечающих С=С двойным связям мономера ($\nu = 1636$ см⁻¹ для метакрилата и 806 см⁻¹ для акрилатов). Внутренним стандартом для метакрилата служила полоса СН₃ группы ($\nu = 1453$ см⁻¹) и С=О группы (1720 см⁻¹) для акрилатов. Максимальную скорость фотополимеризации ($W_{\max}$) определяли с использованием тангенса наибольшего угла наклона кинетической кривой. Приведенные значения были определены по результатам как минимум трех экспериментов с воспроизводимостью результатов в пределах 5%. Интенсивность иницирующего излучения контролировали с помощью комбинированного люксметра + УФ-радиометра ТКА-ПКМ 06 (ООО “НТП ТКА”, Санкт-Петербург, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами впервые было обнаружено, что соединение **1** может быть использовано в качестве двухфотонного фотоинициатора и способно иницировать фотополимеризацию PETA светом галоген-вольфрамовой лампы накаливания КГМ-24-150 в вакууме [6]. Однако не всегда вещества, успешные в технологии DLW, являются высокоэффективными инициаторами в обычной фотополимеризации, особенно в аэробных условиях, поэтому поиск и разработка универсального инициатора представляют особый интерес.

При облучении КГМ-24-150 на воздухе $W_{\max}$ фотополимеризации PETA составила 0.01 с⁻¹, а *P* — 0.5% за 10 мин, против 0.19 с⁻¹ и 8% в вакууме, т.е. фотополимеризация фактически полностью ингибировалась кислородом воздуха.

Для преодоления негативного влияния кислорода и более эффективного фотоиницирования важен выбор оптимального источника света. Из представленных на рис. 1 спектров испускания LED ($\lambda = 395$ нм) и галоген-вольфрамовой лампы накаливания КГМ-24-150 в сравнении со спектром поглощения соединения **1** видно, что LED обладает значительно большей интенсивностью в области поглощения соединения **1**, чем КГМ-24-150, максимум излучения которой достигается при длине волны 550 нм. За счет узкой полосы излучения и более высокой энергоэффективности по сравнению с галогеновой лампой LED ($\lambda = 395$ нм) является более подходящим источником света для иницирования фотореакций с помощью соединения **1**.

Спектроскопическое поведение и влияние растворителя на структуру соединения **1** было изучено достаточно подробно [8, 9], однако исследований относительно светочувствительности соединения не проводилось. Поэтому был исследован фотолиз соединения **1** в растворе ДМСО при облучении светодиодом ($\lambda = 395$ нм) в присутствии воздуха. При облучении раствора **1** в ДМСО в спектре поглощения происходит фотодеградация широкой длинноволновой полосы с максимумом при 365 нм, связанной с π - π^* -переходом, совмещенным с процессом внутримолекулярного переноса заряда [10], а в спектре эмиссии наблюдается тушение фотолуминесценции (рис. 2). Следует отметить, что при проведении аналогичного эксперимента при облучении галоген-вольфрамовой лампой накаливания КГМ-24-150 заметных изменений в электронных спектрах поглощения и эмиссии не происходит.

Продукты фотолиза точно идентифицировать не удалось, однако при облучении раствора соединения

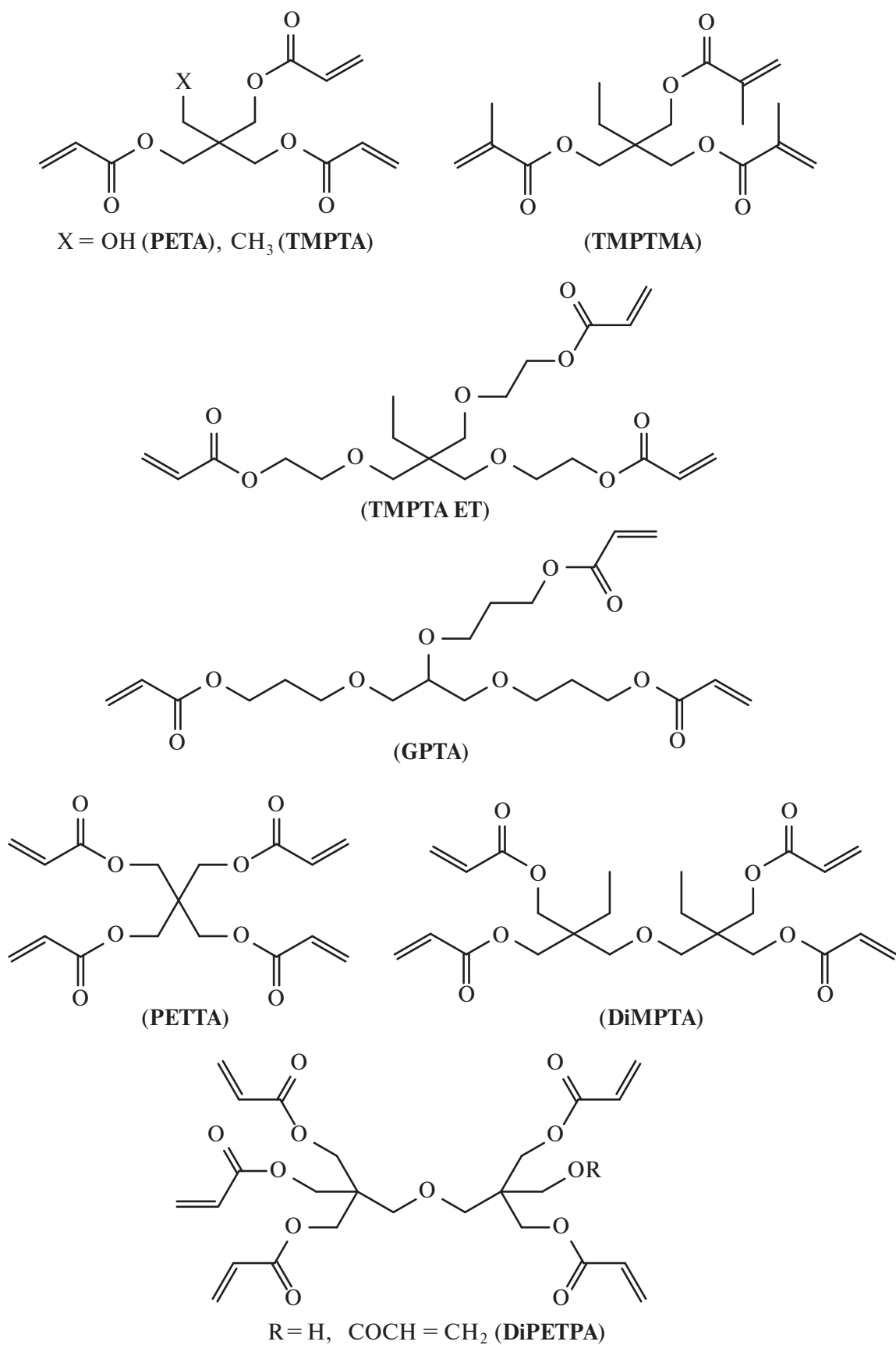


Схема 1.

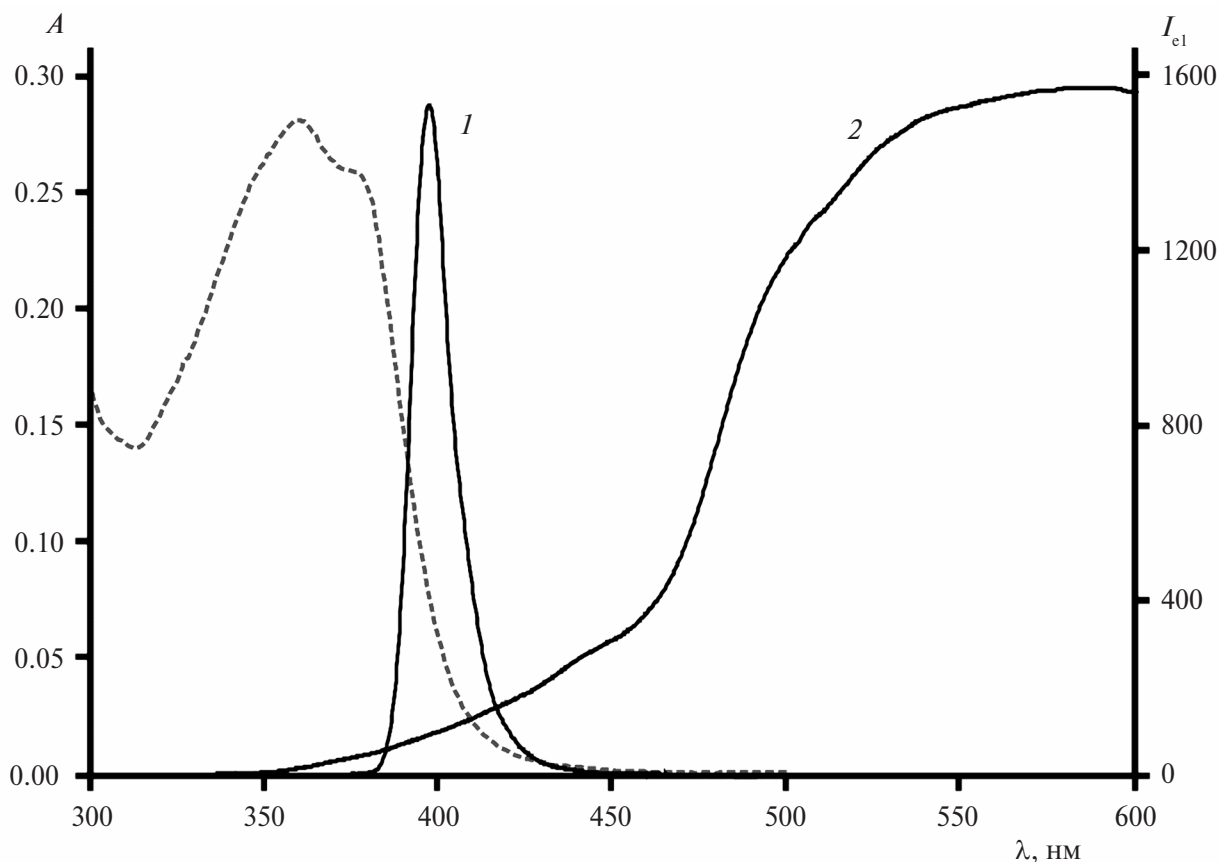


Рис. 1. Спектры испускания LED ($\lambda = 395$ нм) (1) и лампы КГМ-24-150 (2). Пунктиром показан спектр поглощения соединения **1** в растворе ДМСО.

Таблица 1. Кинетические параметры фотополимеризации (мет)акриловых мономеров различного строения в присутствии **1**. $\lambda = 385$ и 405 нм, $[1] = 4$ мМ, воздух

Мономер	Вязкость*, мПа·с	Φ^{**}	Мощность LED			
			4.8 мВт/см ²		33.6 мВт/см ²	
			$W_{\max} \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$P, \%$	$W_{\max} \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$P, \%$
ТМРТМА	44 (25 °С)	3	1.9	23	3.5	27
РЕТА	830 (25 °С)	3	9.4	35	13.1	46
ТМРТА	110 (25 °С)	3	10.9	50	13.5	59
ТМРТА ЕТ	64 (25 °С)	3	3.5	64	7.2	94
ГРТА	85 (25 °С)	3	13.4	73	20.1	82
РЕТТА	290 (38 °С)	4	8.1	31	11.2	36
DiМРТА	600 (25 °С)	4	8.4	38	10.8	46
DiРЕТРА	10630 (25 °С)	5/6	4.5	22	7.2	25

* Данные из [11–14].

** Φ = число (мет)акрилатных групп в мономере.

1 в протонном спектре ЯМР в ДМСО- d_6 обнаружено снижение интенсивности сигнала альдегидной группы.

Соединение **1** было протестировано в качестве LED-фотоинициатора в полимеризации многофункциональных (мет)акрилатов различного строения, структуры которых представлены на схеме 1.

Исследования по иницированию фотополимеризации были проведены при мощности LED 4.8 и 33.6 мВт/см². Графики зависимости конверсии от времени и кинетические данные фотополимеризации (мет)акрилатных мономеров показаны на рис. 3 и суммированы в табл. 1.

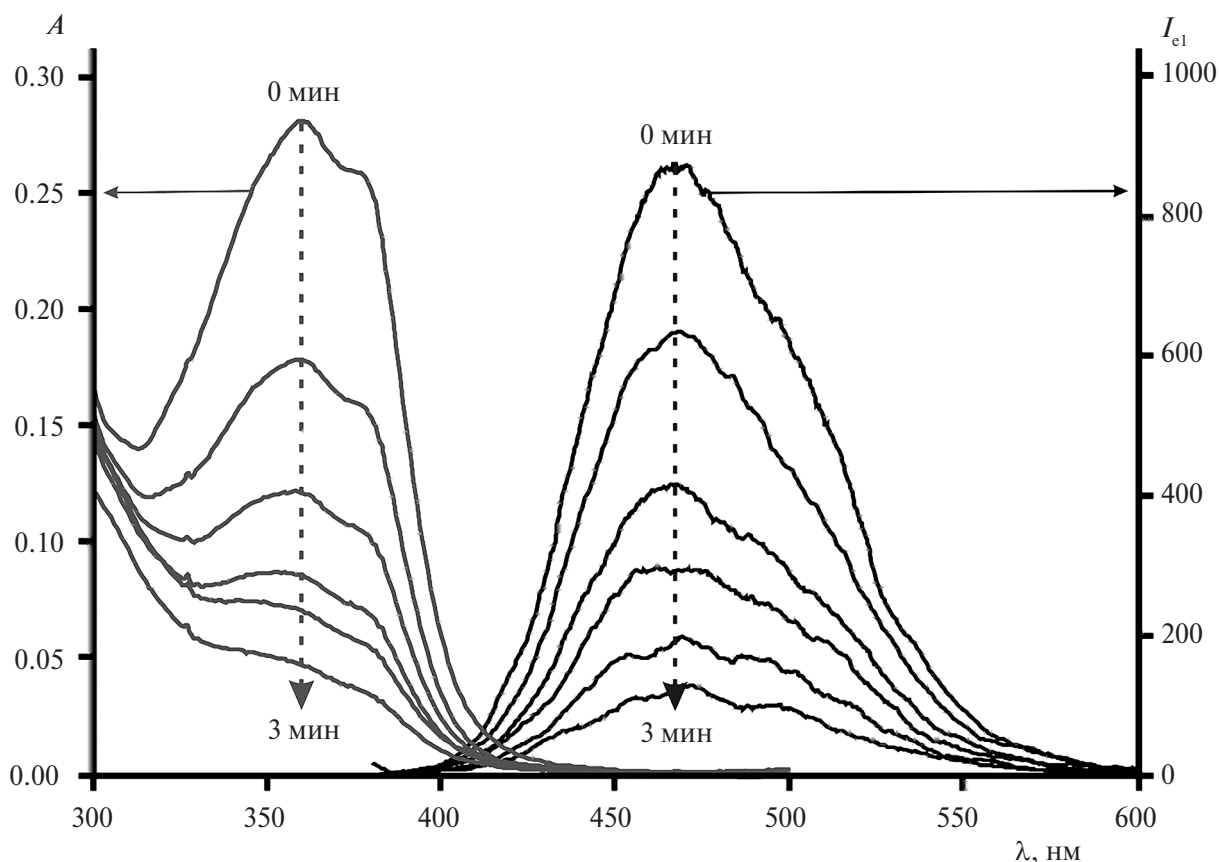


Рис. 2. Изменения электронных спектров поглощения и эмиссии соединения **1** в растворе ДМСО при облучении LED ($\lambda = 395$ нм) на воздухе.

Результаты показывают, что соединение **1** инициирует фотополимеризацию всех используемых в работе мономеров. Увеличение интенсивности облучения повышает концентрацию радикалов, что приводит к более эффективному преодолению ингибирования кислородом, и выражается в увеличении $W_{\max}$, P и сокращении периодов индукции. При минимальной интенсивности светодиодного источника (мощность LED 4.8 мВт/см²) наибольший период индукции ~ 20 с наблюдается при фотополимеризации метакрилатного мономера – ТМРТМА, а для акрилатных мономеров составляет менее 5 с, в то время как при облучении LED с мощностью 33.6 мВт/см² фотополимеризационные процессы протекают без ярко выраженных индукционных периодов.

Также можно выявить тесную связь между $W_{\max}$ и P и химическим строением мономеров. ТМРТМА демонстрирует самую низкую скорость фотополимеризации – 1.9×10^{-3} (4.8 мВт/см²) и 3.5×10^{-3} с⁻¹ (33.6 мВт/см²). Фотополимеризация его акрилатного аналога (ТМРТА) происходит значительно быстрее – 10.9×10^{-3} и 13.5×10^{-3} с⁻¹ при 4.8 и 33.6 мВт/см² соответственно, с индукционным пе-

риодом при малой интенсивности света менее 5 с. P ТМРТА в присутствии соединения **1** также была вдвое выше, чем у ТМРТМА, а величины P сравнимы с конверсиями, полученными с использованием 2,2-диметокси-2-фенилацетона (19% для ТМРТМА и 24% ТМРТА) [15]. Различная скорость полимеризации метакрилатного и акрилатного мономеров вызвана стабилизирующим действием метильной группы при C=C связи ТМРТМА на радикал роста.

Наибольшую скорость фотополимеризации среди триакрилатов с использованием соединения **1** в качестве фотоинициатора продемонстрировал ГРТА (13.4×10^{-3} при 4.8 и 20.1×10^{-3} с⁻¹ при 33.6 мВт/см²). Конверсия ГРТА также была одной из максимальных. Однако из табл. 1 видно, что фотополимеризация многих полифункциональных акрилатов далеко не завершена. Максимальные конверсии, значительно превышающие P мономеров с менее длинным спейсером у узла ветвления и более функциональных акрилатов ($\Phi > 3$), демонстрируют мономеры с длинной гликольной цепочкой – ГРТА и ТМРТА ЕТ. Наличие более длинного и гибкого спейсера между акрилатной группой и узлом раз-

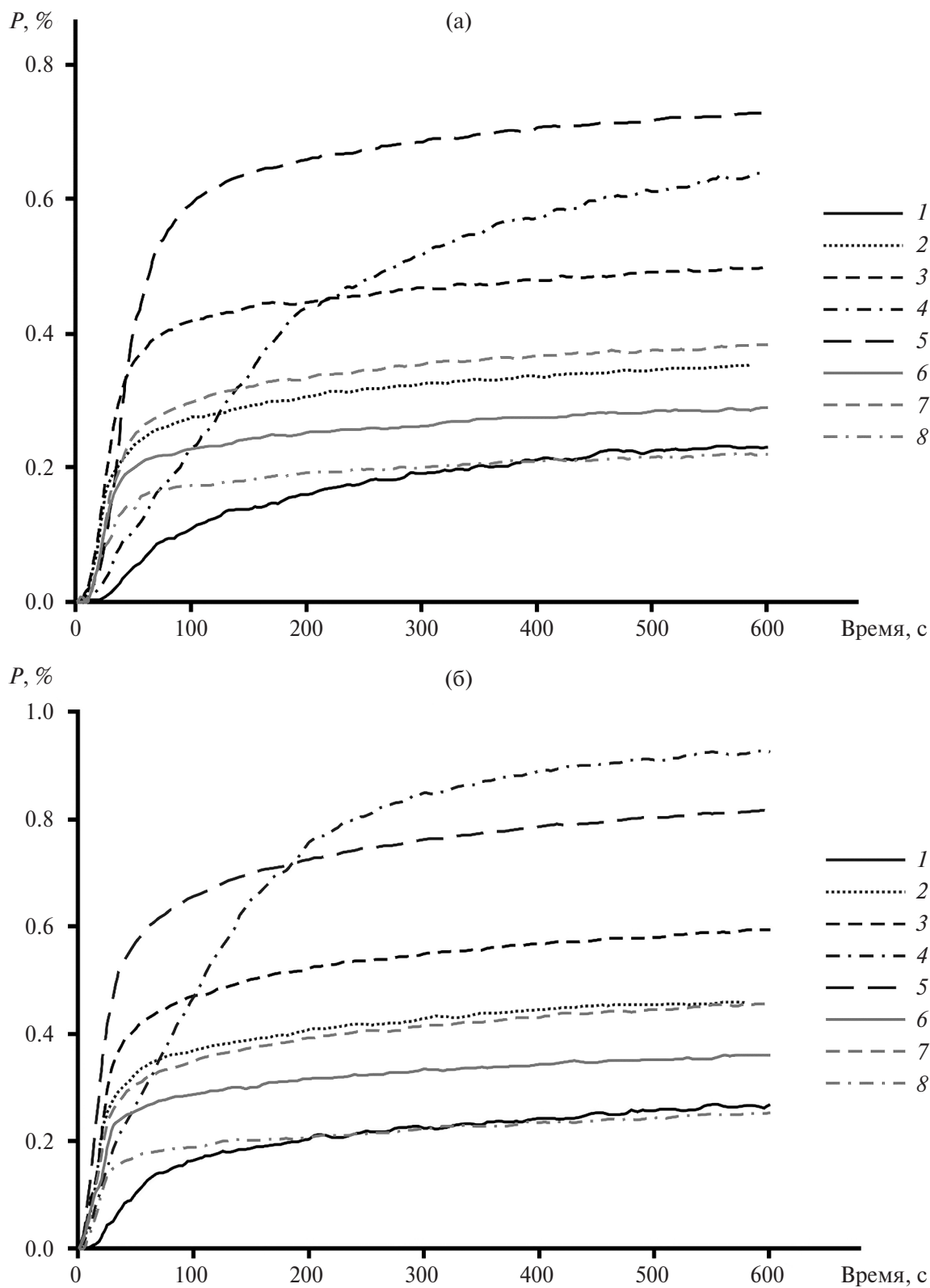


Рис. 3. Кинетические кривые фотополимеризации (мет)акрилатов: 1 — ТМРТМА, 2 — РЕТА, 3 — ТМРТА, 4 — ТМРТА ЕТ, 5 — ГРТА, 6 — РЕТА, 7 — DiMPТА, 8 — DiPERTA. $\lambda = 385$ и 405 нм, мощность облучения 4.8 (а) и 33.6 (б) мВт/ см^2 , $[I] = 4$ мМ, воздух.

ветвления приводит к меньшему количеству сшивок, что улучшает сегментарную диффузию подвесных боковых цепей и повышает кинетические параметры фотополимеризации. Аналогичное увеличение конверсии с 45% у ТМРТА до 90% в случае ТМРТА ЕТ отмечалось в работе при фотополимеризации с использованием коммерчески доступных фотоинициаторов [16].

Однако помимо интенсивности света и химического строения мономеров, одним из решающих факторов для кинетики фотополимеризации является вязкость многофункциональных мономеров. Тетра и пента/гексаакрилаты полимеризуются с меньшими скоростями и показывают меньшие конверсии, по сравнению с триакрилатами. В композициях, основанных на мономерах РЕТТА, DiМРТА, DiРЕТРА, высокая вязкость негативно сказывается на сегментарных движениях радикалов даже на ранних стадиях полимеризации. Кроме того, по мере протекания фотополимеризации для мономеров с повышенной функциональностью подвижность среды становится еще более ограниченной из-за образования более сшитой сетки, что приводит к пониженным R . Высокая плотность сшивок снижает степень конверсии двойной связи, вызывая более высокое содержание неотвержденных остаточных ненасыщенных групп для мономеров с жесткими спейсерами [17].

Показательно влияние вязкости также в случае фотополимеризации РЕТА и ТМРТА ЕТ. РЕТА, содержащий функциональную ОН-группу, обладает высокой вязкостью из-за водородной связи между молекулами, что приводит к меньшим среди всех акрилатов значениям R . ТМРТА ЕТ обладает более длинным спейсером между акрилатной группой и узлом ветвления, чем ТМРТА, т.е. стерический фактор должен вносить меньшее ограничение в подвижность радикала роста и кинетические характеристики стоило ожидать выше, чем у ТМРТА. Однако при высокой R ТМРТА ЕТ полимеризуется со скоростью в 2–3 раза ниже, чем $W_{\max}$ ТМРТА. Вязкость ТМРТА ЕТ почти вдвое меньше, чем у ТМРТА, что облегчает диффузию в фотокомпозицию кислорода, оказывающего ингибирующее действие и замедляющего ход фотополимеризации.

Таким образом, впервые установлено, что соединение **1** является эффективным инициатором в LED-фотополимеризации многофункциональных (мет)акрилатов в присутствии воздуха. Кинетические параметры фотополимеризации многофункциональных (мет)акрилатов определяются интенсивностью света, химической структурой и вязкостью мономеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность кандидату химических наук Э.Р. Жиганьиной за оказанную помощь при проведении экспериментов на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержки Российского научного фонда (проект № 19-73-10173-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajabasadi F., Schwarz L., Medina-Sanchez' M., Schmidt O.G.* // *Progr. Mater. Sci.* 2021. V. 120. P. 100808.
2. *Selimis A., Mironov V., Farsari M.* // *Microelectron. Eng.* 2015. V. 132. P. 83.
3. *Gao H., An J., Chua C.K., Bourell D., Kuo C.-N., Tan D.T.H.* // *Mater. Tod.* 2023. V.69. P. 107.
4. *Ali M.A., Rajabi M., Sali S.S.* // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 127.
5. *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization: Fundamentals, Technology, and Applications (Micro and Nano Technologies)* / Ed. Baldacchini T.: Elsevier Science, 2016. 766 p.
6. *Begantsova Y.E., Zvagelsky R., Baranov E.V., Chubich D.A., Chechet Y.V., Kolymagin D.A. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 145. P. 110209.
7. *Chao H., Li R.-H., Jiang C.-W., Li H., Ji L.-N., Li X.-Y.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. P. 1920.
8. *Begantsova Y.E., Baranov E.V., Chesnokov S.A.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2022. V. 280. P. 121480.
9. *Seth S.K., Mandal S., Purkayastha P., Gupta P.* // *Polyhedron.* 2015. V. 95. P. 14.
10. *Das P., Mandal A.K., Chandar N.B., Baidya M., Bhatt H.B. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 15382.
11. *Yeon K.-S., Cha J.-Y., Yeon J.H., Seung I.B.* // *J. Appl. Polym.* V. 131. P. 40939.
12. *Marasinghe L., Croutxé-Barghorn C., Allonas X., Criqui A.* // *Progr. Organ. Coat.* 2018. V. 118. P. 22.
13. *Samyn P., Bosmans J., Cosemans P.* // *Mater. Tod. Commun.* 2022. V. 32. P. 104002.
14. *Jian Y., He Y., Jiang T., Li C., Yang W., Nie J.* // *J. Polym. Sci. B.* 2012. V. 50. P. 923.
15. *Anseth K.S., Wang C.M., Bowman C.N.* // *Polymer.* 1994. V. 35. P. 3243.
16. *Jian Y., He Y., Zhao L., Kowalczyk A., Yang W., Nie J.* // *Adv. Polym. Technol.* 2013. V. 32. P. 21331.
17. *Andrzejewska E.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 605.

KINETICS OF MULTIFUNCTIONAL (METH)ACRYLATES PHOTOPOLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF AROMATIC IMIDAZOLE

Y. E. Begantsova^{a*}, A. N. Konev^a

^a*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Nizhny Novgorod, Russia*

^{*}*E-mail: begantsova@mail.ru*

The photolysis of phenanthroline-containing imidazole in DMSO solution and the initiating ability of the compound in photopolymerization of multifunctional (meth)acrylates under LED irradiation ($\lambda = 395$ nm) under aerobic conditions were investigated for the first time. The relationship of kinetic parameters of photopolymerization with light intensity, chemical structure, and viscosity of multifunctional monomers was established.

Keywords: LED-photopolymerization, imidazole, photoinitiator, multifunctional monomers, acrylates

REFERENCES

1. Rajabasadi F., Schwarz L., Medina-Sanchez' M., Schmidt O.G. // *Progr. Mater. Sci.* 2021. V. 120. P. 100808.
2. Selimis A., Mironov V., Farsari M. // *Microelectron. Eng.* 2015. V. 132. P. 83.
3. Gao H., An J., Chua C.K., Bourell D., Kuo C.-N., Tan D.T.H. // *Mater. Tod.* 2023. V.69. P. 107.
4. Ali M.A., Rajabi M., Sali S.S. // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 127.
5. Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization: Fundamentals, Technology, and Applications (Micro and Nano Technologies) / Ed. Baldacchini T.: Elsevier Science, 2016. 766 p.
6. Begantsova Y.E., Zvagelsky R., Baranov E.V., Chubich D.A., Chechet Y.V., Kolymagin D.A. et al. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 145. P. 110209.
7. Chao H., Li R.-H., Jiang C.-W., Li H., Ji L.-N., Li X.-Y. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. P. 1920.
8. Begantsova Y.E., Baranov E.V., Chesnokov S.A. // *Spectrochim. Acta. A.* 2022. V. 280. P. 121480.
9. Seth S.K., Mandal S., Purkayastha P., Gupta P. // *Polyhedron.* 2015. V. 95. P. 14.
10. Das P., Mandal A.K., Chandar N.B., Baidya M., Bhatt H.B., Ganguly B. et al. // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 15382.
11. Yeon K.-S., Cha J.-Y., Yeon J.H., Seung I.B.. // *J. Appl. Polym. V.* 131. P. 40939.
12. Marasinghe L., Croutxé-Barghorn C., Allonas X., Criqui A. // *Progr. Organ. Coat.* 2018. V. 118. P. 22.
13. Samyn P., Bosmans J., Cosemans P. // *Mater. Tod. Commun.* 2022. V. 32. P. 104002.
14. Jian Y., He Y., Jiang T., Li C., Yang W., Nie J. // *J. Polym. Sci. B.* 2012. V. 50. P. 923.
15. Anseth K.S., Wang C.M., Bowman C.N.. // *Polymer.* 1994. V. 35. P. 3243.
16. Jian Y., He Y., Zhao L., Kowalczyk A., Yang W., Nie J. // *Adv. Polym. Technol.* 2013. V. 32. P. 21331.
17. Andrzejewska E. // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 605.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ И ПОСТРАДИАЦИОННОМУ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ СДВИГОВОМУ ИЗМЕЛЬЧЕНИЮ, И ЕГО ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. У. Ю. Аллаярова¹, С. Р. Аллаяров^{1, *}, С. В. Демидов¹, Р. К. Баймуратова¹, С. Д. Чекалина^{1, 2}, Д. В. Мищенко^{1, 2}, Е. Н. Климанова¹, А. Б. Абдусаламов³, Д. А. Диксон⁴

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Государственный комитет промышленной безопасности Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан

⁴Алабамский университет Химический факультет, Таскалууса, Алабама, США

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

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Представлены результаты ИК-Фурье спектрального исследования полипропилена (ПП), подвергнутого гамма-облучению и пострadiaционному высокотемпературному сдвиговому измельчению. В ИК-спектрах облученных на воздухе гранул ПП появляются пики поглощения гидроксильных и кислородсодержащих групп, интенсивность которых заметно снижается в порошке, полученном после измельчения облученных гранул полимера. Были исследованы токсические свойства ПП, полученного при помоле методом высокотемпературного сдвигового измельчения облученных гранул полимера. Показано, что гамма-облучение гранул полимера на воздухе не оказывает влияния на токсические свойства его порошка, полученного при измельчении облученных дозой 700–4500 кГр гранул. Установлено, что при внутрижелудочном введении мышам линии BDF₁ порошок ПП из необлученных и облученных гранул, является умеренно токсичным веществом.

Ключевые слова: полипропилен, порошок, γ -облучение, высокотемпературное сдвиговое измельчение, ИК-Фурье спектры, токсичность

DOI: 10.31857/S0023119324040068 EDN: TQBWBY

ВВЕДЕНИЕ

Полипропилен (ПП) является искусственным мало токсичным термопластиком, обладающим хорошими эксплуатационными свойствами [1–4]. Все это позволяет широко использовать ПП в качестве пищевых контейнеров и изделий медицинского назначения [5–7], где требуется стерилизация перед использованием. Радиационная обработка является одним из эффективных методов стерилизации таких изделий. Высокая проникающая способность и возможность проведения стерилизации без нагрева делает γ -облучение очень привлекательным для стерилизации. Стерилизация более 40% всех произведенных в мире одноразовых медицинских изделий из ПП, таких как шприцы, хирургические перчатки и халаты, осуществляется с использованием γ -облучения. Она также применяется для стерилизации лабораторного оборудования, косметики и т.д. [5, 6]. Рекомендуемая доза облучения при стерилизации обычно составляет 25 кГр в соответствии

с Кодексом практики МАГАТЭ (1974 г.) и фармакопеей [8]. На практике в большинстве случаев используются стерилизующие дозы от 25 до 40 кГр [5].

В настоящее время большое количество полимеров, в том числе ПП, используется в качестве конструкционного материала, подвергающегося воздействию различных видов излучений: в космической технике, атомной промышленности, ускорителях частиц, радиационной и ядерной медицине, где полимеры могут получать достаточно большие дозы ионизирующего излучения. В таких условиях эксплуатации не только долговечность полимера [9, 10], но и его токсичность являются важной эксплуатационной характеристикой, что делает весьма актуальным исследование облученных относительно большими дозами полимеров. Этот вопрос, к сожалению, в доступной литературе практически не освещен. В недавних исследованиях нами было изучено влияние относительно больших доз γ -облучения на токсичность продуктов радиолитического разложения.

макромолекул поливинилового спирта [11], поливинилиденфторида [12], поливинилхлорида [13], семян овса [14] и клубней картофеля [15]. Эксперименты по изучению токсичности облученных в широком диапазоне дозы γ -излучения клубней картофеля (100–1500 кГр) [15], поливинилиденфторида (500–5000 кГр) [12], ПВС (1000–2000 кГр) [11] показали на отсутствие негативного влияния на организм употреблявших их животных. Токсичность радиолизованных зерен овса зависит от дозы γ -облучения зерен и режима дополнительной подкормки подопытных мышей [14]. В настоящей работе исследованы токсические свойства порошка ПП, полученного при измельчении гранул полимера, облученных дозой от 700 до 4500 кГр.

Вследствие широкого спектра использования пластмасс в мире образуется гигантское количество разнообразного технического и бытового мусора [16, 17], из которого небольшой процент перерабатывается, а остальное отправляется на свалки или сжигается [18]. Большая часть отходов из ПП образуется в ходе использования одноразовых товаров и остатков его производства. По Федеральному классификационному каталогу отходов Российской Федерации [19] такие отходы отнесены к четвертому классу опасности, так как они не опасны для человека, но имеют вредные свойства. Поэтому создание экологически чистых и экономически рентабельных способов повторного использования/переработки изделий из ПП остается важной научно-технической задачей.

Метод высокотемпературного деформационного сдвигового измельчения (ВСИ) успешно применяется в полупромышленных масштабах для переработки резинотехнических изделий, в частности автомобильных покрышек [20, 21]. Имеется информация о возможном использовании этого метода для переработки отходов политетрафторэтилена (ПТФЭ) [22, 23] и полиэтилена (ПЭ) [24]. Причем предварительное γ -облучение термопластов, проводя молекулярно-топологические изменения в структуре ПТФЭ [25, 26] и частично разрушая его макромолекулу [26], увеличивает число дефектов, позволяющих достичь критического значения для реологического взрыва в ходе ВСИ, тем самым может быть использовано в качестве эффективного способа воздействия на процесс ВСИ.

Преимущественно информация о токсичности облученных на воздухе относительно большими дозами γ -излучения полимеров [11–13] касается напрямую токсичности облученного полимера, не

подвергнутого другому пострадиационному внешнему воздействию.

Целью настоящей работы было исследование влияние дозы γ -облучения на химический состав и токсические свойства порошка, облученного ПП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Радиолиз γ -лучами ^{60}Co образцов ПП проводили на воздухе с использованием установки УНУ “Гамма-100” Федерального исследовательского центра проблем химической химии и медицинской химии Российской академии наук при мощности дозы облучения 3 Гр/с.

Для облученных образцов ПП, как подвергнутых измельчению, так и не подвергнутых, был проведен спектроскопический анализ методом нарушенного полного внутреннего отражения (ATR/НПВО) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 360 см^{-1} . Анализ проводился на ALPHA Фурье-ИК-спектрометре компании Bruker, оснащенном алмазной призмой однократного отражения. Глубина проникновения для среды с достаточно глубоким показателем преломления (2.43) при 1000 см^{-1} составляет 1.66 мк.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) снимали на сканирующем электронном микроскопе марки JEOL 7000 FE.

Определение токсических свойств проводили при однократном внутрижелудочном введении суспензии промышленного ПП самцам мышей-гибридов линии BDF1 весом от 23 до 26 г. Животные были получены из УНУ “Питомник и виварий ФИЦ ПХФ и МХ РАН”. В опыте использовались клинически здоровые животные, находившиеся в одинаковых условиях содержания и кормления. Для внутрижелудочного введения животным ПП (до и после γ -облучения) суспензировали в 1% растворе крахмала. Индивидуальный объем вводимой дозы для каждого животного рассчитывали, исходя из значения массы тела и дозы исследуемого вещества. За один прием мышам вводили не более 0,5 мл суспензии согласно рекомендациям, данным в “Руководстве по проведению доклинических исследований лекарственных средств” [27–30]. Для проведения манипуляции внутрижелудочного введения использовали атравматичный зонд соответствующих размеров в зависимости от вида животного и размера его желудка. Перед введением животных лишали пищи, но не воды, на ночь. По прошествии периода голодания животных взвешивали и на основании данных массы тела высчитывали дозу, затем вводили им исследуемый образец. После введения исследуемых образцов велось постоянное наблюдение за

животными с регистрацией времени наступления первых клинических признаков интоксикации. Исследуемые образцы ПП (до и после γ -облучения) вводили мышам внутривенно в дозах от 500 до 2000 мг/кг. После однократного введения образцов проводили наблюдение за состоянием животных и фиксировали клиническую картину интоксикации в течение 4 ч. Масса тела животных определялась в течение 14 дней после однократного введения исследуемых веществ ПП в сравнении с контрольными животными, получавшими однократно эквивалентные объемы 1% крахмала. После окончания эксперимента мыши были подвергнуты эвтаназии путем дислокации шейных позвонков и направлены на вскрытие и патоморфологическое исследование внутренних органов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Общий вид ИК-спектров облученных на воздухе различной дозой гранул ПП (а–г) и порошков (д–з), полученных при измельчении соответствующих гранул, представлены на рис. 1 со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения.

В спектре необлученных гранул ПП, а также их порошка регистрируются интенсивные пики, связанные с асимметричными (2951 см^{-1}) и симметричными (2866 см^{-1}) валентными колебаниями связей С–Н в CH_3 группах, а также валентными симметричными (2839 см^{-1}) и несимметричными (2915 см^{-1}) колебаниями в CH_2 группах. В данных спектрах также регистрируются умеренные пики поглощения, отвечающие за асимметричные (1454 см^{-1}) и симметричные (1375) деформационные колебания С– CH_3 группы.

Большинство полос поглощения, регистрируемые в спектре исходных гранул (спектр а) и их порошка (спектр д), регистрируются также в спектрах облученных гранул (спектры б, в, г) и порошка полимера (спектры е, ж, з). Кроме того, в ИК-спектрах НПВО облученных образцов ПП, как подвергнутых измельчению, так и не подвергнутых, дополнительно появляются пики поглощения в диапазоне от 1800 до 1600 см^{-1} волновых чисел, соответствующие валентным колебаниям карбоксильных связей с центром интенсивности при 1717 и 1737 см^{-1} . Данные полосы поглощения обусловлены радиационным окислением облученного полимера в результате присоединения кислорода воздуха к свободным радикалам, образующимся в радиолизованном полимере. Увеличение интенсивности этих полос с ростом дозы облучения гранул свидетельствует о повышении степени окисления макромолекул по-

лимера с ростом дозы облучения. В ИК-спектре исходного образца гранул ПП, где интенсивность валентных колебаний ОН групп практически равна нулю, в спектрах облученных гранул регистрируется полоса поглощения при 3466 см^{-1} от гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей в радиолизованном полимере.

При сравнительном анализе ИК-спектров видно, что в спектре предварительно радиолизованного, а затем диспергированного ПП наблюдается заметное ослабление интенсивности максимумов пиков поглощения кислородсодержащих функциональных групп при 1717 и 1742 см^{-1} . Очевидно, что в ходе измельчения облученных гранул кислородсодержащие функциональные группы, находящиеся на их поверхности, перераспределяются в объеме полученного после измельчения порошка. Кроме того, по условиям эксперимента в процессе измельчения методом высокотемпературного деформационного сдвига гранулы полимера подвергаются нагреву до температуры расплава $200 \pm 10^\circ\text{C}$. Разумеется, это может привести к термическому распаду окисленных фрагментов. Следовательно, причиной снижения интенсивности полос поглощения окисленных фрагментов макромолекул в порошке облученных гранул может служить как перераспределение макромолекул полимера, содержащих функциональные группы из поверхности облученных гранул в объем порошка, так и их термический распад в ходе измельчения.

Как видно, сравнительный анализ ИК-спектров гранул ПП и порошка, полученного при измельчении гранул, указывает на их практическую идентичность, за исключением уменьшения относительной интенсивности полос поглощения окисленных фрагментов в спектрах порошка. Из чего следует, что в результате измельчения снижается содержание радиационно-окисленных групп в составе порошка.

О радиационном окислении поверхности облученных гранул свидетельствуют данные исследования поверхности γ -облученных гранул методом РФЭ-спектроскопии. На рис. 2 представлен обзорный РФЭ-спектр необлученного ПП. На нем помимо углеродного ($\text{C}1s$) пика появляются также пик кислорода ($\text{O}1s$). Регистрируемый пик $\text{C}1s$ соответствует связям С–С (284.7 эВ). Регистрируемая $\text{O}1s$ линия с $E_{\text{св}} = 532.3\text{ эВ}$ в спектре (рис. 2) обладает значением $E_{\text{св}}$ молекулярно-хемосорбированного кислорода (532.2 эВ).

Положение и количество пиков в РФЭ-спектре практически не изменяются после γ -облучения образца ПП (табл. 2). В спектре $\text{O}1s$ облученного полимера появляется слабо интенсивный пик в об-

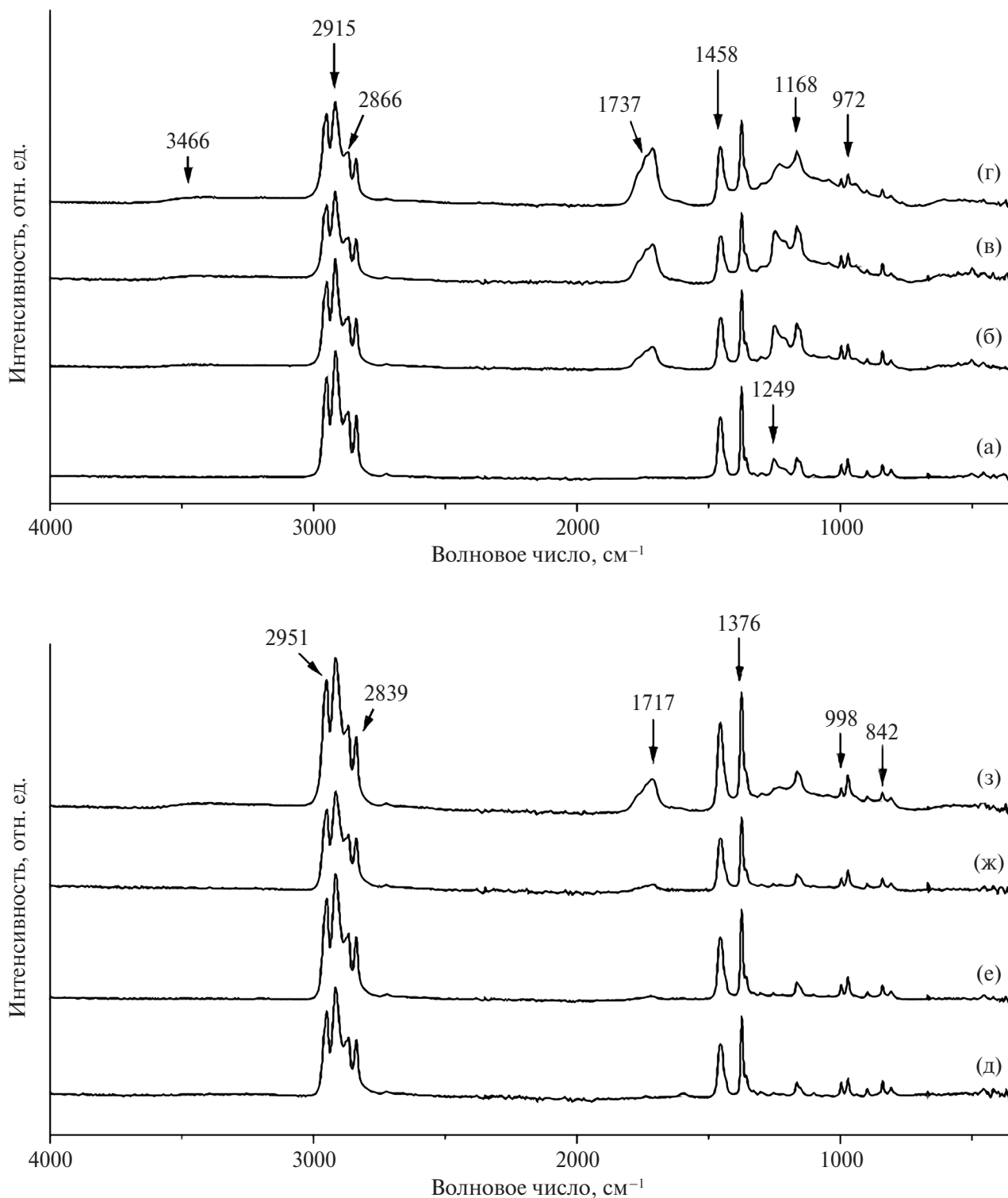


Рис. 1. Общий вид и расширенные ИК-Фурье спектры не облученных (а) и γ -облученных гранул ПП (б,в,г), а также порошка, полученного при помоле предварительно γ -облученных гранул полимера (д,е,ж,з). Доза γ -облучения (кГр): 0 (а,д), 700 (б,е), 2100 (в,ж), 4500 (г,з).

ласти 287.8–288.0 эВ присущий карбонильным группам [31, 32]. Сравнительный анализ спектров линии *C1s* и *O1s* для исходной и γ -облученной пластинки ПП на рис. 2 свидетельствует об изменении их относительной интенсивности в результате γ -облу-

чения. После γ -облучения увеличивается интенсивности пика *O1s* и уменьшается интенсивность пика *C1s*. Декарбонизация приповерхностного слоя образца γ -облученного ПП связана с превращениями в цепи полимера, в первую очередь с деструкцией

Таблица 1. Соотнесение полос ИК спектра НПВО полипропилена согласно литературным данным [4]

Волновое число, см^{-1}	^a Отнесение полос
3466	$\nu(\text{O}-\text{H})$
2951	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$
2915	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$
2866	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$
2839	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2)$
1737	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1717	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1458	$\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$
1376	$\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$
1249	$t(\text{CH}_2)$
1168	$r(\text{CH}_3)$
998	$r(\text{CH}_3)$
972	$r(\text{CH}_3)$
842	$r(\text{CH}_3)$
458	$r(\text{CH}_3)$

ν – валентное колебание (ν_{s} – симметричное, ν_{as} – антисимметричное), δ – деформационное колебание, r – плоскостное (маятниковое) деформационное колебание, t – крутильные деформационное колебание.

основной цепи и ее разветвлением. Как следует из выше сказанного, увеличение интенсивности пика $\text{O}1\text{s}$ в γ -облученном ПП, по всей вероятности, является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности γ -облученного полимера.

Таким образом, в результате γ -облучения в элементном составе поверхности γ -облученного ПП происходит уменьшение доли углерода (на 4.55 ат.%) и, соответственно, на такое же количество повышается содержание кислорода (табл. 2).

Как следует из вышесказанного, радиационная обработка гранул ПП для их дальнейшего измельчения до порошка приводит к изменению состава полимера, возникают кислородсодержащие и другие фрагменты в составе полученного порошка. Для решения возможности использования радиации для оптимизации процесса ВСИ данного полимера, крайне необходимо обеспечение сохранности его малой токсичности. С целью определения степени влияния дозы облучения на токсикологические свойства продукта пострадиационного высокотемпературного измельчения было проведено исследование токсических свойств суспензии ПП, полученного в результате измельчения гранул полимера, облученных γ -лучами ^{60}Co дозой 700, 2100 и 4500 кГр.

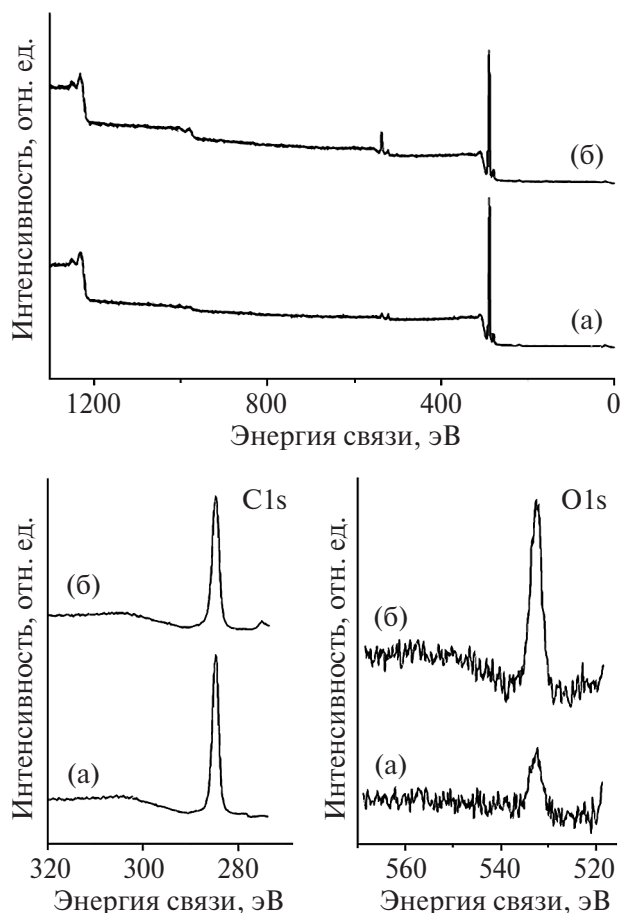


Рис. 2. Общий вид и расширенные РФЭ-спектры необлученного (а) и облученного дозой 120 кГр гранул ПП (б).

Таблица 2. Элементный анализ образцов до и после γ -облучения дозой 120 кГр гранул ПП, установленный методом РФЭС

Д, кГр		$\text{C}1\text{s}$	$\text{O}1\text{s}$
0	$E_{\text{св}}$, эВ	284.7(CC)	532.3
	Содерж., ат. %	97.57	2.43
120	$E_{\text{св}}$, эВ	284.7(CC)	532.0 532.5
	Содерж., ат. %	93.02	6.98
	Изменение, ат. %	-4.55	+4.55

При внутрижелудочном введении образцов ПП во всех группах исследуемых животных ни одна мышь не умерла. В то же время нельзя было превысить дозу вводимого полимера выше 2000 мг/кг из-за достижения предела солюбилизации ПП в 1% растворе крахмала. Визуальное наблюдение за подопытными животными показало, что у животных, получавших изучаемые образцы полимера, в течение первых суток отмечается заторможенность, вялость. На протяжении последующего периода наблюдения

Таблица 3. Влияние облученного ПП на изменение массы тела самцов мышей-гибридов BDF1 при однократном внутрижелудочном введении суспензии полимера в дозе 2000 мг/кг

Доза γ-облучения, кГр	Масса тела животных после введения суспензии ПП, г					
	0 сутки	1 сутки	2 сутки	3 сутки	7 сутки	14 сутки
0	26.15 ± 0.57	26.08 ± 0.64	26.17 ± 0.71	26.37 ± 0.57	26.14 ± 0.90	26.35 ± 0.83
700	22.72 ± 0.46	23.39 ± 0.97	23.47 ± 1.03	24.10 ± 0.92	24.19 ± 1.00	24.18 ± 0.89
2100	25.11 ± 0.22	25.38 ± 0.60	25.85 ± 0.84	25.10 ± 1.54	25.76 ± 0.25	25.57 ± 0.28
4500	26.81 ± 0.35	25.48 ± 0.49	26.00 ± 0.60	26.15 ± 0.67	26.53 ± 0.20	25.46 ± 0.61
контроль	25.43 ± 0.23	25.32 ± 0.40	25.29 ± 0.58	25.26 ± 0.79	25.29 ± 0.74	26.05 ± 0.99

общее состояние и поведение животных всех экспериментальных групп нормализовалось.

Данные о влиянии образца ПП на массу тела экспериментальных животных приведены в табл. 3. Как видно, в ходе наблюдения за животными, получавшими суспензию облученного полимера, не наблюдается достоверных отличий изменения массы тела мышей как в контрольной, так и в опытных группах.

В ходе эксперимента, на 14 сутки после введения, животные были подвергнуты эвтаназии с последующим макроскопическим описанием внутренних органов. В результате вскрытия и последующего макроскопического исследования внутренних органов (желудок, печень, почки, легкие) различий между животными, получившими внутрижелудочно ПП, и контрольными животными не установлено.

Подытожив вышесказанное, можно утверждать, что при однократном внутрижелудочном способе введения ПП, полученный при измельчении облученных дозой 700–4500 кГр гранул полимера, не оказывает токсического воздействия на исследуемых мышей.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- в ИК-спектрах порошка ПП, полученного при измельчении облученных на воздухе гранул полимера, регистрируются пики поглощения гидроксильных и карбонильных групп, свидетельствующие о функционализации макромолекул облученного полимера в результате радиационного окисления макромолекул полимера. Интенсивность полос поглощения таких групп заметно снижается в порошке относительно их содержания в соответствующих облученных гранулах;
- увеличение интенсивности пика OIs и уменьшение интенсивности пика $CIIs$ в РФЭ-спектре γ-облученного ПП показывает радиационное окисление кислородом воздуха и декарбонизацию приповерхностного слоя образца γ-облученного полимера;

- показано, что полипропилен, подвергнутый γ-облучению в дозах 700–4500 кГр, не оказывает влияния на токсические свойства полученного порошка при однократном внутрижелудочном введении в дозе до 2000 мг/кг мышам линии BDF1.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа была выполнена в рамках госзадания № 124013000722-8 и № 124020500019-2 с использованием УНУ “Гамматок-100 ФИЦ ПХФ РАН” и УНУ “Питомник и виварий ФИЦ ПХФ РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moore E.P., Jr.* Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1996. XIX. 419 P.
2. *Tripathi D.* Practical Guide to Polypropylene. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Ltd, 2002.
3. *Karger-Kocsis J.* (ed). Polypropylene: an A–Z reference. Dordrecht: Kluwer, 1999. P. 853.
4. *Andreassen E.* Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene Polymer Science and Technology Series. / J. Karger-Kocsis (ed.). Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. P. 320.
5. *Fintzou A.T., Badeka A.V., Kontominas M.G., Riganakos K.A.* // Radiat. Phys. Chem. 2006. V. 75. P. 87.
6. *Goulas A. E., Riganakos K. A., Kontominas M.* // ACS Symposium Series. 2004. V. 875. P. 290.
7. *Yagoubi N., Peron R., Legendre B., Grossiord J.L., Ferrier D.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1999. V. 151. P. 247.
8. *Darboir J. C., Pavis F., Laizier J.* // Ann. Pharm. Er. 1985. V. 43. P. 241.
9. *Новиков Л.С., Воронина Е.Н.* Перспективы применения наноматериалов в космической технике: Учебное пособие. М.: Университетская книга, 2008. 188 с.
10. *Жданович О.А.* // Федеральная целевая программа “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического

- комплекса России на 2014–2020 годы”. Отчет для научных исследований. Проект № 14.625.21.0035, 2014 г.
11. Аллаяров С.Р., Корчагин Д.В., Аллаярова У.Ю., Диксон Д.А., Мищенко Д.В., Климанова Е.Н., Фролов И.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 42.
12. Allayarov S.R., Confer M.P., Demidov S.V., Allayarova U.Yu., Mishenko D.V., Klimanova E.N., Dixon D.A. // Journal of Fluorine Chemistry. 2021. V. 250. № 109885.
13. Allayarov S.R., Confer M.P., Bogdanova S.A., Rudneva T.N., Allayarova U.Yu., Shaimukhametova I.F. et al. // Radiation Physics and Chemistry. 2022. V. 201. № 110436.
14. 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. № 2. С. 125.
15. Аллаярова А.С., Шитикова А.В., Файнгольд И.И., Аллаярова У.Ю., Климанова Е.Н., Сашенкова Т.Е., Демидов С.В., Чекалина С.Д., Аллаяров С.Р. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 4. С. 304.
16. Holmes W.A. Polymer Conversion. Materials science series. London: Elsevier Science Ltd, 1975.
17. La Mantia F. Handbook of Plastics Recycling. Smithers Rapra Publishing, 2002. P. 441.
18. Ragaert K., Delva L., Van Geem K. // Waste Management. 2017. V. 69. P. 24.
19. Федеральный классификационный каталог отходов Электронный ресурс.
<https://grpn.gov.ru/fkko/?search=полипропилен> (дата обращения: 26.06.23).
20. Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Зверева Ю.Г., Бекешев В.Г., Рочев В.Я., Каплан А.М., Чекунаев Н.И., Внукова Л.В., Стырикович Н.М., Гордеева И.В. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 87.
21. Berlin A.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G. // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. P. 323.
22. Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Шарпаты В.А., Кисперт Л.Д., Диксон Д.А., Белов Г.П. // Материалы научно-практической конференции по проблеме: “Полимеризационные пластмассы, производство и переработка, 2006”. СПб., 2006. С. 117.
23. Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Дударева Т.В., Шарпаты В.А., Кисперт Л.Д., Диксон Д.А. // Материалы IV Международной Конференции “Сотрудничество для решения проблем отходов”, Харьков, Украина, 2007. С. 123.
24. Малков Г.В., Демидов С.В., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Семавин К.Д., Капашаров А.Т., Подвальная Ю.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 142.
25. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Чернышева Т.Е., Баркалов И.М., Кисперт Л.Д., Трешер Ж.С., Фернандес Р.Е., Никелс Д.Е. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. С. 355.
26. Allayarov S.R., Konovalikhin S.V., Olkhov Yu.A., Jackson V.E., Kispert L.D., Dixon D.A. et al. // J. Fluor. Chem. 2007. V. 128. P. 575.
27. ГОСТ 32644-2014 Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. Острая пероральная токсичность — метод определения класса острой токсичности.
28. ГОСТ ISO 10993-11-2011 Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 11. Исследования общетоксического действия.
29. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Руководство Р 1.2.3156-13.
30. Оценка токсичности и опасности химических веществ и их смесей для здоровья человека: Руководство. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014. 639 с.
31. Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P. // Polymer. 2001. V. 42. P. 403.
32. Lyons B.J. // Radiation Physics and Chemistry. 1994. V. 45. P. 158.

FUNCTIONALIZATION OF POLYPROPYLENE SUBJECTED TO GAMMA-IRRADIATION AND POSTRADIATION HIGH-TEMPERATURE SHEAR GRINDING AND ITS TOXIC PROPERTIES

U. Y. Allayarova^a, S. R. Allayarov^{a, *}, S. V. Demidov^a, R. K. Baimuratova^a, S. D. Chekalina^{a, b}, D. V. Mishchenko^{a, b}, E. N. Klimanova^a, A. B. Abdusalamov^c, D. A. Dixon^d

^a Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

^b Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^c The State Committee of Industrial Safety of the Republic of Uzbekistan, 100011 Tashkent, Uzbekistan

^d University of Alabama, Department of Chemistry, Tuscaloosa, Alabama, USA

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

The results of FT-IR spectral study of polypropylene (PP) subjected to gamma irradiation and postradiation high-temperature shear milling are presented. Absorption peaks of hydroxyl and oxygen-containing groups appear in the IR spectra of air-irradiated PP pellets, the intensity of which decreases markedly in the powder obtained after grinding of irradiated polymer pellets. Toxic properties of PP obtained by grinding by high-temperature shear milling of irradiated polymer pellets were investigated. It was shown that gamma-irradiation of polymer pellets in air has no effect on toxic properties of its powder obtained by grinding of irradiated pellets with 700–4500 kGy dose. It was found that when administered intragastrically to BDF mice, PP powder from non-irradiated and irradiated granules is moderately toxic.

Keywords: polypropylene, powder, γ -irradiation, high-temperature shear milling, FT-IR spectra, toxicity

REFERENCES

1. Moore. E.P., Jr. Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. Munich, Viena, New York: Hanser Publishers, 1996. XIX. 419 P.
2. Tripathi D. Practical Guide to Polypropylene. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Ltd, 2002.
3. Karger-Kocsis J. (ed). Polypropylene: an A-Z reference. Dordrecht: Kluwer, 1999. P. 853.
4. Andreassen E. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene Polymer Science and Technology Series. / J. Karger-Kocsis (ed.). Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. P. 320.
5. Fintzou A.T., Badeka A.V., Kontominas M.G., Riganakos K.A. // Radiat. Phys. Chem. 2006. V. 75. P. 87.
6. Goulas A.E., Riganakos K.A., Kontominas M. // ACS Symposium Series. 2004. V.875. P. 290.
7. Yagoubi N., Peron R., Legendre B., Grossiord J.L., Ferrier D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms., Ferrier D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1999. V. 151. P. 247.
8. Darboir J. C., Pavis F., Laizier J. // Ann. Pharm. Er. 1985. V. 43. P. 241.
9. Novikov L.S., Voronina E.N. Prospects of nanomaterials application in space technology: Textbook. Moscow: Universitetskaya kniga, 2008. 188 p.
10. Zhdanovich O.A. // Federal target program "Research and development on priority directions of development of scientific and technological complex of Russia for 2014–2020 years". Report for scientific research. Project № 14.625.21.0035, 2014
11. Allayarov S.R., Korchagin D.V., Allayarova U.Y., Dixon D.A., Mishchenko D.V., Klimanova E.N., Frolov I.A. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 1. C. 42.
12. Allayarov S.R., Confer M.P., Demidov S.V., Allayarova U.V., Allayarova U.Yu., Mishchenko D.V., Klimanova E.N., Dixon D.A. // Journal of Fluorine Chemistry. 2021. V. 250. № 109885.
13. Allayarov S.R., Confer M.P., Bogdanova S.A., Rudneva T.N., Allayarova U.Yu., Shaimukhametova I.F. et al. // Radiation Physics and Chemistry. 2022. V. 201. No. 110436.
14. Allayarov S.R., Allayarova U.Y., Klimanova E.N., Demidov S.V., Sashenkova T.E., Blokhina S.V., Mishchenko D.V. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 2. P. 125.
15. Allayarova A.S., Shitikova A.V., Feingold I.I., Allayarova U.Yu., Klimanova E.N., Sashenkova T.E. et al. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 4. P.304.
16. Holmes. W.A. Polymer Conversion. Materials science series. London: Elsevier Science Ltd, 1975.
17. La Mantia F. Handbook of Plastics Recycling. Smithers Rapra Publishing, 2002. P. 441.
18. Ragaert K., Delva L., Van Geem K. // Waste Management. 2017. V. 69. P. 24.
19. Federal classification catalog of wastes Electronic resource. <https://trpn.gov.ru/fkko/?search=полипропилен> (date of reference: 26.06.23).
20. Nikolsky V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Zvereva Y.G., Bekeshev V.G., Rochev V.Y. et al. // Chemical Physics. 2014. V. 33. № 7. P. 87.
21. Berlin A.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikolskii V.G. // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. P. 323.

22. *Allayarov S.R., Nikolsky V.G., Sharpatyi V.A., Kispert L.D., Dixon D.A., Belov G.P.* // Proceedings of the scientific and practical conference on the problem: "Polymerization plastics, production and processing, 2006". St. Petersburg, Russia. 2006. P. 117.
23. *Allayarov S.R., Nikolskiy V.G., Dudareva T.V., Sharpatyi V.A., Kispert L.D., Dixon D.A.* // Proceedings of the IV International Conference "Cooperation to Solve Waste Problems", Kharkov, Ukraine, 2007. P. 123.
24. *Malkov G.V., Demidov S.V., Allayarov S.R., Nikolsky V.G., Semavin K.D., Kapasharov A.T., Podvalnaya Yu.V.* // High Energy Chemistry. 2020. V. 54. P. 142.
25. *Olkhov Yu.A., Allayarov S.R., Chernysheva T.E., Barkalov I.M., Kispert L.D., Thresher J.S. et al.* // High Energy Chemistry. 2006. V. 40. P. 355.
26. *Allayarov S.R., Konovalikhin S.V., Olkhov Yu.A., Jackson V.E., Kispert L.D., Dixon D.A. et al.* // J. Fluor. Chem. 2007. V. 128. P. 575.
27. GOST 32644-2014 OECD guidelines for the testing of chemicals. Acute oral toxicity — acute toxic class method.
28. GOST ISO 10993-11-2011 Medical devices. Biological evaluation of medical devices. Part 11. Tests for systemic toxicity.
29. GOST 12.1.007-76 Occupational safety standards system. Noxious substances. Classification and general safety requirements. Guideline R 1.2.3156-13.
30. Assessment of toxicity and hazard of chemical substances and their mixtures for human health: Guidelines. Moscow: Federal Center of Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2014. 639 P.
31. *Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 403.
32. *Lyons B.J.* // Radiation Physics and Chemistry. 1994. V. 45. P. 158.

УДК 544.542

РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ПРОЦЕССЕ РАДИОЛИЗА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ПЕРВОГО КОНТУРА ВОДО-ВОДЯНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

© 2024 г. В. А. Грачев^{1,*}, О. С. Быстрова¹, А. Б. Сазонов¹¹НИИЦ “Курчатовский институт” 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

*E-mail: Grachev_VA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Представлены результаты моделирования радиационно-химических превращений в теплоносителе первого контура ВВЭР. Показано, что в условиях интенсивного облучения молекулярный азот, растворенный в теплоносителе, проявляет химическую активность. Реакция молекулы N_2 с возбужденным гидроксильным радикалом инициирует образование аммиака и азотистой кислоты. Дальнейшее разложение аммиака дает только окисленные формы азота, при этом N_2 выступает в роли промежуточного продукта. Поддержание концентраций водорода и кислорода в пределах норм при аммиачном водно-химическом режиме (ВХР) оказывается возможным лишь при постоянном дозировании NH_3 и дегазации теплоносителя. Напротив, при ВХР с дозированием (в начальный момент) H_2 в отсутствие возмущений быстро устанавливается стационарный режим, удовлетворяющий требованиям норм ВХР для ВВЭР. Разница между двумя ВХР обусловлена наличием в молекуле NH_3 азота и его превращениями как элемента, вне зависимости от начальной химической формы.

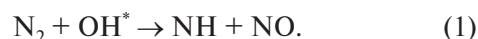
Ключевые слова: ВВЭР, водно-химический режим, радиоллиз, теплоноситель первого контура, азот, аммиак, водород, окислительные продукты радиоллиза

DOI: 10.31857/S0023119324040078 EDN: TQVOKF

Математическое моделирование радиоллиза теплоносителя первого контура ВВЭР необходимо для правильного выбора и обоснования параметров водно-химического режима (ВХР), а также для анализа ситуаций, связанных с его нарушениями. Радиоллиз в активной зоне (АЗ) ВВЭР — это совокупность огромного множества химических реакций, что обусловлено, помимо прочего, довольно сложным химическим составом самого теплоносителя. Как показывает практика, для корректного описания протекающих превращений следует учитывать присутствие в воде не только растворенных в ней борной кислоты и корректирующих реагентов, но и некоторых примесей. К числу последних относится, в частности, растворенный азот, концентрация которого определяет скорость и глубину разложения аммиака, добавляемого для подавления образования окислительных продуктов радиоллиза воды.

Как показывают исследования, разложение аммиака в теплоносителе ядерного реактора обратимо [1]. Обратный процесс восстановления N_2 до NH_3 — радиационно-индуцированная фиксация растворенного в воде молекулярного азота, детальный механизм которой до настоящего времени остается предметом дискуссий. Так, в работе [2] была выд-

винута гипотеза о том, что разрыв связи $N\equiv N$ происходит при встрече молекулы азота с гидроксильным радикалом в возбужденном состоянии (OH^*):

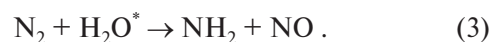


В свою очередь в работе [3] предлагается рассматривать диссоциацию N_2 как результат прямого действия ионизирующего излучения на молекулы азота:



Путем постулирования “эффективного” начального радиационно-химического выхода процесса (2), равного 45 молекулам/100 эВ, авторам [4] удалось добиться приемлемого согласия расчетных и экспериментальных результатов.

В работе [5] ее авторы, помимо реакции (2), рассматривают дополнительный канал фиксации азота с участием возбужденных молекул воды:

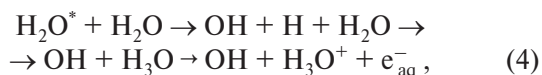


Следует отметить, что число работ, посвященных экспериментальному изучению образования аммиака из азота и водорода в водном растворе под действием излучения, исчисляется единицами [2–6]. В связи с этим прямых свидетельств в пользу того

или другого механизма до сих пор получено не было. Тем не менее имеется ряд соображений, согласно которым процесс (1) следует рассматривать как наиболее вероятный.

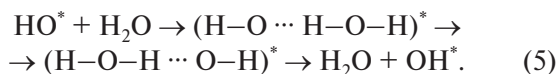
Прежде всего укажем, что полученные в работе [4] значения выхода связывания азота, даже с учетом обратных реакций, составили несколько десятков молекул на 100 эВ поглощенной энергии, что абсолютно не характерно для первичных выходов разложения, обусловленного прямым действием излучения. Неубедительным выглядит и назначение обратной реакции $2\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ с энергией активации 20 ккал/моль, призванной объяснить резкое падение наблюдаемого выхода образования аммиака с ростом температуры: для реакций диспропорционирования двух радикалов характерны, как правило, низкие энергетические барьеры.

Что касается участия возбужденных молекул воды, то, как показывают последние исследования [7], среднее время жизни самого нижнего из них (1^1B_1 с энергией возбуждения около 8.3 эВ) не превышает нескольких фс. За это время большинство таких молекул H_2O^* в жидкости успевает претерпеть превращения, выражаемые схемой



где H_3O — т.н. ридбергов радикал, слабо связанная пара электрона и катиона. Таким образом, возбужденные молекулы воды “исчезают” еще до завершения негомогенной стадии радиолиза, вследствие чего их реакция с растворенным N_2 может иметь место лишь внутри треков. Последнее, однако, совершенно не согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями выхода связанного азота.

Первое электронно-возбужденное состояние гидроксила $\text{A}^2\Sigma^+$ имеет намного более длительное время жизни. Согласно как теоретическим, так и экспериментальным оценкам, время жизни флуоресценции его нижних колебательно-вращательных уровней, для которых преддиссоциация не имеет места [8], составляет от 0.6 до 0.75 мкс [9, 10]. В жидкой воде, когда переход $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ будет дополнительно осуществляться по механизму внешней конверсии, снижение эффективности тушения флуоресценции и перенос энергии возбуждения на значительные расстояния может объясняться процессом образования и распада комплекса OH с молекулой воды:



Образование гидроксильного радикала в состоянии $\text{A}^2\Sigma^+$ с энергией возбуждения чуть более 4 эВ наблюдалось в парах воды [11], в жидкой воде [12] и во льду [13] при облучении ультрафиолетовыми лучами дальнего диапазона (около 10 эВ), рентгеновскими лучами от синхротронного источника (0.6 кэВ) и ускоренными электронами (2 МэВ) соответственно. Во всех случаях главный максимум эмиссионного спектра OH , соответствующего переходу $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$, лежит в диапазоне 310–330 нм, претерпевая лишь небольшие смещения при изменении как энергии излучения, так и агрегатного состояния воды. Отношение выходов $\text{A}^2\Sigma^+$ и $\text{X}^2\Pi$ OH при диссоциации молекул H_2O из состояния 1^1B_1 , получаемого при возбуждении ультрафиолетом 121.6 нм, оценивается как ~0.22 (для молекул D_2O аналогичное отношение составляет около 0.5) [14].

На основании гипотезы об участии возбужденного гидроксила в процессе фиксации растворенного азота авторами [15] была разработана математическая модель радиолиза водных растворов аммиака. Проведена верификация этой модели по опубликованным в литературе экспериментальным данным, в том числе полученным в петлевом эксперименте. Результаты тестовых расчетов продемонстрировали адекватность модели: стандартное отклонение расчетных концентраций от соответствующих экспериментальных значений составило в среднем 36%.

В настоящей работе представлены результаты моделирования радиационно-химических превращений в водных растворах в условиях, имитирующих теплоноситель первого контура ВВЭР. Целью работы стало определение стационарных концентраций продуктов радиолиза в отсутствие внешних возмущений. При этом особое внимание уделено концентрациям водорода и кислорода как нормируемым показателям качества ВХР ВВЭР. Данная работа является продолжением публикации [15], в которой изложен сформированный авторами научный задел для решения этой и других проблем, связанных с расчетным обоснованием норм ВХР для ВВЭР нового поколения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Основные положения модели радиолиза теплоносителя первого контура ВВЭР подробно описаны в работе [15]. В отсутствие поступления и удаления компонентов теплоносителя из контура изменение их концентраций во времени представляется системой дифференциальных уравнений следующего вида:

Таблица 1. Параметры уравнения (7) для расчета радиационно-химических выходов первичных продуктов радиолитиза воды

Частица	e_{aq}^-	H	ОН	H ₂	H ₂ O ₂	HO ₂	H ₂ O
g_i , частиц/100 эВ	0.941	0.362	1.141	1.095	0.89	0.19	-3.301
$\beta_i \cdot 10^3$, частиц/(100 эВ · °C)	3.41	1.29	7.17	0.69	-1.49	0.63	5.45

$$\frac{dC_i}{dt} = P'(t)\rho G_i - C_i \sum_j k_{ij} C_j + \sum_m \sum_n k_{mn} C_m C_n \delta_i(m, n), \quad (6)$$

где C_i — молярная концентрация i -ой частицы (молекулы, иона, радикала); t — время; P' — мощность поглощенной дозы; ρ — плотность теплоносителя; G_i — радиационно-химический выход образования (разложения) i -ой частицы, усредненный по спектру ЛПЭ излучения; k_{ij} — константа скорости бимолекулярной реакции между i -ой и j -ой частицами; $\delta_i(m, n)$ — множитель, равный 1, если в ходе реакции между m -ой и n -ой частицами образуется i -я частица, и 0 во всех остальных случаях.

Система уравнений объединяет 28 частиц (включая ОН*), перечень которых приведен в работе [15]. В настоящем варианте модели исключены реакции аниона борной кислоты в силу их пренебрежимо малого влияния на результаты расчетов. По той же причине исключены реакции образования и разложения N₂O, реакция гидратированного электрона с ионом аммония и обратная ей.

Первое слагаемое в правой части (6) описывает прямое действие ионизирующего излучения на воду. Мощность поглощенной дозы в АЗ ВВЭР рассматривается как сумма мощностей доз от быстрых нейтронов, γ -излучения и α -частиц, образующихся в реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. Методы определения каждой из составляющих изложены в литературе [16–18]. Расчет значений $P'(t)$ проводили на основании тепловой мощности реактора, с учетом содержания ^{10}B в теплоносителе первого контура.

Радиационно-химические выходы первичных продуктов радиолитиза жидкой воды определяли в общем случае путем усреднения по спектру ЛПЭ смешанного реакторного излучения. Зависимость выходов от температуры представляли в виде аппроксимации экспериментальных данных работ [19, 20] уравнением

$$G_i = g_i + \beta_i \cdot \theta, \quad (7)$$

где g_i — значения выходов при 0 °C, β_i — коэффициенты, θ — температура в °C. В качестве базовых значений g_i использовали экспериментальные результаты, суммированные в работе [21]. Параметры g_i и β_i приведены в табл. 1.

Таблица 2. Элементарные реакции, константы скорости при 25 °C (k_{25}) и энергии активации (E_a) после корректировки модели

№	Уравнение реакции	k_{25} , л/(моль · с)	E_a , кДж/моль
7*	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10^9	12.6
25*	$\text{NH}_4^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	10^9	12.6
39*	$\text{NH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	6×10^5	12.6
42*	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5×10^4	12.6
43*	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{NH}_3$	2.0×10^5	12.6
44*	$\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$	10^8	12.6
46**	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	10^8	12.6
47**	$\text{NH}_4^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	3.5 [22]	60.0 [23]
48**	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_2$	10^5	12.6

* Согласно [15].

** Продолжение нумерации [15].

Указанный в таблице выход гидроксильного радикала есть сумма его выходов в состояниях X²Π и A²Σ⁺. Принимается, что последний составляет ровно половину полного выхода $G_{\text{ОН}}$, что, с учетом поправки на конденсированное состояние воды и способа возбуждения ее молекул, разумно согласуется с результатами [14]. При выбранном значении константы скорости внешней конверсии в чистой воде $10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [15] время жизни состояния A²Σ⁺ при 25 °C составляет около 0.2 мкс, что все же как минимум в три раза меньше, чем время флуоресценции [9, 10]. Что касается взаимодействия ОН* с другими молекулами в составе теплоносителя ВВЭР (кроме N₂), то эти реакции не были включены в модель, так как, вступая в реакции с H₂ или NH₃, оба состояния гидроксила дают одни и те же продукты.

Второе и третье слагаемые описывают изменение концентраций частиц в результате их химических реакций друг с другом. В табл. 2 перечислены только те реакции, кинетические параметры которых были изменены, по сравнению с приведенными в работе [15]. В этой же таблице приведены три реакции, дополняющие механизм радиолитиза. В отсутствие

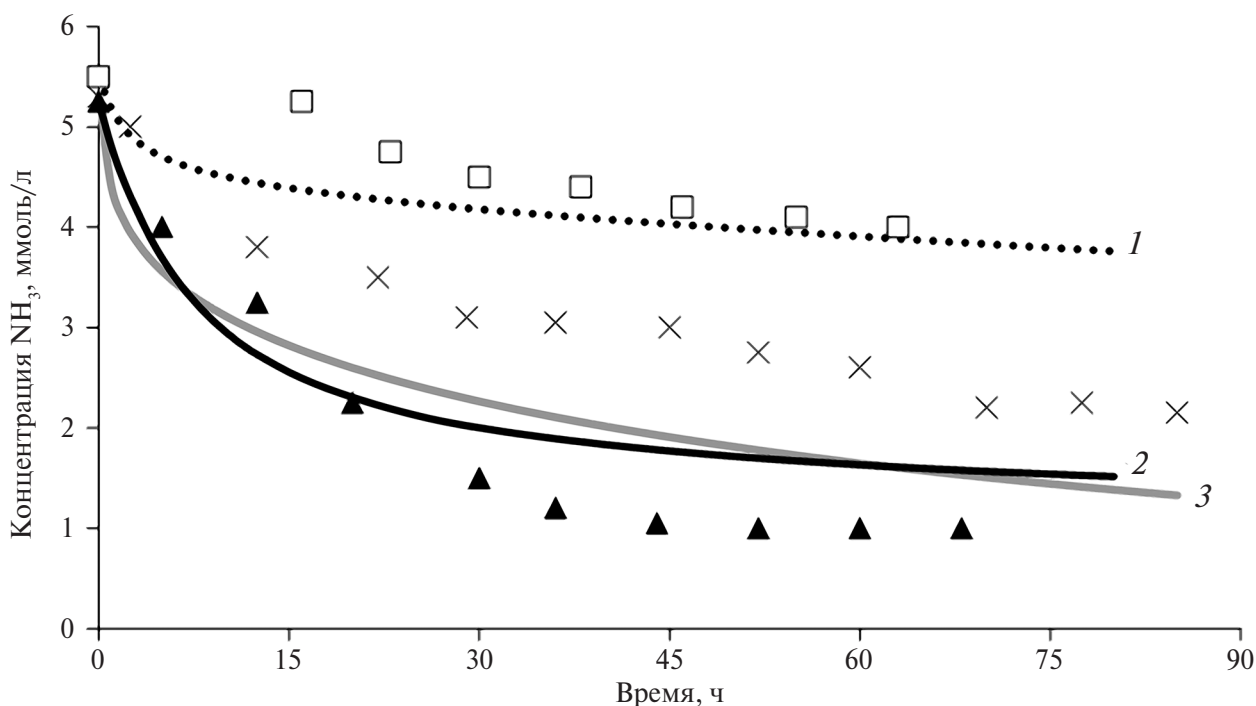


Рис. 1. Разложение аммиака в теплоносителе исследовательского реактора. Точки — эксперимент [24], линии — расчет. 1, $\square$ — 5.5 ммоль/л NH_3 + 70 ммоль/л H_3BO_3 (30°C); 2, $\blacktriangle$ — 5.25 ммоль/л NH_3 (30°C); 3, $\times$ — 5.3 ммоль/л NH_3 + 168 ммоль/л H_3BO_3 (180°C).

литературных данных кинетические параметры этих реакций выбирались таким образом, чтобы согласовать результаты тестовых расчетов с реальным опытом поддержания показателей качества теплоносителя реакторных установок с ВВЭР в рамках действующих норм ВХР. Причиной корректировки послужила попытка расширить массив экспериментальных данных для верификации модели, включив в него данные работ [2] и [4]. Результаты этой попытки будут обсуждаться в следующем разделе.

Численное решение жесткой системы нелинейных дифференциальных уравнений (6) в настоящей работе осуществляли методом формул дифференцирования назад.

ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ

Для верификации скорректированной модели использовали, в первую очередь, данные по облучению воды и водных растворов водорода, кислорода, аммиака и т.д., которые уже рассматривались в работе [15]. Как показало сравнение, среднее отклонение расчетных значений концентраций веществ от экспериментальных, увеличившись в одних случаях и уменьшившись в других, в среднем не изменилось, составив 33%.

В качестве примера на рис. 1 представлены результаты моделирования динамики разложения

аммиака в “петлевых” экспериментах, описанных в работе [24]. Несмотря на видимое отличие новых результатов от полученных в работе [15], т.е. до корректировки модели, среднее значение стандартного отклонения σ снизилось с 36 до 27%. Таким образом, можно утверждать, что качество воспроизведения экспериментальных данных, взятых в работе [15] для верификации, в целом не ухудшилось после внесения изменений в модель.

На рис. 2 представлены значения выхода связанного азота ($-G_{\text{N}_2}$) в зависимости от температуры и концентраций N_2 и H_2 в облучаемом растворе для дозы 60 кГр при мощности дозы 40 кГр/с. Значения первичных выходов продуктов радиолитического разложения воды брались для ЛПЭ, соответствующей быстрым нейтронам. Все перечисленные параметры были выбраны так, чтобы максимально близко воспроизвести условия эксперимента, описанного в работе [4].

С ростом температуры расчетные значения $-G_{\text{N}_2}$ увеличиваются, а затем, проходя через максимум в районе 100–120°C, быстро уменьшаются. Появление максимума обусловлено тем, что при повышении температуры раствора наблюдается, с одной стороны, линейный рост выхода $\text{OH}^\bullet$, а с другой стороны, экспоненциальный рост скорости внешней конверсии возбужденного состояния.

Как показывает сравнение расчетных и экспериментальных результатов, значения выходов, приве-

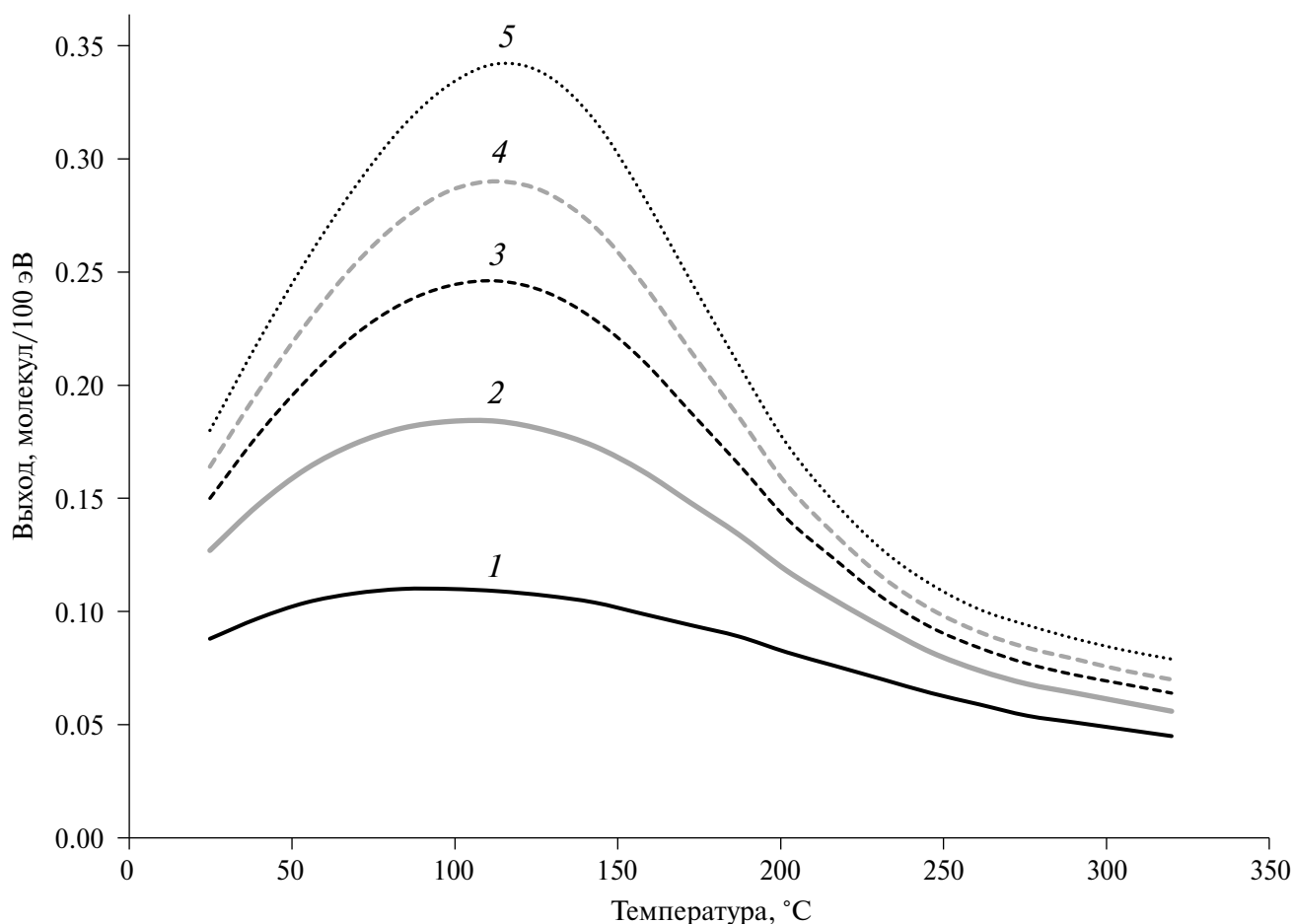


Рис. 2. Выход связывания азота при облучении раствора H_2 (мг/кг) / N_2 (мг/кг): 1 – 3/20; 2 – 4/35; 3 – 5/50; 4 – 6/65; 5 – 8/95.

денных в работе [4], почти на два порядка выше представленных на рис. 2. Причина этого – отнесение концентрации образовавшегося NH_3 к энергии, поглощенной только растворенным азотом. После отнесения ее к полной энергии излучения выходы становятся на два порядка меньше расчетных. Скорее всего, авторами [4] не принято во внимание образование нитратов, наблюдавшееся другими авторами при облучении водных растворов N_2 и H_2 [6]. В этом случае, как будет показано далее, оценка выхода связанного азота, приведенная в работе [4], действительно сильно занижена.

На рис. 3 представлены значения выхода связанного азота и выхода образования аммиака (G_{NH_3}) при 25°C в зависимости от давления N_2 над раствором для условий экспериментов, описанных в работе [2]: быстрые электроны или γ -излучение, мощность дозы 2.5 Гр/с и доза до ~5 кГр. Как можно заметить, наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов для $-G_{N_2}$ и вполне удовлетворительное для G_{NH_3} . Выход нитратов (и нитритов), согласно как наблюдениям [2], так и расчетам, со-

ставляет около половины общего выхода связанного азота. Последнее, однако, справедливо лишь для невысоких степеней превращения N_2 : примерно до 30%. Если же степень превращения существенно выше, что соответствует дозам порядка 100 кГр, то в этом случае основными продуктами радиолиза становятся кислородные соединения азота – нитраты и нитриты [25]. В этих условиях величина G_{NH_3} составляет еще меньшую долю от $-G_{N_2}$.

Таким образом, результаты работ [2] и [4] фактически противоречат друг другу. В этом случае экспериментальную базу для верификации модели следует дополнить данными работы [2], отдавая им предпочтение как качественно согласующимся с результатами других наблюдений.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИОЛИЗА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ВВЭР

Реализованный в практике эксплуатации ВВЭР ВХР теплоносителя первого контура носит название “аммиачного”. Для подавления образования окислительных продуктов радиолиза с целью снижения

Таблица 3. Концентрация основных продуктов радиоллиза воды и аммиака в теплоносителе ВВЭР

ВХР	NH ₃ , мг/кг *		H ₂ , мг/кг		N ₂ , мг/кг		O ₂ , мкг/кг	ΣO ₂ , мкг/кг **	HNO ₂ , мг/кг
	τ = 0	τ = t	τ = 0	τ = t	τ = 0	τ = t			
t = 10 мин									
N	0	1.48	0	8.35	14	10.2	> 5 × 10 ⁴	> 6 × 10 ⁴	5.97
H	0	0	3	3.09	0	0	0.019	3.32	0
HN	0	1.59	3	3.06	14	11.3	0.164	11.5	3.73
A	17	4.85	0	2.33	0	9.64	0.086	5.54	1.02
AN	17	9.07	0	1.60	14	20.2	0.162	5.86	0.78
t = 24 ч									
HN	0	0.39	3	3.92	14	9.05	0.300	28.7	13.7
A	17	0.63	0	3.58	0	10.3	0.274	21.8	9.13
AN	17	0.49	0	4.20	14	21.3	0.275	35.8	17.1
C	11	4.37	3	4.40	14	18.7	0.093	7.02	1.70
t = 10 сут									
HN	0	0.06	3	5.41	14	2.52	0.291	48.2	36.3
A	17	0.06	0	5.39	0	2.63	0.291	48.0	36.0
AN	17	0.07	0	7.44	14	6.82	0.200	65.6	66.7
C	11	0.12	3	7.87	14	8.80	0.225	54.4	42.7

* Включая NH₄⁺.** В пересчете на окислительный эквивалент O₂.

коррозии конструкционных материалов в первый контур ВВЭР-1000/1200 периодически или непрерывно подается раствор NH₃. В то же время на строящихся энергоблоках с ВВЭР-ТОИ планируется реализовать т.н. “водородный” ВХР, когда, как на всех зарубежных реакторах PWR, вместо аммиака в первый контур подается непосредственно водород (H₂). С другой стороны, появление молекулярного азота в первом контуре ВВЭР-ТОИ также возможно вследствие растворения N₂ в компенсаторе давления, при частичной аэрации потоков дистиллята подпитки и реагентов, а также при разложении избытка гидразина, добавляемого для связывания растворенного O₂. Таким образом, для обоих типов ВХР ожидается присутствие в теплоносителе восстановительных компонентов (H₂ и NH₃), а также N₂. Целью расчетов стало исследование поведения молекулярного азота при радиоллизе и его влияния на содержание окислительных продуктов радиоллиза воды (O₂, H₂O₂ и т.п.) при поддержании в контуре ВХР того или другого типа.

При проведении расчетов значение энергии излучения АЗ относили ко всему объему теплоносителя первого контура. Адекватность такой “точечной” модели обусловлена быстрой циркуляцией теплоносителя через АЗ, объем которой составляет около 4% полного объема контура. Средняя мощность поглощенной теплоносителем дозы составила при этом 190 Гр/с. Первичные выходы продуктов радиоллиза

воды, указанные в табл. 1, пересчитывались на среднюю температуру теплоносителя θ = 300°C. Принималось, что на протяжении всего рассматриваемого времени высокотемпературный водородный показатель теплоносителя остается постоянным и равным 7.0, а концентрация борной кислоты равна 4 г/кг.

Из практики эксплуатации реакторов с кипящей водой хорошо известно, что без добавления в теплоноситель восстановителя (водорода или аммиака) концентрации водорода и кислорода в нем растут до таких высоких значений, что необходимо непрерывное удаление растворенных газов. Как показывают проведенные расчеты, присутствие азота в воде принципиально не изменяет ситуации. В табл. 3 в строке, соответствующей т.н. ВХР “N”, приведены концентрации основных продуктов радиоллиза. Можно видеть (рис. 4), что в данном случае концентрации водорода и кислорода уже через несколько минут облучения лежат далеко за пределами норм ВХР для ВВЭР (H₂ не более 4.5 мг/кг и O₂ не более 5 мкг/кг).

При добавлении к облучаемой воде водорода (ВХР “H” в табл. 3) в ней быстро устанавливаются стационарные концентрации веществ, соответствующие режиму подавленного радиоллиза, когда суммарная концентрация кислорода и других окислительных продуктов ΣO невелика. При этом в соответствии с результатами расчетов, при водородном ВХР в теплоносителе устанавливается действительно

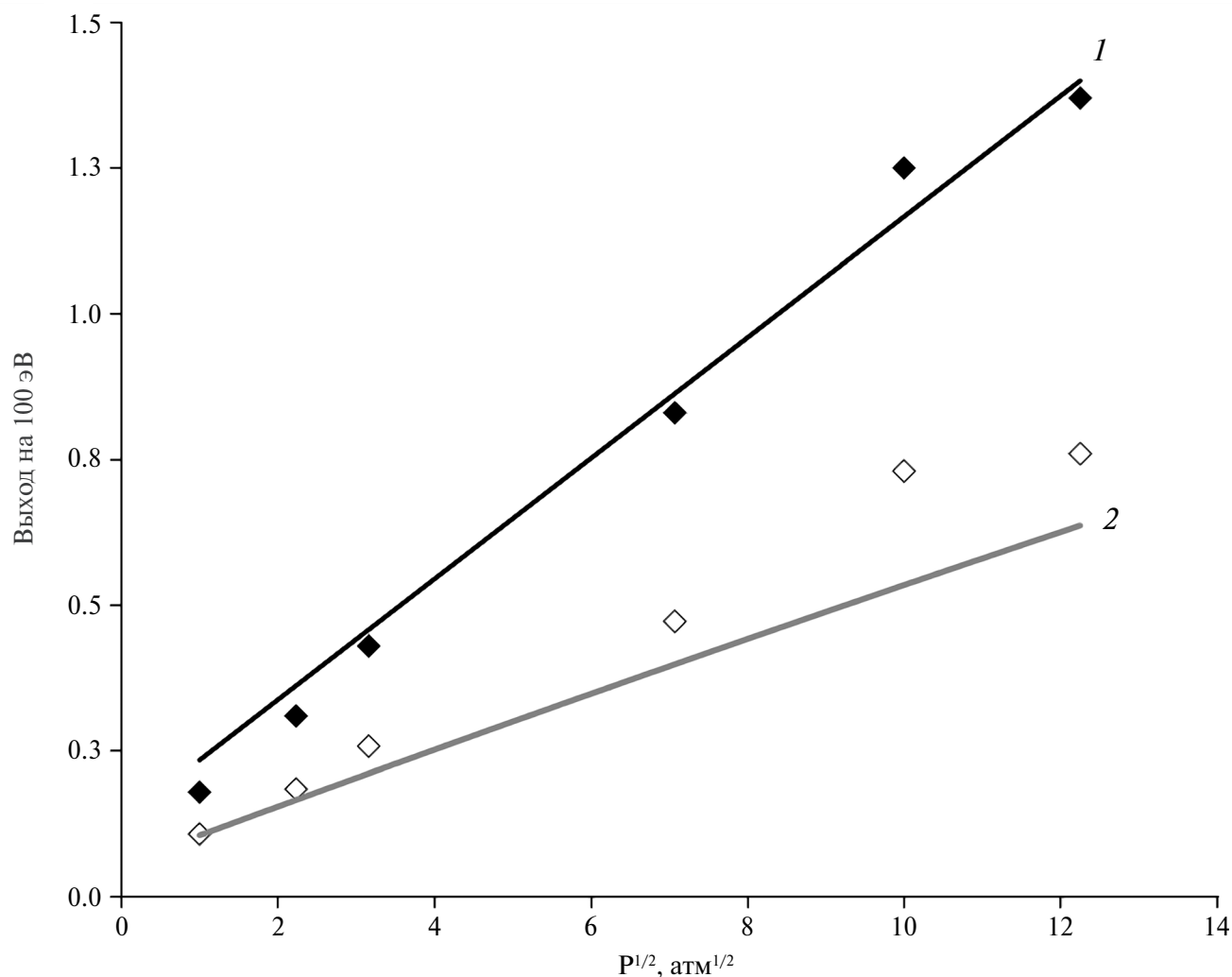


Рис. 3. Выходы связанного азота и образования аммиака (атом N/100 экв) при 25°C в зависимости от давления P азота над раствором. Точки — эксперимент [2], сплошные линии — расчет. $\blacklozenge$, 1 — N₂; $\diamond$, 2 — NH₃.

стационарное состояние, когда значения концентраций в дальнейшем могут измениться только под действием внешних возмущений. Если же теплоноситель, для которого планируется реализовать водородный ВХР, помимо водорода будет содержать азот, то описываемое стационарное состояние не будет достигнуто даже через 10 суток работы реактора (ВХР “HN” в табл. 3).

На рис. 5 и 6 представлены результаты, демонстрирующие установление квазистационарных концентраций веществ при аммиачном ВХР. Первый случай (рис. 5) соответствует превращениям, идущим в теплоносителе, содержащем в начальный момент времени аммиак в количестве 17 мг/кг (ВХР “А”). Во втором случае (рис. 6) рассматривается ситуация, когда тот же теплоноситель дополнительно содержит 14 мг/кг молекулярного азота (ВХР “АН”). Как следует из вида кривых, приведенных на рис. 5, 6, квазистационарное состояние действи-

тельно достигается и поддерживается некоторое время. Однако, как следует из данных табл. 3, со временем происходят медленные изменения, в результате которых в теплоносителе накапливаются как HNO₂ и H₂, так и окислительные продукты радиолитического разложения воды (в основном H₂O₂). Тем не менее можно ожидать, что аммиачный ВХР в течение некоторого времени действительно будет устойчивым к возмущению в виде попадания в теплоноситель N₂.

Сравнивая различные режимы, представленные в табл. 3, можно видеть, что попадание N₂ в теплоноситель, содержащий аммиак, приводит к увеличению содержания кислорода и всех остальных окислителей, тогда как концентрация водорода на время уменьшается, становясь вначале меньше минимально допустимой (2.2 мг/кг), а впоследствии выше максимально допустимой. Похожим образом реагирует на добавку молекулярного азота и тепло-

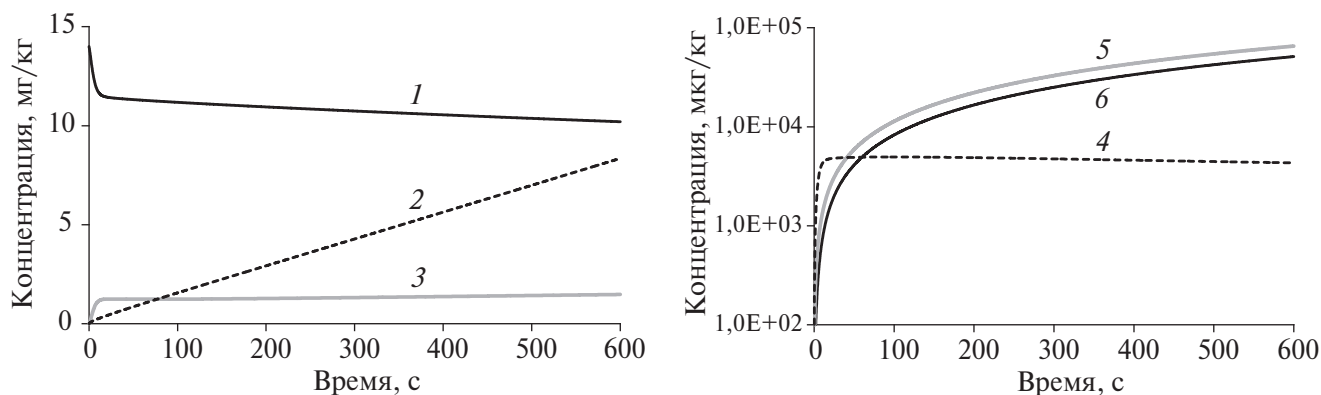


Рис. 4. Концентрация продуктов радиолитза воды и аммиака в теплоносителе ВВЭР, ВХР "N": 1 – N_2 ; 2 – H_2 ; 3 – NH_3 ; 4 – HNO_2 ; 5 – окислительные продукты; 6 – O_2 .

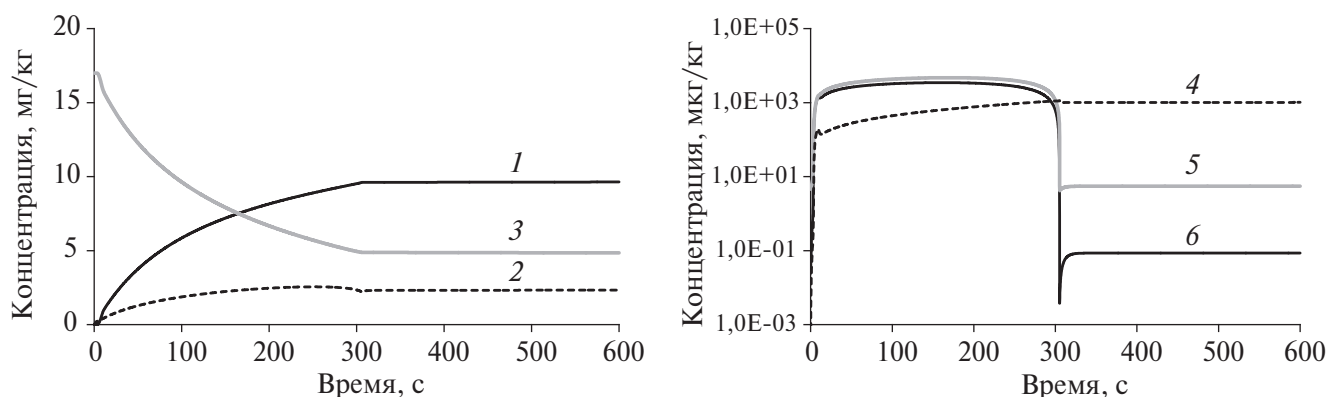


Рис. 5. Концентрация продуктов радиолитза воды и аммиака в теплоносителе ВВЭР, ВХР "A": 1 – N_2 ; 2 – H_2 ; 3 – NH_3 ; 4 – HNO_2 ; 5 – окислительные продукты; 6 – O_2 .

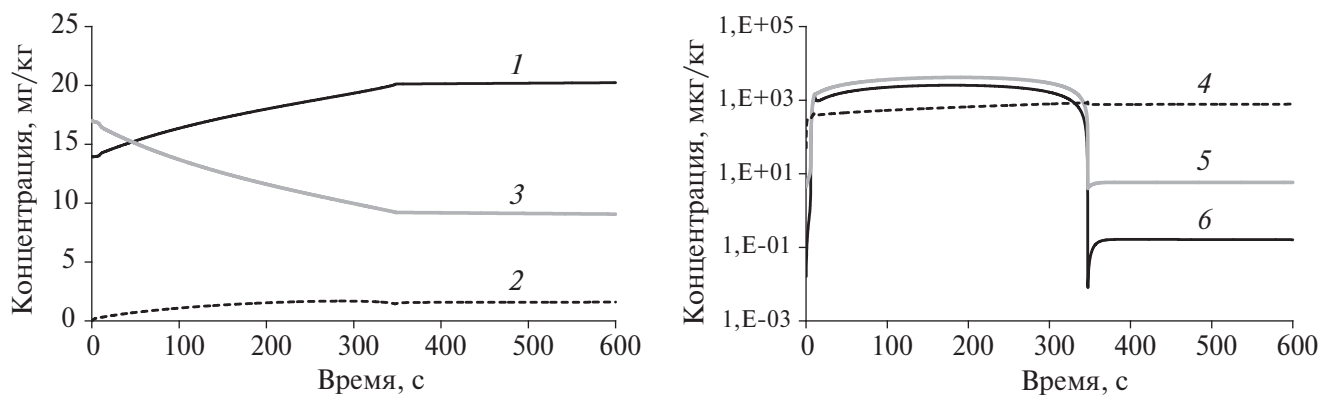


Рис. 6. Концентрация продуктов радиолитза воды и аммиака в теплоносителе ВВЭР, ВХР "AN": 1 – N_2 ; 2 – H_2 ; 3 – NH_3 ; 4 – HNO_2 ; 5 – окислительные продукты; 6 – O_2 .

носитель при установлении водородного ВХР ("HN" в табл. 3). Хотя концентрация H_2 со временем не падает, а только увеличивается, но имеет место рост концентрации окислителей — существенно выше допустимых нормами ВХР.

Если рассматривать установление равновесия радиолитза с точки зрения материального баланса, можно ожидать, что стационарное состояние теплоносителя, соответствующее как содержанию в 1 кг

17 г NH_3 , так и смеси 3 г H_2 и 14 г N_2 , будет одним и тем же. Однако, как показывает расчет, это имеет место лишь спустя очень долгое время — более 10 суток. Как в случае аммиака, так и в случае смеси азота с водородом, в течение этого времени происходит глубокое разложение NH_3 , а также накопление в растворе окислительных продуктов и HNO_2 .

В общем случае при содержании в теплоносителе аммиака, водорода и азота (табл. 3, ВХР "С") ста-

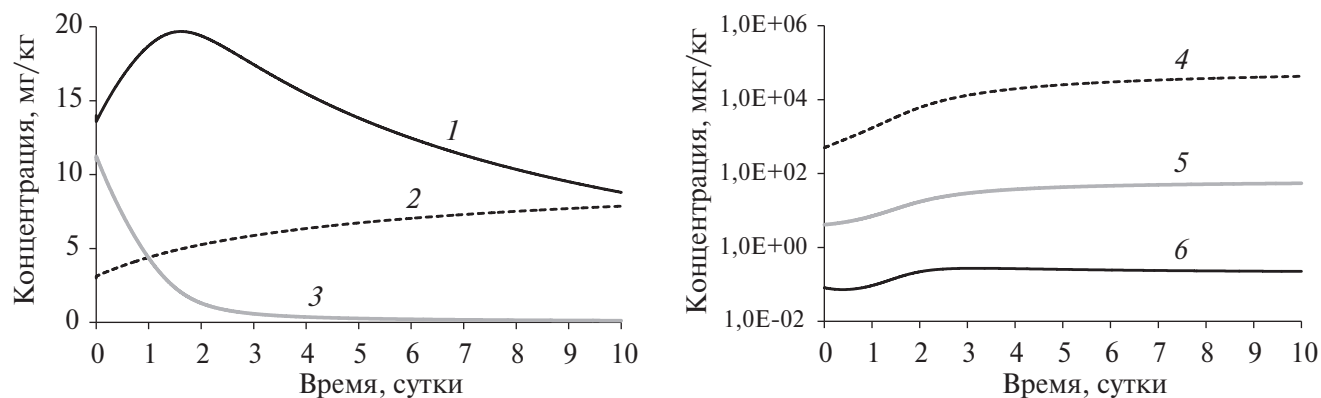
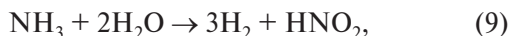
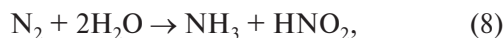


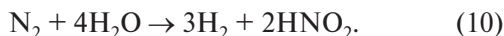
Рис. 7. Концентрация продуктов радиолитиза воды и аммиака в теплоносителе ВВЭР, ВХР "С": 1 – N_2 ; 2 – H_2 ; 3 – NH_3 ; 4 – HNO_2 ; 5 – окислительные продукты; 6 – O_2 .

ационное состояние устанавливается также в течение весьма длительного времени (рис. 7). При этом концентрации водорода и окислителей лежат за пределами области значений, допускаемых нормами ВХР. Расчеты, проведенные в рамках представленной здесь модели, показывают, что стационарные концентрации этих веществ удовлетворяют нормам лишь в случае водородного ВХР при невысоком содержании примесного азота – не более 1 мг/кг при концентрации $H_2 \sim 3$ мг/кг. Реализация на практике аммиачного ВХР, т.е. поддержание стационарных концентраций основных компонентов (аммиака, водорода и др.) в пределах норм, возможна только за счет использования внешних средств. Роль последних играют дозирование в теплоносителе первого контура раствора NH_3 и удаление из него малорастворимых газов на деаэраторе, а также нитритов на анионообменных фильтрах байпасной очистки: ионообменная очистка препятствует накоплению в теплоносителе HNO_2 и образованию нитратов.

Таким образом, превращения растворенного в воде молекулярного азота под действием ионизирующего излучения реактора можно описать как последовательность следующих (неэлементарных) реакций:



или в сумме



Параллельно с (8) и (9) происходит и радиолитиз воды:



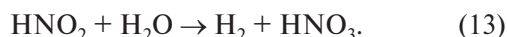
Многостадийный процесс (8) протекает достаточно медленно, благодаря чему аммиак играет роль

долгоживущего промежуточного продукта (рис. 8). С другой стороны, при высоком начальном содержании аммиака в растворе в роли промежуточного продукта может выступать и сам молекулярный азот:



диспропорционирующий далее в реакции с возбужденным гидроксидом. Оксид азота NO , образующийся в реакции (1) и быстро окисляющийся гидроксильными радикалами в основном состоянии до HNO_2 , является еще одним интермедиатом на пути окисления азота в нитрит, что хорошо видно на рис. 8.

Отметим, что с ростом концентрации окислительных продуктов радиолитиза воды степень окисления связанного азота будет повышаться до +5, что в условиях радиолитиза водных растворов формально можно записать в виде реакции:



Однако, согласно [2], обратные радиационно-индуцированные реакции разложения нитрата и нитрита в растворе идут с заметной скоростью только при очень больших концентрациях. В связи с этим в настоящую модель, во избежание ее избыточного усложнения, не включали реакции превращения нитрита в нитрат и обратно.

ВЫВОДЫ

Проведенное в настоящей работе расчетно-теоретическое исследование показывает, что роль молекулярного азота в теплоносителе первого контура ВВЭР не может быть сведена к роли инертного вещества, не оказывающего никакого влияния на ВХР. Благодаря взаимодействию с возбужденным гидроксидом – продуктом радиолитиза воды – молекула N_2 претерпевает диспропорционирование, конечным результатом которого становится связывание азота

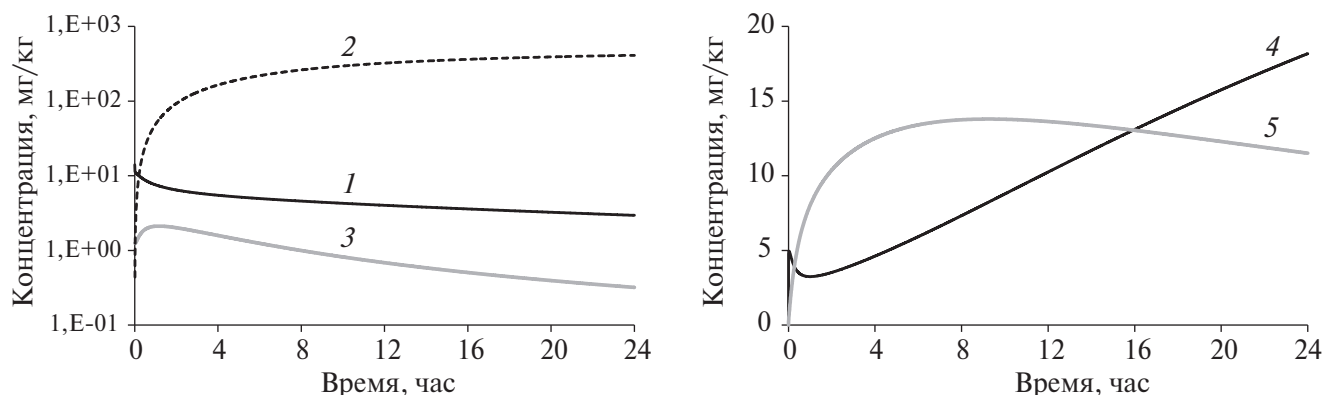


Рис. 8. Концентрация продуктов радиолиты воды и аммиака в теплоносителе ВВЭР, ВХР "N": 1 – N₂; 2 – H₂; 3 – NH₃; 4 – HNO₂; 5 – NO.

в составе аммиака (аммония) и азотистой кислоты (нитрит-иона). При этом дальнейшее радиационно-индуцированное разложение аммиака в итоге дает только окисленные формы азота.

Благодаря описанным процессам аммиачный ВХР теплоносителя, реализуемый на реакторных установках с ВВЭР-1000/1200, не является абсолютно устойчивым с точки зрения установления постоянных концентраций продуктов радиолиты (водород, кислород) в пределах действующих норм ВХР. В отсутствие постоянного дозирования аммиака и отвода летучих продуктов радиолиты стационарное состояние теплоносителя первого контура не соответствует режиму подавленного радиолиты воды. В противоположность этому при водородном ВХР, реализованном на зарубежных PWR и запланированном для ВВЭР-ТОИ, удастся достичь стационарного состояния в режиме подавленного радиолиты. Концентрации водорода и суммы окислительных продуктов радиолиты воды лежат в данном случае в требуемом диапазоне.

Отмеченная разница между двумя типами ВХР обусловлена не чем иным, как наличием азота в составе аммиака и его превращениями как химического элемента, вне зависимости от начальной химической формы. Как показывают проведенные расчеты, для поддержания в замкнутой системе стационарного состояния, отвечающего требованиям норм ВХР для ВВЭР, необходимо, чтобы содержание общего азота в теплоносителе не превышало 1 мг/кг. В противном случае, чтобы снизить текущие концентрации водорода и окислителей, необходимы операции по удалению растворенных газов на деаэраторе и по подпитке первого контура необходимым количеством чистого водорода. Очевидно, однако, что при проведении этих операций рассматриваемая система перестает быть замкнутой. Анализ

стационарных состояний в таких системах и исследование их устойчивости представляется направлением дальнейших исследований, начало которым отчасти уже положено [26].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет средств государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буланов А.В., Колесов Б.И., Лукашенко М.Л. и др. // Атомная Энергия. 2000. Т. 88. № 5. С. 353.
2. Дмитриев М.Т. // Журнал прикладной химии. 1963. Т. 36. С. 1123.
3. Shaede E.A., Edwards B.F.P., Walker D.C. // J. Phys. Chem. 1970, V. 74. № 17. P. 3217.
4. Кабакчи С.А., Архипов О.П., Верховская А.О., Лукашенко М.Л. // ВАНТ Физика ядерных реакторов. 2023. № 2. С. 105.
5. Karasawa H., Ibe E., Uchida S., Etoh H., Yasuda T. // Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 37. № 2. P. 193.
6. Etoh Y., Karasawa H., Ibe E., et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. 1987. V. 24. № 8. P. 672.
7. Yamamoto Y., Suzuki T. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 5510.
8. German K.R. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 5252.
9. German K.R. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 2584.
10. Qin X., Zhang S.D. // Journal of the Korean Physical Society. 2014. V. 65. № 12. P. 2017.
11. Zanganeh A.H., Fillion J.H., Ruiz J. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 5660.
12. Hans A., Ozga C., Seide R. et al. // J. Phys. Chem., B. 2017. V. 121. № 10. P. 2326.
13. Miyazaki T., Nagasaka S., Kamiya Y., Tanimura K. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 41. P. 10715.
14. Mordaunt D.H., Ashfold M.N.R., Dixon R.N. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 7360.
15. Грачев В.А., Сазонов А.Б. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 2. С. 120.

16. Егоров Ю.А. Основы радиационной безопасности атомных электростанций. М.: Энергоиздат, 1982. 272 с.
17. Гордеев А.В., Ершов Б.Г. // Атомная энергия. 1992. Т. 73. № 4. С. 322.
18. Гордеев А.В., Ершов Б.Г. // Атомная энергия. 1992. Т. 73. № 4. С. 325.
19. Elliot. A.J., Chenier M.P., Ouellette D.C. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. № 8. P. 1193.
20. Sunaryo G.R., Katsumura Y., Hiroishi D., Ishigure K. // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 1. P. 131.
21. Кабакчи С.А. Математическое моделирование радиационного воздействия на водные теплоносители ядерных энергетических установок. М.: НИЦ “Курчатовский институт”, 2018. 111 с.
22. da Silva G., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. // International Journal of Chemical Kinetics. 2007. V. 39. № 12. P. 645.
23. da Silva G., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 3186.
24. Habersbergerova A., Bartonicek B. // Nukleonika. 1981. V. 26. № 7-8. P.783.
25. Dey G.R. // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 3. P. 394.
26. Грачев В.А., Сазонов А.Б., Быстрова О.С. // XXII Международная конференция молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам. Сборник докладов. Подольск, АО ОКБ “Гидропресс”, 2022. С. 128.

ROLE OF MOLECULAR NITROGEN IN THE RADIOLYSIS OF THE PRIMARY COOLANT OF A WATER-WATER ENERGY REACTOR

V. A. Grachev^{a*}, O. S. Bystrova^a, A. B. Sazonov^a

^a Kurchatov Institute, Moscow, Russia

*e-mail: Grachev_VA@nrcki.ru

The results of modeling of radiation-chemical transformations in the coolant of the VVER primary circuit are presented. It is shown that under conditions of intensive irradiation molecular nitrogen dissolved in the coolant exhibits chemical activity. The reaction of N₂ molecule with excited hydroxyl initiates the formation of ammonia and nitrous acid. Further decomposition of ammonia yields only oxidized forms of nitrogen, with N₂ acting as an intermediate product. Maintenance of hydrogen and oxygen concentrations within the norms at ammonia water-chemical regime (WCR) appears to be possible only at constant dosing of NH₃ and degassing of the coolant. On the contrary, in the case of WCR with dosing (at the initial moment) of H₂ in the absence of perturbations the steady-state regime is quickly established, satisfying the requirements of the WCR norms for VVER. The difference between the two WCRs is due to the presence of nitrogen in the NH₃ molecule and its transformations as an element, regardless of the initial chemical form.

Keywords: VVER, water-chemical regime, radiolysis, primary coolant, nitrogen, ammonia, hydrogen, oxidizing products of radiolysis

REFERENCES

1. Bulanov A.V., Kolesov B.I., Lukashenko M.L. et al. // Atomnaya Energiya. 2000. V. 88. No. 5. P. 353.
2. Dmitriev M.T. // Journal of Applied Chemistry. 1963. V. 36. P. 1123.
3. Shaede E.A., Edwards B.F.P., Walker D.C. // J. Geophys. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 17. P. 3217.
4. Kabakchi S.A., Arkhipov O.P., Verkhovskaya A.O., Lukashenko M.L. // VANT Physics of Nuclear Reactors. 2023. № 2. P. 105.
5. Karasawa H., Ibe E., Uchida S., Etoh H., Yasuda T. // Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 37. № 2. P. 193.
6. Etoh Y., Karasawa H., Ibe E., et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. 1987. V. 24. № 8. P. 672.
7. Yamamoto Y., Suzuki T. // J. Phys. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 5510.
8. German K.R. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 5252.
9. German K.R. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 2584.
10. Qin X., Zhang S.D. // Journal of the Korean Physical Society. 2014. V. 65. № 12. P. 2017.
11. Zanganeh A.H., Fillion J.H., Ruiz J. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 5660.
12. Hans A., Ozga C., Seide R. et al. // J. Phys. Phys. Chem., B. 2017, V. 121. № 10. P. 2326.
13. Miyazaki T., Nagasaka S., Kamiya Y., Tanimura K. // J. Phys. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 41. P. 10715.
14. Mordaunt D.H., Ashfold M.N.R., Dixon R.N. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 7360.
15. Grachev V.A., Sazonov A.B. // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 2. P. 120.
16. Egorov Yu.A. Fundamentals of Radiation Safety of Nuclear Power Plants. Moscow: Energoizdat, 1982. 272 p.
17. Gordeev A.V., Ershov B.G. // Atomic Energy. 1992. V. 73. № 4. P. 322.
18. Gordeev A.V., Ershov B.G. // Atomic Energy. 1992. V. 73. № 4. P. 325.

19. *Elliot. A.J., Chenier M.P., Ouellette D.C.* // J. Chem. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. № 8. P. 1193.
20. *Sunaryo G.R., Katsumura Y., Hiroishi D., Ishigure K.* // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 1. P. 131.
21. *Kabakchi S.A.* Mathematical modeling of radiation impact on water coolants of nuclear power plants. Moscow: Kurchatov Institute, 2018. 111 p.
22. *da Silva G., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M.* // International Journal of Chemical Kinetics. 2007. V. 39. № 12. P. 645.
23. *da Silva G., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M.* // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 3186.
24. *Habersbergerova A., Bartonicek B.* // Nukleonika. 1981. V. 26. № 7–8. P. 783.
25. *Dey G.R.* // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 3. P. 394.
26. *Grachev V.A., Sazonov A.B., Bystrova O.S.* // XXII International Conference of Young Specialists on Nuclear Power Plants. Collection of reports. Podolsk, JSC OKB GIDROPRESS, 2022. P. 128.

УДК 541(64+15)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ФТОРТЕЛОМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТЕКЛОТКАНИ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2024 г. Г. А. Кичигина^{1,*}, П. П. Куш¹, М. В. Жидков¹,
Ю. М. Шульга¹, Д. П. Кирюхин¹, Е. В. Голосов¹

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света впервые проведено спектральное исследование радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена с различными концевыми группами. Изучено влияние гамма-излучения на молекулярную структуру теломеров и гидрофобных покрытий алюмоборосиликатной стеклоткани на их основе. Под действием гамма-излучения наблюдаются изменения молекулярной и морфологической структуры теломеров.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, спектроскопия комбинационного рассеяния света, гамма-излучение

DOI: 10.31857/S0023119324040084 EDN: TQAVEF

Одним из перспективных материалов для создания гидрофобных, антифрикционных, антиобледенительных покрытий на различные материалы и композитов является политетрафторэтилен (ПТФЭ) и его сополимеры. Изучению как уникальных свойств ПТФЭ, так и его недостатков, в частности низкой радиационной стойкости, посвящено большое количество работ [1–3]. Вопрос о влиянии излучения на свойства и структуру ПТФЭ и его аналогов актуален. Под действием различных видов излучения (гамма, электронное, протонное, лазерное и др.) и разных условий облучения наблюдается деструкция ПТФЭ, приводящая к изменениям молекулярного строения, морфологии и, соответственно, изменению свойств полимера и образованию его модифицированных форм [4–8].

В работе [9] проведены ИК-спектроскопические исследования влияния гамма-излучения на молекулярную структуру гидрофобных покрытий алюмоборосиликатной стеклоткани, полученных из растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей, имеющих различную длину цепи и концевые группы с общей формулой $R_1(C_2F_4)_nR_2$ (R_1 и R_2 – фрагменты молекул растворителя, n – длина цепи) [10, 11]. Об-

лучение образцов теломерных покрытий в воздушной среде приводит к ухудшению их гидрофобных свойств, облучение же в вакууме не оказывает влияния на их гидрофобность. Анализ спектральных данных показал, что под действием излучения изменяется молекулярная структура теломеров, уменьшается относительная интенсивность колебаний концевых групп, регистрируется новая полоса поглощения, обусловленная появлением концевых карбоксильных групп, приводящих к ухудшению гидрофобности покрытий. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света позволяет получить дополнительную информацию о молекулярной структуре образцов и, соответственно, о влиянии на нее гамма-излучения, поскольку во многих случаях оба спектра (ИК и КР) являются взаимно дополняющими по содержащейся в них спектральной информации [12].

Данная работа является продолжением этих исследований. Цель данной работы – изучение влияния гамма-излучения на молекулярную структуру теломерных покрытий стеклоткани и радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена с различными концевыми группами методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения покрытий применялись растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена в ацетоне, пentaфторхлорбензоле и смеси растворителей трифтортрихлорэтан + аммиак, трифтортрихлорэтан + этанол. Для их синтеза использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ), трифтортрихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$, фреон 113) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”, ацетон (C_3H_6O), пentaфторхлорбензол (C_6F_5Cl , ПФХБ), этанол (C_2H_5OH) и газообразный аммиак (NH_3). Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, и растворители (марка ХЧ) специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~50 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. В опытах с добавлением аммиака намораживался аммиак и ТФЭ. Систему перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ “Гамма-100” [13], мощность дозы облучения 2.5 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворе ацетона составляла ~1.0 моль/л, ПФХБ — 0.6 моль/л, в смесях фреона 113 с этанолом и аммиаком — 0.45 моль/л. Концентрация этанола в смеси — 0.08 моль/л, аммиака — 0.17 моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.5\%$.

В качестве образцов стеклоткани использовали стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет ~10–12 мкм), размером 5×5 см. Стеклоткань была подвергнута стандартной обработке:

прогрета при 450–470°C для удаления технического замазливателя, отмыта водным раствором аммиака и высушена при 120°C. Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом окунания. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с), сушка при 40°C (20–40 мин) и прогрев при 150°C (20 мин). Образцы с покрытием из теломеров ТФЭ/ПФХБ прогревались 20 мин при 200°C. Концентрация пропиточных растворов ~2.0–4.0 мас.%. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Порошки сухих теломеров для регистрации спектров получали из растворов, удаляя остатки растворителя.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на конфокальном Рамановском микроскопе Confotec NR500 (SOLinstuments). Использовалась длина волны лазерного излучения 532 нм с мощностью ~1 мВт.

Топографию поверхности покрытий и теломеров исследовали с использованием конфокального лазерного микроскопа Optelics Hybrid (Lasertec).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.
ТЕЛОМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ СТЕКЛОТКАНИ

На рис. 1 представлены изображения поверхностей теломерных покрытий, сформированных на алюмоборосиликатной стеклоткане. По данным оптической микроскопии наиболее равномерное покрытие наблюдается для образцов, обработанных растворами теломеров ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/фреон113+ C_2H_5OH (2 и 4, рис. 1). Толщина и равномерность покрытия зависят от длины цепи теломеров, количества нанесенного теломера. Средняя длина цепи использованных теломеров составляет 15–20 звеньев ТФЭ для ТФЭ/фреон+ C_2H_5OH , 40–60 звеньев для ТФЭ/фреон113+ NH_3 и ТФЭ/ПФХБ. Количество нанесенного теломера ~4.5–5.0% для образцов ТФЭ/фреон113+ C_2H_5OH и ТФЭ/ПФХБ

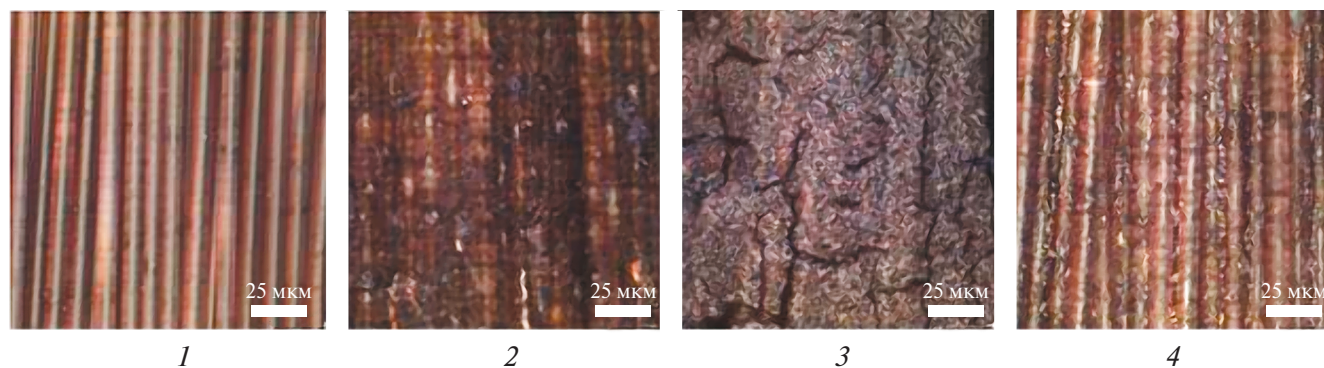


Рис. 1. Конфокальные изображения необлученных образцов стеклоткани с покрытием из теломеров: 1 – исходный образец стеклоткани, 2 – ТФЭ/ПФХБ, 3 – ТФЭ/фреон113+ NH_3 , 4 – ТФЭ/фреон113+ C_2H_5OH .

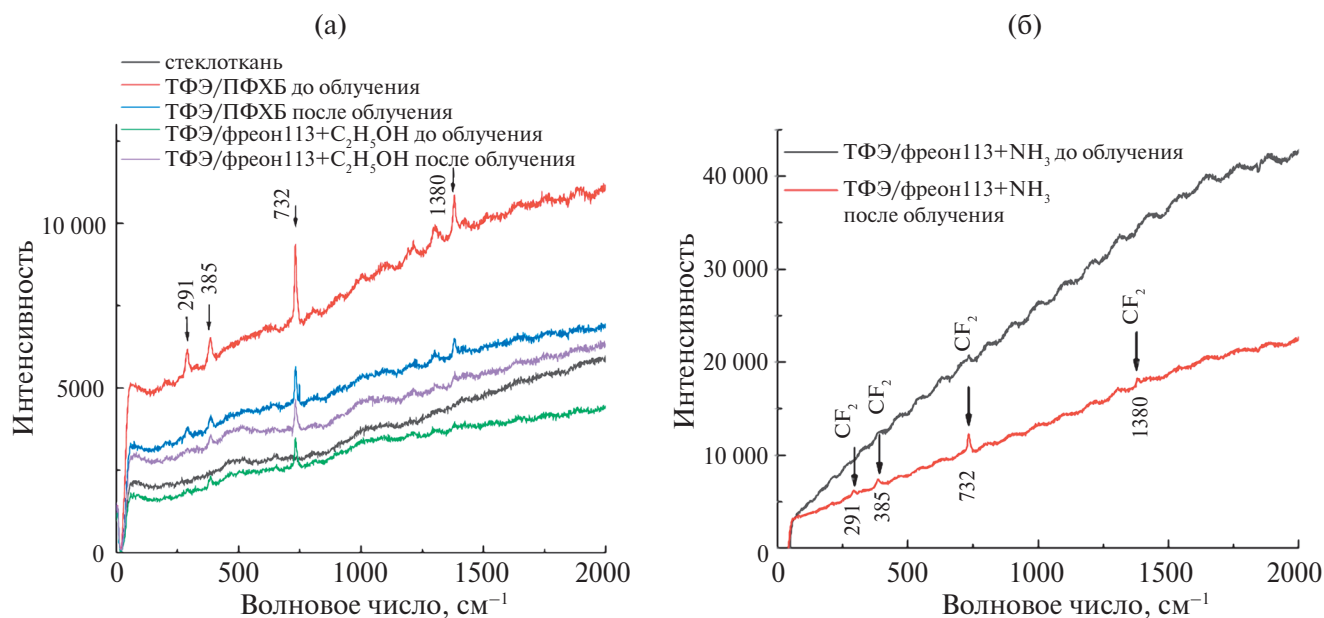


Рис. 2. Спектры КР стеклоткани и теломерных покрытий до и после облучения дозой 600 кГр.

и 8.5% для ТФЭ/фреон113+NH₃. Образец с теломерами ТФЭ/фреон113+NH₃ характеризуется неравномерным покрытием с толщиной отдельных участков до 50 мкм. Это связано с нанесением избыточного количества теломера. На поверхности покрытия имеются трещины, и, весьма вероятно, что они могут обладать низкой адгезией. Исходная стеклоткань гидрофильна. Измеренные контактные углы смачивания стеклоткани после нанесения теломерных покрытий достигают 140°.

Ранее в работе [9] при анализе ИК-спектров поглощения теломерных покрытий этих образцов было установлено, что под действием гамма-излучения в присутствии кислорода воздуха наблюдаются изменения их молекулярной структуры, происходит отрыв концевых групп теломеров, состоящих из фрагментов молекул растворителей, и образуются гидроксилсодержащие (–COОН) концевые группы. Спектроскопия комбинационного рассеяния света позволяет получить дополнительную информацию о молекулярной структуре образцов и влиянии на нее гамма-излучения. На рис. 2 приведены спектры КР исходной стеклоткани и теломерных покрытий стеклоткани до и после облучения. В спектре исходной стеклоткани, необработанной теломерами, не наблюдается полос КР. Для исходных образцов ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/фреон113+C₂H₅ОН отчетливо наблюдаются малоинтенсивные пики вблизи 289, 382, 731 и 1380 см⁻¹, соответствующие различным модам С–F колебаний тетрафторэтиленовой цепи теломеров [14, 15]. Их частоты незначительно отличаются от частот в ПТФЭ, что связано с длиной цепи теломеров

и наличием концевых групп. В отличие от ИК-спектров, колебаний, обусловленных наличием концевых групп в теломерах, не регистрируется, вероятно, из-за их малой интенсивности по сравнению с колебаниями цепи. В спектре покрытия из раствора теломера ТФЭ/фреон113+аммиак наблюдается только высокий флуоресцентный фон, который может быть обусловлен либо морфологией покрытия (наличием аморфных и кристаллических фаз), либо свойствами самого теломера. Наличие высокого фона отчасти может быть связано с условиями проведения экспериментов (использованием коротковолнового возбуждающего лазерного излучения).

Облучение стеклоткани с теломерными покрытиями дозой 600 кГр на воздухе и в вакууме и последующий анализ спектров КР показали, что никаких существенных изменений в спектрах не наблюдается. Воздействие облучения приводит к уменьшению фона и частичному разрешению пиков С–F в спектре покрытия из раствора теломера ТФЭ/фреон113 + аммиак (рис. 2б). Это не удивительно, поскольку все основные изменения в ИК-спектрах наблюдались для полос, связанных с колебаниями концевых групп теломеров, которые, к сожалению, не удалось зарегистрировать в спектрах КР из-за их малой интенсивности.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Учитывая результаты, полученные для теломерных покрытий, и тот факт, что покрытия состоят из

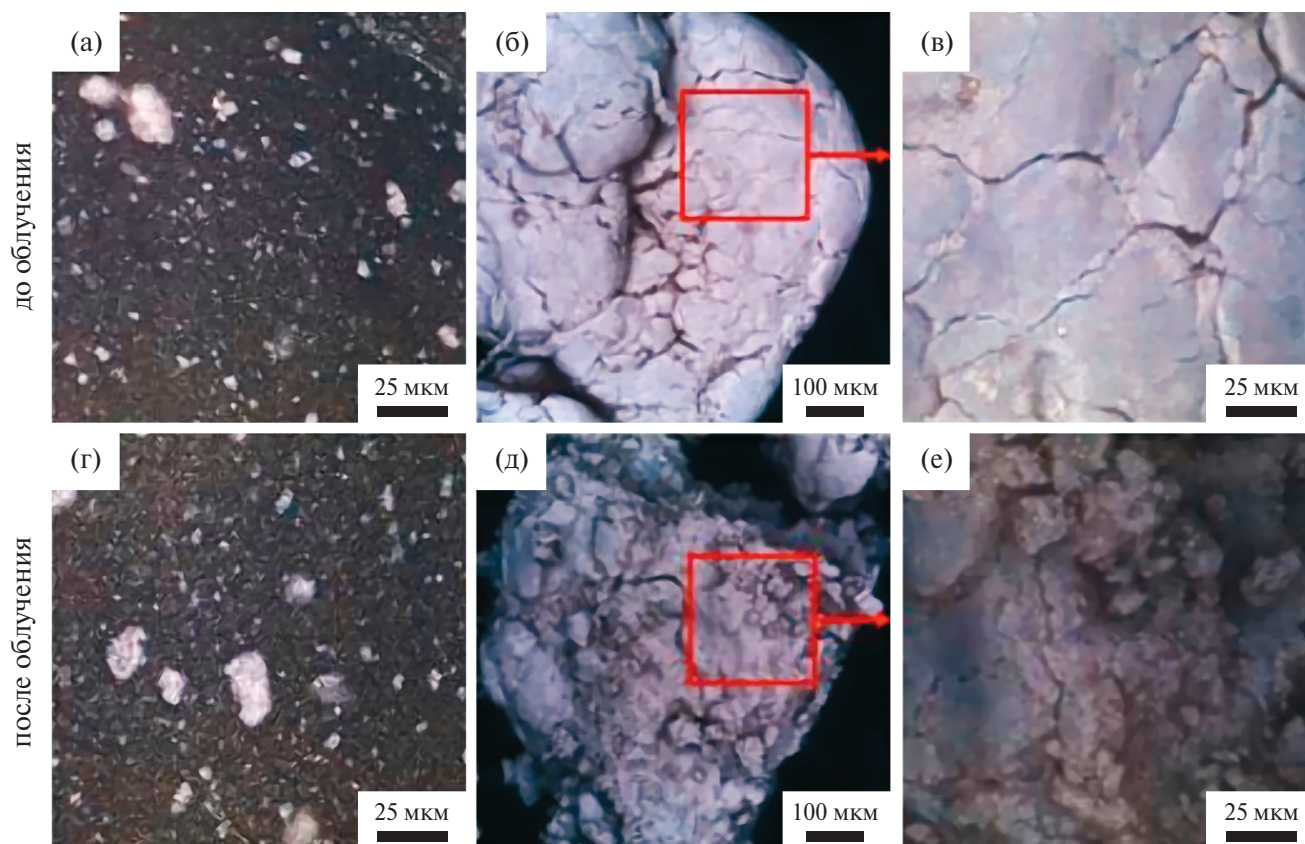


Рис. 3. Поверхность образцов теломеров ТФЭ/ацетон (а, г) и ПТФЭ (б, в, д, е) до и после облучения дозой 600 кГр.

теломеров, а спектры КР теломеров не изучались никогда ранее, для получения дополнительной информации было проведено исследование порошков теломеров до и после облучения на воздухе. Для более корректного отнесения полос были дополнительно зарегистрированы спектры ПТФЭ, а также растворителей (фреона 113, этанола), в смеси которых проводился синтез теломеров и фрагменты молекул входят в состав теломеров.

Методом оптической микроскопии не удалось зафиксировать каких-либо структурных изменений в результате облучения в порошках теломеров ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/ацетон. Поверхность частиц ПТФЭ в результате облучения становится более “рыхлой” (рис. 3б, в, д, е).

Наиболее информативные спектры, в которых четко регистрируются полосы КР тетрафторэтиленовой цепи и концевых групп, получены для теломеров ТФЭ/фреон 113 + этанол. Результаты, полученные при изучении спектров необлученных и облученных теломеров ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/ацетон, менее информативны (рис. 4), в них регистрируются только колебания С–F цепи, наблюдающиеся и в спектре ПТФЭ. Частоты колебаний приведены на рис. 4. Интенсивность колебаний концевых групп

мала. Это связано с тем, что длина цепи теломеров, полученных в ацетоне и ПФХБ (30 и 60 звеньев ТФЭ), больше, чем для ТФЭ/фреон113+этанол и, соответственно, относительное количество концевых групп в них меньше. Следует отметить, что в спектрах облученных образцов как ПТФЭ, так и теломеров ТФЭ/ацетон отсутствует флуоресцентный фон. В спектрах ТФЭ/ПФХБ он уменьшается.

Был проведен подробный анализ спектра теломера ТФЭ/фреон 113+этанол (рис. 5). Эти теломеры имеют существенно меньшую среднюю длину цепи (~20 звеньев ТФЭ) и, соответственно, большее количество концевых групп, что позволяет регистрировать полосы, связанные с этими группами. На рис. 5 приведены спектры КР необлученного теломера ТФЭ/фреон113+этанол и растворителей, в смеси которых проводился синтез. Сравнение спектров показывает, что в необлученном теломере наблюдаются полосы КР, обусловленные колебаниями связей С–F тетрафторэтиленовой цепи в областях 280–400, 730 и 1200–1300 см^{-1} [14–16], они же регистрируются в спектре теломера ТФЭ/ацетон и ПТФЭ (рис. 4).

Но помимо этих полос, наблюдаются полосы КР концевых групп, состоящих из фрагментов молекулы

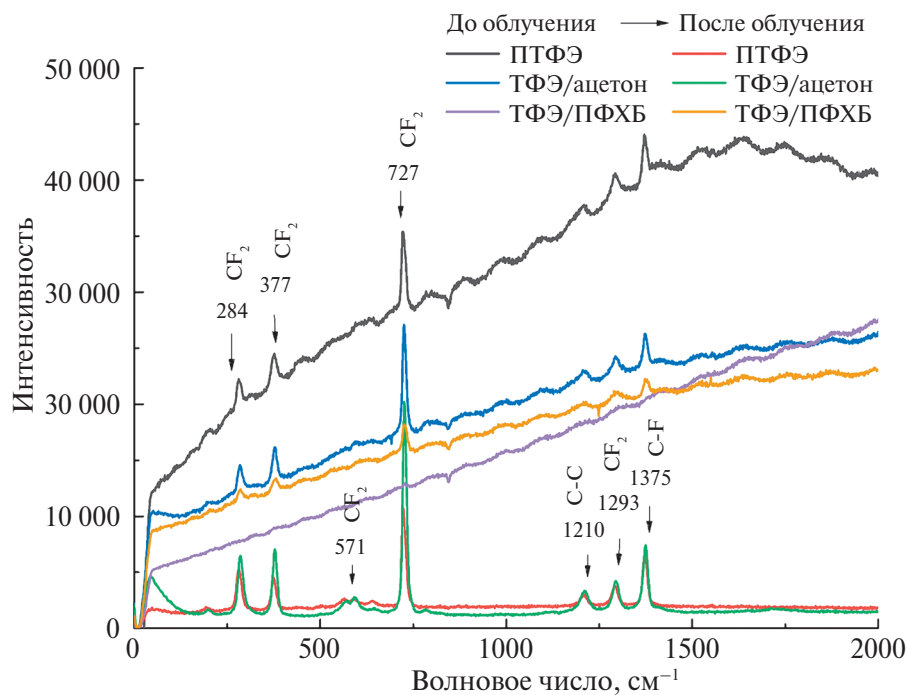


Рис. 4. Спектры КР порошков теломеров ТФЭ и ПТФЭ до и после облучения.

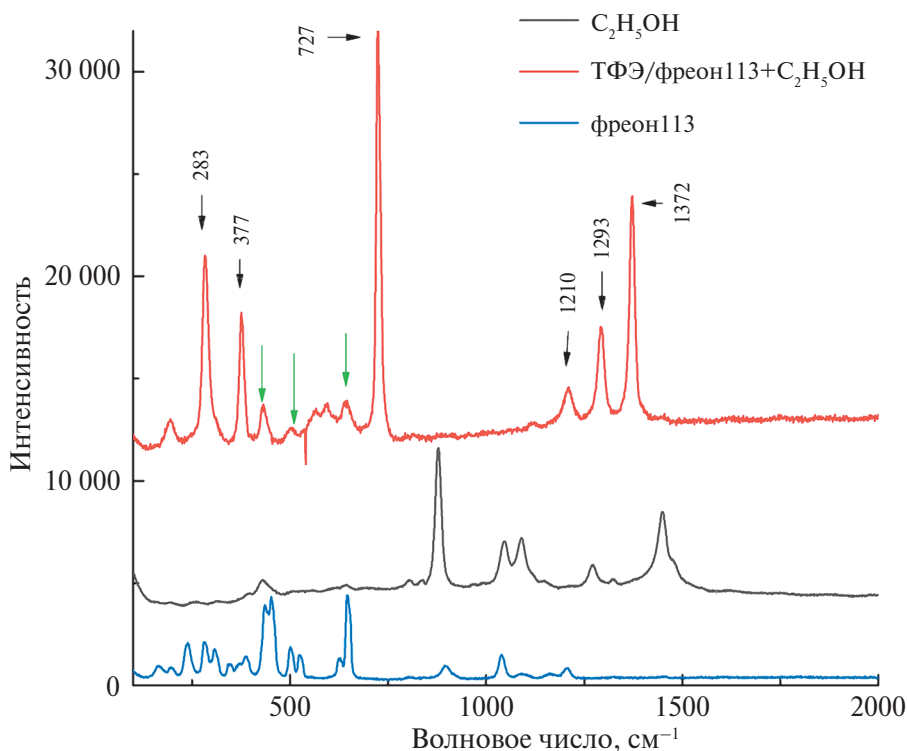


Рис. 5. Спектры КР необлученного теломера ТФЭ/фреон113+этанол, фреона 113 и этанола.

фреона 113 (отмечены зелеными стрелками) с частотами 431, 503 и 642 cm^{-1} . Все полосы фреона в теломере незначительно смещены по частоте, по сравнению с растворителем, поскольку фрагменты молекул фреона входят в состав теломера в качестве концевых групп. Отметим, что в ИК-спектрах этих

теломеров нам не удалось зарегистрировать полос поглощения фреоновых концевых групп. Это связано с тем, что частоты их колебаний близки к частотам С—F цепи, интенсивность их мала, они регистрируется вместе с полосами поглощения цепи. Напротив, в КР-спектрах не регистрируется полос,

связанных со спиртовыми концевыми группами, вероятно, из-за их малой интенсивности по сравнению с полосами С–F цепи, и диапазона регистрации спектра ($0\text{--}2500\text{ см}^{-1}$).

Таким образом, использование двух методов (ИК и КР спектроскопии) позволило подтвердить, что в состав теломеров ТФЭ/ фреон113+этанол в качестве концевых групп входят как фрагменты молекул фреона, так и этанола, в смеси которых проводился синтез. Выводы о вхождении фрагментов молекул фреона 113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) в состав теломеров в исследованиях, проведенных ранее, были сделаны на основании результатов элементного анализа теломеров, подтверждающих наличие хлора в составе теломеров.

Согласно данным оптической конфокальной микроскопии морфологическая структура образцов облученных теломеров ТФЭ/ фреон113+этанол визуально неоднородна, на поверхности есть области с более выраженной кристаллической структурой (рис. 6а, б). Анализ спектров КР в разных точках образца показал, что и спектры в них различны.

Спектр КР облученного теломера в точке 1 (рис. 6а, в), где морфология поверхности облученного и необлученного образца идентична, визуально практически не отличается от спектра необлученного теломера, приведенного на рис. 5. В нем сохраняются все полосы тетрафторэтиленовой цепи и концевых групп. Измерение относительных интенсивностей полос, связанных с концевыми фреоновыми группами ($431, 503, 642\text{ см}^{-1}$), по отношению к полосе валентных колебаний С–F цепи (727 см^{-1}) показывает, что они уменьшаются в среднем на 20–30% в облученном образце. Такой же эффект (уменьшение интенсивности полос концевых ОН-групп) наблюдался при анализе ИК-спектров облученных теломерных покрытий [9]. Он обусловлен уменьшением (отрывом) количества концевых групп под действием гамма-излучения. Помимо этого, в ИК-спектрах было также отмечено появление новой полосы в области 1780 см^{-1} , отнесенной к образующейся СООН-группе. В спектрах КР облученного теломера ТФЭ/фреон113+этанол не регистрируется новой полосы. Возможно, это связано с ее малой интенсивностью в спектрах КР.

Спектральный анализ областей, в которых визуально начинают формироваться кристаллы (точка 4, рис. 6а, б), а также самих кристаллов (точки 3 и 2), свидетельствует об изменениях относительных интенсивностей полос С–F, CF_2 , С–С теломерной цепи и концевых фреоновых групп (указаны стрелками на рис. 6в).

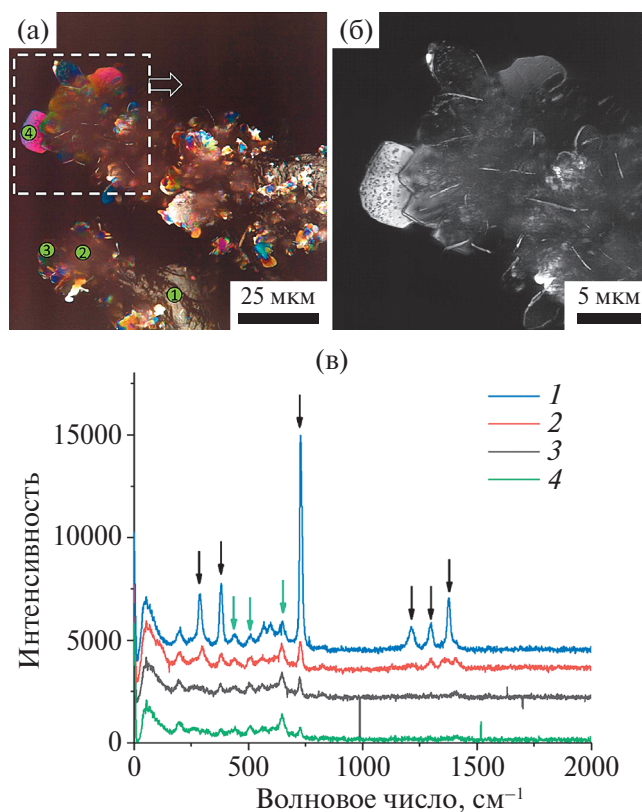


Рис. 6. Спектры КР облученного теломера ТФЭ/ фреон113 + этанол в разных точках образца и изображения этих точек. Доза облучения 600 кГр.

Очевидно, что спектры существенно различаются по относительной интенсивности полос С–F цепи и концевых групп в точках 1 и 2, 3, 4. В спектрах, полученных в точках 2, 3 и 4, все полосы имеют сравнимую малую интенсивность, причем, что удивительно, интенсивность колебаний С–F теломерной цепи (отмечены черными стрелками) сравнима с интенсивностью полос концевых групп (зеленые стрелки). Такие спектры могут соответствовать теломерам с малой длиной цепи, когда относительная концентрация концевых групп велика. В качестве возможного объяснения такого эффекта можно сказать, что он связан с неоднородной структурой образца теломера после облучения и наличием в нем областей с различным составом теломеров, оказывающим влияние на спектры КР. Можно полагать, что под действием облучения происходит не только отрыв концевых групп, но и разрыв С–С связей теломерной цепи, приводящий к появлению теломеров с короткой длиной цепи и большим количеством концевых групп. Этот вопрос требует проведения дополнительных исследований.

В подтверждение заключений о том, что под действием гамма-излучения происходят изменения образцов не только теломеров, но и ПТФЭ, можно

привести также тот факт, что и спектры КР необлученного ПТФЭ, как уже отмечалось, имеют довольно высокий флуоресцентный фон, в спектрах же облученного образца он отсутствует.

В заключение следует отметить, что изучение спектров комбинационного рассеяния света подтверждает вывод, сделанный ранее, что гамма-излучение влияет на молекулярную структуру теломеров, происходит отрыв их концевых групп. Весьма вероятно, что происходит разрыв теломерной цепи, приводящий к образованию теломеров с более короткой длиной. Этот эффект наблюдается, по крайней мере, для образцов ТФЭ/фреон113+этанол. Анализ спектров КР подтвердил, что в состав теломеров ТФЭ/фреон113+этанол в качестве концевых групп входят как фрагменты молекул этанола, так и фреона 113. Помимо этого показано, что под действием излучения морфологическая структура теломеров становится более неоднородной, появляются области с более выраженной кристаллической структурой.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по госзаданию Российской Федерации (номера госрегистрации 124013000722-8, 124013000757-0, 124013100858-3) с использованием УНУ “Гамматок-100” и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981. 460 с.
2. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. Под ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986. 171 с.
3. Фторполимеры. Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. 448 с.
4. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Polyshchuk S., Bouznik V. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 68. P. 1106.
5. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 139.
6. Хатилов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 5. С. 64.
7. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 175.
8. Иванов Л.Ф., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 2. С. 148.
9. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 5. С.378.
10. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.
11. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (гл. 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
12. Куццов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Москва: Техносфера, 2013, 696 с.
13. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 3. С. 224.
14. Allyarov S.R., Frolov I.A., Tolstopyatov E.M., Dixon D.A., Vasiliu M., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Demidov S.V. // Journal of Russian Laser Research. 2019. V. 40. № 6. P.571.
15. Schaffer H.E., Chance R.R., Silbey R.J., et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 4161.
16. Kuzmany H. // Phys. Status Solidi. 1980. V. 97(B). P. 521.

STUDY OF THE GAMMA RADIATION EFFECT ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS AND FLUOROTELOMERIC GLASS FABRIC COATINGS BY RAMAN SPECTROSCOPY

G. A. Kichigina*, P. P. Kusch, M. V. Zhidkov, Yu. M. Shulga, D. P. Kiryukhin, E. V. Golosov

*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
142432 Moscow region, Chernogolovka, Russia*

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

A spectral study of radiation-synthesized telomers of tetrafluoroethylene with different end groups has been carried out by Raman spectroscopy for the first time. The effect of gamma radiation on the molecular structure of telomers and hydrophobic coatings of aluminoborosilicate glass fabric based on them was studied. Changes in the molecular and morphological structure of telomers are observed under the action of gamma radiation.

Keywords: tetrafluoroethylene telomers, Raman spectroscopy, gamma-ray emission

REFERENCES

1. Istomin N.P., Semyonov A.P. Antifriction properties of composite materials based on fluoropolymers. Moscow: Nauka, 1981. 460 p.
2. Radiation resistance of organic materials. Reference book. Edited by V.K. Milinchuk, V.I. Tupikov. Moscow: Energoatomizdat, 1986. 171 p.
3. Fluoropolymers. Edited by L. Wall. Edited by I.L. Knunyants and V.A. Ponomarenko. Moscow: Mir, 1975. 448 p. (In Russian)
4. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Polyshchuk S., Bouznic V. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 68. P. 1106.
5. Ignatyeva L.N., Buznik V.M. // Ros. khim. zh. (Zh. Ros. Khim. Obs. named after D.I. Mendeleev). 2008. Vol. LII. № 3. P. 139.
6. Khatipov S.A., Konova E.M., Artamonov N.A. // Ros. khim. zh. (Zh. Ros. Khim. Obs. named after D.I. Mendeleev). 2008. Vol. LII. № 5. P. 64.
7. Olkhov Yu.A., Allayarov S.R., Dixon D.A. // High Energy Chemistry. 2014. V.48. № 3. P. 175.
8. Ivanov L.F., Olkhov Yu.A., Allayarov S.R., Tolstopiatov E.M., Grakovich P.N., Kalinin L.A. // High Energy Chemistry. 2014. V. 48. № 2. P. 148.
9. Kichigina G.A., Kusch P.P., Kiryukhin D.P., Kabachkov E.N., Shulga Y.M. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 5. P. 378.
10. Kichigina G.A., Kusch P.P., Kiryukhin D.P., Barelko V.V., Dorokhov V.G., Bykov L.A., Kuznetsov M.V. // Chemical Technology. 2015. № 6. P. 326.
11. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kusch P.P., Buznik V.M. Low-molecular fluoropolymer materials. Monograph "Fluoropolymer Materials" (Ch. 4). Tomsk: NTL publishing house, 2017. 600 p.
12. Kuptsov A.H., Zhizhin G.N. Fourier-Raman and Fourier-IR spectra of polymers. Moscow: Technosphere, 2013. 696 p.
13. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Allayarov S.R., Badamshina E.R. // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 3. P. 224.
14. Allayarov S.R., Frolov I.A., Tolstopyatov E.M., Dixon D.A., Vasiliu M., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Demidov S.V. // Journal of Russian Laser Research. 2019. V. 40. № 6. P.571.
15. Schaffer H.E., Chance R.R., Silbey R.J. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 4161.
16. Kuzmany H. // Phys. Status Solidi. 1980. V. 97(B). P. 521.

УДК 544.54

ПРЯМОЕ ДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОН

© 2024 г. С. И. Власов¹, Е. М. Холодкова¹, А. В. Пономарев^{1, *}¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 28.02.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Исследовался радиолиз жидкого и кипящего гексафторацетилацетона. Структура основных продуктов радиолиза свидетельствует о преобладании разрывов связей C–CF₃ и C–F. Образуются 10 соединений, включая монокетоны, трифторуксусную кислоту, кетоспирты и таутомерные тетракетоны. Моноксид углерода является главным газообразным продуктом, и его выход возрастает в условиях кипения. Начальный выход разложения гексафторацетилацетона составляет 0.29 ± 0.2 и 0.32 ± 0.2 мкмоль/Дж при 293 и 343 К соответственно. Накопления свободной HF при низких дозах не наблюдается. Продукты радиолиза менее разнообразны, чем в ацетилацетоне, что обусловлено усилением эффекта “клетки”, увеличением онзагеровского радиуса и способностью трифторметильных групп рассеивать энергию возбуждения.

Ключевые слова: гексафторацетилацетон, ацетилацетон, кипение, радиолиз, радиолитические продукты

DOI: 10.31857/S0023119324040097 EDN: TPWFGC

ВВЕДЕНИЕ

Гексафторацетилацетон (ГФАА) – удобный комплексообразователь для многих ионов металлов [1]. Получаемые металлокомплексы стабильнее и летучее [2], чем ацетилацетонаты, что привлекает к ним интерес в современных технологиях парового (электронно-лучевого) осаждения наноструктур на поверхностях материалов [3, 4], а также в радиохимическом извлечении лантаноидов и актиноидов из отработанного ядерного топлива [2, 5, 6]. В обоих случаях важны сведения о радиационной стойкости ГФАА.

Газофазные радиолитические процессы в ГФАА и ацетилацетоне (АА) существенно различаются [7, 8]. Группа CF₃ в 4.6 раз тяжелее, чем CH₃. Энергия диссоциации связи C–F выше, чем у C–H связи (около 456 и 435 кДж/моль соответственно). Группы CF₃ обладают сильным отрицательным индуктивным эффектом, снижающим электронную плотность на соседних атомах углерода. Энергия дикето-формы на 0.3–0.4 эВ выше, чем у енольной формы, поэтому при нормальных условиях все молекулы ГФАА находятся в енольной форме [9, 10]. Водородная связь в ГФАА существенно слабее, чем в АА, в частности из-за конкуренции между атомами О и F в ее образовании [7]. Низший потенциал ионизации у ГФАА

(10.5–10.7 эВ) выше, чем у АА (9.63 эВ). Более того, энергия ионизации у CF₃ групп достигает 13–14 эВ, что предопределяет различие между АА и ГФАА в переносе заряда и избыточной энергии по углеродному скелету. Фторирование влияет на физико-химические свойства. Так, температура кипения ГФАА на 70° ниже, чем у АА, а плотность и динамическая вязкость достигают 1.47 кг/дм³ и 1.39 мПа·с соответственно, что намного выше, чем у АА (0.975 кг/дм³ и 0.762 мПа·с).

Ранее радиолиз жидкого ГФАА не исследовался. Соответственно, радиационная стойкость ГФАА в жидкой фазе неочевидна из предыдущих газофазных исследований. Ключевое отличие жидкофазного радиолиза обусловлено высокой ролью ион-молекулярных и радикал-молекулярных реакций, эффективным рассеянием избыточной энергии, эффектом клетки, а также межмолекулярными взаимодействиями (в том числе водородными связями) [11]. В настоящей работе исследовался радиолиз жидкого и кипящего ГФАА.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Коммерческий ГФАА (от Ferak Berlin) осушали над безводным MgSO₄ и перегоняли в атмосфере

аргона с отбором фракции с точкой кипения 343 К. Содержание основного вещества в дистилляте составляло не менее 99.5%. Облучателем служил линейный ускоритель LINS-03-350 (от RadiaBeam Systems), генерирующий горизонтальный несфокусированный пучок 3 МэВ электронов (длительность импульса 4 мкс; частота повторения импульсов 50 Гц). Доза за импульс составляла 2.7 ± 0.1 Гр. Поглощенную дозу определяли с помощью пленочных дозиметров СО ПД(Ф)Р-5/50 [12]. Облучение проводили при 295 К (режим АР) и 343 К (режим ВР) в закрытых стеклянных виалах (внешний и внутренний диаметры 9 и 7.5 мм соответственно). Непосредственно перед облучением в режиме АР образцы 30 мин продувались очищенным Аг. Перед облучением в режиме ВР образцы деаэрировались кипячением (≈ 343 К) в течение 2 мин с непрерывным удалением паровой фазы. В режиме ВР нагрев осуществлялся снизу. Пары конденсировались за счет водяного охлаждения верхней части виалы. В обоих режимах жидкость облучалась по всей высоте (за исключением крышки и зоны конденсации).

Облученные образцы сразу охлаждали до 276 К, насыщали аргоном высокой чистоты и спустя 15 мин после облучения анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent 5977EMSD / 7820AGC (газ-носитель He; капиллярная колонка 19091S-916; $60 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$) и газовом хроматографе Биохром-1 (катарометр; газ-носитель Аг; стальная колонка $3 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$ с молекулярным ситом 13X, 80–110 меш). Для идентификации молекулярных продуктов использовались библиотека масс-спектров NIST и программа AMDIS. Механизм радиолитических превращений оценивался из анализа состава молекулярных продуктов радиолитического распада. Радиационно-химические выходы продуктов определяли по результатам трех независимых опытов, используя начальные участки кривых радиолитического накопления (экстраполяция к нулевой дозе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемый начальный выход деградации ГФАА составляет 0.29 ± 0.02 и 0.32 ± 0.02 мкмоль/Дж в режимах АР и ВР соответственно. Это ниже, чем выход деградации АА (почти в 2 раза при 293 К и в 3 раза при 342 К) [11, 13]. Выходы первичных продуктов радиолитического распада, образование которых регистрируется при дозах до 30 кГр, показаны на рис. 1. Выходы неидентифицируемых миноритарных продуктов не превышают 0.001 мкмоль/Дж, и их общая концентрация составляет менее 5%. При более высоких дозах образуется олигомер с массой около 580

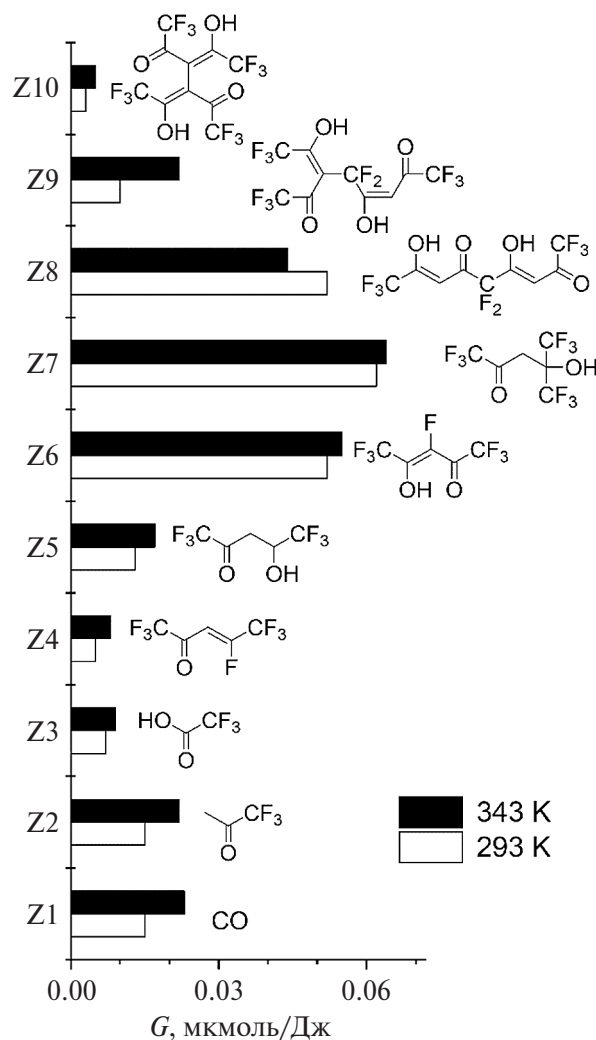


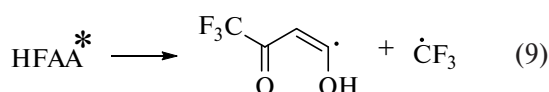
Рис. 1. Радиационно-химические выходы G первичных продуктов в ГФАА.

(0.003 и 0.005 мкмоль/Дж в режимах АР и ВР соответственно) и несколько вторичных продуктов. Преобладающим газообразным продуктом является моноксид углерода (рис. 1). Образование СО типично для радиолитического распада карбонильных соединений как следствие распада ацетильных и ацетонильных радикалов, а также возбужденных молекул [13, 14]. Выходы других газообразных продуктов не превышают 0.001 мкмоль/Дж.

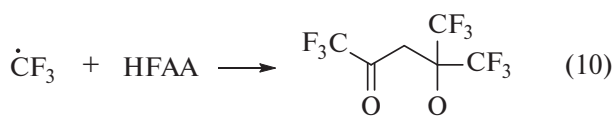
Главные молекулярные продукты радиолитического распада тяжелее, чем ГФАА (рис. 1). Их строение указывает, что радиолитический распад приводит к перераспределению групп CF_3 (Z7, Z8 и Z9) и атомов F (Z6, Z8 и Z9). По-видимому, образование Z8–Z10 обусловлено комбинацией тяжелых радикалов, возникающих в результате отрыва F, CF_3 или H от молекулы ГФАА. Легкие продукты Z2 и Z3 обусловлены разрывом связи C(2)–C(3), при этом продукт Z3 свидетельствует о разрыве связи C–OH. Продукт Z4 отлича-

Отщепление H в реакциях типа (4) и (8) происходит вероятнее от гидроксила, поскольку связь O—H слабее, чем C—H (4.3 и 5.1 эВ соответственно), однако благодаря сопряжению связей образующийся радикальный центр локализуется на C(3), как следует из структуры Z10 и было показано в АА [11, 13].

Разрыв связи C—CF₃ с образованием радикала ×CF₃ возможен также при распаде возбужденной молекулы ГФАА:

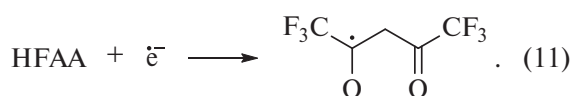


или при распаде возбужденных катион-радикала и анион-радикала. Вместе с тем роль реакции (9) мала из-за эффекта “клетки”, поскольку высокие плотность и вязкость ГФАА замедляют диффузию радикалов от места их образования. Вместе с тем радикал ×CF₃ может быть захвачен соседней молекулой ГФАА:

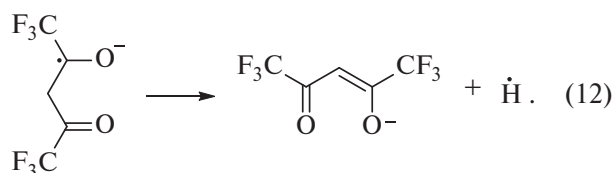


с последующим образованием Z7. Среди продуктов радиолитического распада ГФАА не обнаружено гексафторэтана (димер ×CF₃), трифторметана или перфторметана (продукты отщепления H или F). Это указывает на быструю гибель ×CF₃ в реакции присоединения (10) или в реакции, обратной (9). Вместе с тем сходство выходов Z7 в режимах АР и БР (рис. 1) может означать, что основными предшественниками Z7 служат первичные ионы CF₃⁺ и CF₃[−], для которых эффект клетки менее значим.

Кетоны — эффективные акцепторы вторичных электронов, причем в реакции принимают участие преимущественно нетермализованные электроны (электроны недовозбуждения) [14, 16]. Заряд вероятнее локализуется на карбонильной группе:

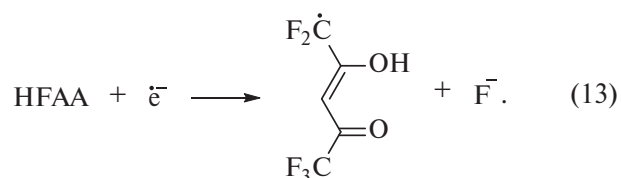


В газовой фазе анион-радикал нестабилен и быстро распадается с элиминированием ×H [18]:

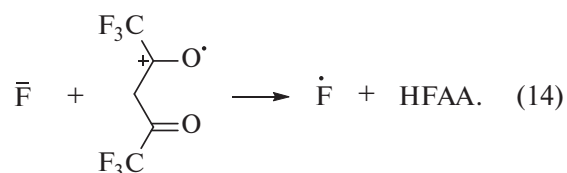


В жидкой вязкой среде, где диссипация избыточной энергии облегчается, можно ожидать, что первичный анион-радикал более стабилен. По крайней мере, анализ состава продуктов жидкофазного радиолитического распада (рис. 1) не указывает на существенную роль реакции (12). Образование H₂ незаметно, возможно, потому что ×H быстро присоединяется к ГФАА.

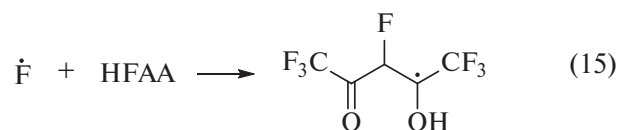
Считается, что атом F не имеет сродства к электрону с энергией ниже 5 эВ [15]. Однако масс-спектр диссоциативного присоединения электронов к ГФАА указывает на возможность разрыва одинарной связи C—F [17, 18]. Максимальная вероятность элиминирования F[−] наблюдается при энергии вторичного электрона между 10 и 11 эВ, но несколько меньшие вклады наблюдаются около 4 и 7 эВ, а пороговая энергия составляет 2.27 эВ:



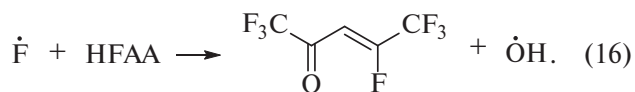
Таким образом, при условии захвата электронов недовозбуждения возможно отщепление F[−] из ГФАА. Анион F[−] может служить прямым предшественником радикала ×F, прежде всего в результате нейтрализации F[−] первичным катион-радикалом:



Прямое присоединение F[−] к катион-радикалу затруднено из-за избыточной энергии обоих реагентов. Термализованный ×F (из реакции (14)) может присоединяться к ГФАА как с образованием предшественника Z6:



так и путем диссоциативного присоединения с образованием Z4:



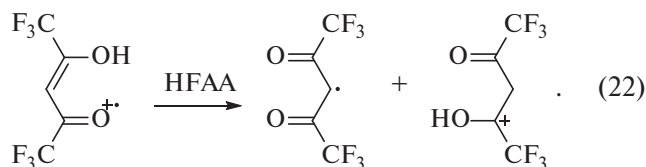
Радикал, возникающий в реакции (15), далее может преобразоваться в Z6 за счет диспропорционирования с некоторыми H-дефицитными радикалами

нуждены реагировать друг с другом непосредственно в “клетке”, поскольку высокая плотность и вязкость ГФАА препятствуют их миграции наружу. Вследствие обратных процессов радикальной рекомбинации наблюдаемый выход деградации ГФАА также понижается.

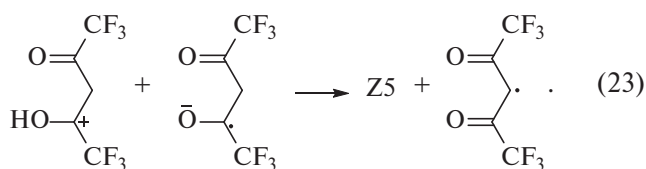
С другой стороны, низкая мобильность анион-радикалов по сравнению с электронами повышает вероятность того, что реакции некоторых первичных высоковольтных катионов с растворителем, а также реакции их перегруппировки или фрагментации успеют осуществиться до парной нейтрализации. Об этом, в частности, свидетельствует заметный выход разрыва C—CF₃ связи с образованием продуктов Z1, Z2, Z8 и Z9 (рис. 1).

Таким образом, в ГФАА преобладают разрывы одинарных связей C—CF₃ и C—F. Образуются тяжелые радикалы, где радикальный центр локализован на атомах C(2) или C(1). Кроме того, в первичных реакциях типа (4) и (8) возникает радикал с неспаренным электроном при C(3). Именно радикалы $\times C(1)$, $\times C(2)$ и $\times C(3)$ образуют тяжелые продукты Z8 ($\times C(1) + \times C(2)$), Z9 ($\times C(1)$ и $\times C(3)$) и Z10 (димеризация $\times C(3)$). Однако продуктов димеризации $\times C(1)$ или димеризации $\times C(2)$, а также продукта рекомбинации $\times C(2)$ и $\times C(3)$ практически не наблюдается. Это маловероятно при гомогенном распределении этих радикалов. Но вполне вероятно, если рекомбинация радикалов происходит в “клетке”. Следовательно, преобладают клетки, где а) одновременно происходит разрыв одинарных связей C—CF₃ и C—F, и б) где доминирует разрыв связи C—CF₃. При этом в обоих типах клеток возникает радикал $\times C(3)$ как продукт реакций ГФАА с первичным катион-радикалом или с малым фрагментарным радикалом. По-видимому, клеток, содержащих только $\times C(3)$, немного, поэтому выход Z10 наименьший. В свою очередь, часть радикалов $\times C(2)$ распадается с элиминированием CO (реакция (2)).

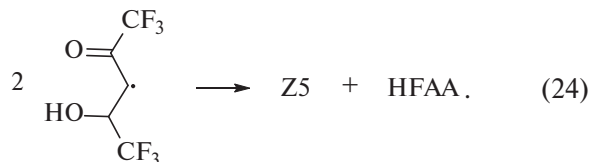
Для органических ионов характерны реакции с растворителем, состоящие в ион-молекулярной конденсации или в переносе протона. Например, в кетонах и дикетонах возможна реакция:



Последующая нейтрализация катиона приводит к образованию кетоспирта Z5:



Z5 мог бы также возникать при диспропорционировании Н-аддуктов:



Однако отсутствие других продуктов, образуемых с участием Н-аддуктов, указывает на малую роль реакций (12) и (24). Ионные процессы могут также обуславливать образование некоторых вторичных олигомеров, наблюдающихся в облученном ГФАА при высоких поглощенных дозах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Связи C—CF₃ наиболее слабые в ГФАА, но их меньше, чем связей C—F. К тому же при сильном эффекте “клетки”, наиболее компактным интермедиатам (F[•] и $\times F$) легче отдалиться от комплиментарного иона или радикала. Поэтому наблюдаемые выходы разрыва связей C—F (0.062–0.66) и C—CF₃ (0.66–0.67) сопоставимы друг с другом. Главным летучим продуктом является CO. Он, вероятно, образуется при термостимулируемом распаде радикалов $\times C(2)$. Хотя разница температур между режимами АР и БР довольно мала (50°), она обеспечивает разный выход образования CO. При 293 К распадается около 22% радикалов $\times C(2)$, а при 343 К — около 34%.

Радиолиз жидкого ГФАА приводит к образованию кислот — уксусной и фтористоводородной. Однако свободной HF практически не наблюдается вследствие присоединения ее предшественников к ГФАА. HF также может расходоваться в реакциях альдольно-кетоновой конденсации и окисления ГФАА. Начальный выход деградации ГФАА близок к 0.29 и 0.32 мкмоль/Дж при 293 и 343 К соответственно. Увеличению выхода с ростом температуры способствует ослабление эффекта “клетки”.

Эффективное участие CF₃-групп в тушении возбуждения и сильный эффект “клетки” снижают выход деградации ГФАА по сравнению с алканами и АА. Наиболее тяжелыми продуктами в АА являлись димеры радикала, имеющего неспаренный электрон у атома C(3). Их выходы составляли около 0.015 и 0.05 мкмоль/Дж в режимах АР и БР соответ-

ственно. В облученном ГФАА выход таких димеров намного ниже. Одна из причин этого состоит в медленной диффузии радикалов из-за высокой вязкости и плотности ГФАА. Вероятно, большинство радиолитических реакций в жидком ГФАА происходят в “клетке”. Схожий низкий выход деградации (0.30 мкмоль/Дж) наблюдался ранее при радиолизе жидкого формала-2 [19, 21].

В данной работе описаны ключевые процессы деградации ГФАА при прямом поглощении энергии ионизирующего излучения. Несомненно, в радионуклидных комплексах и адсорбционных слоях на основе ГФАА эти процессы дополняются реакциями с участием интермедиатов, образующихся из воды, азотной кислоты, нитратов и вспомогательных ингредиентов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственной темы 122011300061-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Utke I., Swiderek P., Höflich K., Madajski K., Jurczyk J., Martinović P., Szymańska I.B. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 458. P. 213851.
2. Travníkov S.S., Fedoseev E.V., Davydov A.V., Myasov B.F. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1985. V. 93. P. 227.
3. Gandomi F., Vakili M., Takjoo R., Tayyari S.F. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1248. P. 131347.
4. Lutoshkin M.A., Taydakov I.V. // *J. Solution Chem.* 2023. V. 52. P. 304.
5. Liu H., Wang X., Lan Z., Xu H. // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 262. P. 118309.
6. Shahbazi S., Stratz S.A., Auxier J.D., Hanson D.E., Marsh M.L., Hall H.L. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 311. P. 617.
7. De Vries B., Muyskens M. // *Comput. Theor. Chem.* 2016. V. 1097. P. 15.
8. Haugen E.A., Hait D., Scutelnic V., Xue T., Head-Gordon M., Leone S.R. // *J. Phys. Chem. A* 2023. V. 127. P. 634.
9. Lugo P.L., Straccia V.G., Rivela C.B., Patroescu-Klotz I., Illmann N., Teruel M.A., Wiesen P., Blanco M.B. // *Chemosphere* 2022. V. 286. P. 131562.
10. Gutiérrez-Quintanilla A., Chevalier M., Platakyté R., Ceponkus J., Crépin C. // *Eur. Phys. J. D* 2023. V. 77. P. 158.
11. Vlasov S.I., Smirnova A.A., Ponomarev A.V., Uchkina D.A., Sholokhova A.Yu., Mitrofanov A.A. // *High Energy Chem.* 2023. V. 57. P. 258.
12. Gromov A.A., Zhanzhora A.P., Kovalenko O.I. // *Meas. Stand. Ref. Mater.* 2022. V. 17. P. 23.
13. Uchkina D.A., Ponomarev A.V. // *Mendelev Commun.* 2023. V. 33. P. 390.
14. Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. // *High Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 393.
15. Traven V.F. *Frontier orbitals and properties of organic molecules* (Ellis Horwood Series in Organic Chemistry) / Mellor, J. ed. New York: Ellis Horwood Ltd, 1992.
16. Woods R., Pikaev A. *Applied radiation chemistry. Radiation processing*. NY: Wiley, 1994.
17. Shuman N.S., Miller T.M., Friedman J.F., Viggiano A.A., Maergoiz A.I., Troe J. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 054306.
18. Ómarsson B., Engmann S., Ingólfsson O. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 33222.
19. Zhestkova T.P., Zhukova T.N., Ponomarev A.V., Tananaev I.G. // *Mendelev Commun.* 2008. V. 18. P. 338.
20. Disselkoen K.R., Alsum J.R., Thielke T.A., Muyskens M.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 672. P. 112.
21. Belova E.V., Ponomarev A.V., Smirnov A.V. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2022. V. 331. P. 4405.

**DIRECT EFFECT OF FAST ELECTRONS ON
HEXAFLUOROACETYLACETONE****S. I. Vlasov^a, E. M. Kholodkova^a, A. V. Ponomarev^{a, *}***^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,
Moscow, Russia***E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

The radiolysis of liquid and boiling hexafluoroacetylacetone was studied. The structure of the main radiolysis products indicates the predominance of C—CF₃ and C—F bond cleavages. Ten compounds are formed, including monoketones, trifluoroacetic acid, keto alcohols, and tautomeric tetraketones. Carbon monoxide is the main gaseous product and its yield increases under boiling conditions. The initial yield of hexafluoroacetylacetone degradation is 0.29 ± 0.2 and 0.32 ± 0.2 $\mu\text{mol J}^{-1}$ at 293 and 343 K, respectively. No accumulation of free HF is observed at low doses. The products of radiolysis are less diverse than in acetylacetone, which is due to the increased “cage” effect, the increase in the Onsager radius and the ability of trifluoromethyl groups to dissipate excitation energy.

Keywords: hexafluoroacetylacetone, acetylacetone, boiling, radiolysis, radiolytic products

УДК 541.(15+64):542.943:539.3

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН И КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2024 г. А. А. Далинкевич^{1,3,*}, И. М. Пискарев², Л. В. Фомин³, Т. А. Ненашева^{1,**}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

²НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

³НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* E-mail: dalinkevich@yandex.ru

** E-mail: tnenasheva@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Представлены результаты изучения кинетики снижения прочности полиамидных волокон из полиамида ПА-6 (поли-ε-капролактама) при облучении на воздухе рентгеновским излучением в интервале мощностей поглощенной дозы 0,16–10 Гр/с. Показано, что снижение прочности облученных полиамидных волокон происходит до некоторого предельного значения, зависящего от мощности дозы и может быть описано закономерностями кинетики обратимой реакции псевдопервого порядка. Рассмотрена структурно-кинетическая модель радиационно-окислительного старения волокон, в которой учитывается противоположное влияние деструкции и сшивания проходных макромолекул на прочность ориентированного полимера (волокна) и особенности структуры ориентированного полимера. Модель хорошо согласуется с экспериментом и позволяет описать изменение прочности ориентированного полимера (волокон) и однонаправленного композита (микропластика) на их основе при одновременном протекании процессов радиационно-окислительной деструкции и сшивания цепей.

Ключевые слова: полиамидное волокно, композит, микропластик, радиационное окисление и сшивание, прочность

DOI: 10.31857/S0023119324040103 EDN: TPMKND

ВВЕДЕНИЕ

Радиационно-химические превращения ориентированных полимеров представлены в литературе работами, посвященными в основном радиолитическому разложению полиолефинов [1–6].

Это связано с практическим значением процессов радиационного модифицирования (сшивания) этих полимеров и различных композиций на их основе [7–9]. Радиационно-химические превращения полимеров не полиолефиновой природы изучены в меньшей степени [10–12]. Существенно меньше изучена кинетика изменения свойств ориентированных полимеров не полиолефинового ряда в процессе их радиолитического разложения.

Выяснение кинетических закономерностей изменения прочности ориентированного полиамида ПА-6 (волокон из поли-ε-капроамида) и однонаправленного композита на основе этих волокон при их окислительном радиолитическом разложении и составило цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы промышленно выпускаемых нитей (пучок моноволокон), полученных методом экструзии с последующей термовытяжкой (ориентацией) из полиамида ПА-6. Нити были использованы без дополнительной очистки. Степень кристалличности волокон и температура плавления кристаллитов, определенные методом ДСК (прибор DSC 7 Perkin-Elmer, скорость нагрева 2.5°C в мин), составляли ≈ 60% и 228 ± 0.5°C.

Облучение нитей проводили на воздухе тормозным рентгеновским излучением с энергией в максимуме спектра 45–70 кэВ. Мощность поглощенной дозы P варьировали в интервале $P = 0.16–10$ Гр/с, облучение проводили при комнатной (22 ± 2°C) температуре.

Разрушающую нагрузку при растяжении нитей определяли на разрывной машине “Instron 1186” при скорости подвижного зажима 50 мм/мин. База физико-механических испытаний составляла 110 мм

и была одинакова для всех образцов. Диаметр слабоборасходящегося пучка рентгеновского излучения при его падении на поверхность образца составлял ≈ 55 мм, поэтому радиационному воздействию подвергалась только срединная часть образца. Такой подход способствовал повышению надежности последующих механических испытаний, поскольку при этом в зажимы разрывной машины помещались крайние, минимально облученные, т.е. минимально поврежденные части образца длиной 25 мм. Эти концевые части образцов перед механическими испытаниями были дополнительно упрочнены (во избежание травмирования металлическими зажимами) путем заклеивания между двумя полосками плотной бумаги. В результате перечисленных мер подготовки образцов их разрушение при механических испытаниях происходило в облученной (состаренной) части. Подробнее подготовка образцов к физико-механическим испытаниям описана в работе [2]. Прочность при растяжении рассчитывали как среднее значение по результатам испытаний не менее чем 10 образцов. Прочность при растяжении исходных нитей составляла 680 ± 12 МПа при надежности 95%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Важнейшими структурными характеристиками ориентированного аморфно-кристаллического полимера (волокна и пленки), определяющими его механические свойства, являются концентрация (доля) способных держать нагрузку внутри- и межфибриллярных выпрямленных проходных [2, 3, 13–18] цепей (т.е. цепей, проходящих через два или более кристаллита).

В настоящее время надежно установлено [2, 3, 13–18], что при одноосном растяжении прочность σ ориентированного аморфно-кристаллического полимера пропорциональна концентрации (доле) проходных цепей в аморфных прослойках микрофибрилл:

$$\sigma \sim \alpha_N N, \quad (1)$$

где α_N — коэффициент пропорциональности

Очевидно, что увеличение или уменьшение концентрации проходных цепей может приводить к соответствующему изменению прочности.

Для описания изменения прочности полиамидных волокон в ходе радиационно-окислительного старения примем с некоторыми изменениями и дополнениями структурно-кинетическую модель, рассмотренную ранее в работах [2, 3].

Основные положения этой структурно-кинетической модели заключаются в следующем:

1. В исходном полимере, т.е. при времени облучения (старения) $t = 0$ концентрация проходных цепей равна N_0 и, соответственно, прочность полимера

$$\sigma_0 \sim \alpha_N N_0.$$

2. В процессе радиационно-окислительного старения держащие нагрузку проходные цепи разрываются, соответственно, снижается и прочность полимера. В сильно окисленном (состаренном) полимере доля проходных цепей становится очень малой, т.е. $N \rightarrow 0$. Прочность полимера в таком состоянии равна некоторой малой, но в общем случае отличной от нуля величине σ_∞ . Эта “остаточная” прочность σ_∞ обусловлена, при отсутствии радиационного сшивания цепей, в основном межмолекулярным взаимодействием окисленных и деструктурированных фрагментов макромолекул в аморфной прослойке.

3. Согласно данной модели, прочность полимера снижается от начального (максимального) значения $\sigma_0 \sim \alpha_N N_0$ до некоторого “остаточного” (минимального) значения σ_∞ при $N \rightarrow 0$, т.е.:

$$\sigma_0 - \sigma_\infty = \alpha_N N_0 \quad (2)$$

и соответственно

$$\sigma - \sigma_\infty = \alpha_N N, \quad (3)$$

где N и σ — текущее значение концентрации (доли) проходных цепей и прочности полимера соответственно.

4. В модели принимается, что скорость расхода проходных цепей в ходе радиационно-окислительной деструкции пропорциональна их концентрации (доле):

$$\frac{dN}{dt} = -k_N N \quad (4)$$

и, следовательно,

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_N t), \quad (5)$$

где k_N — константа, зависящая от механизма реакции разрыва цепей, и соответственно, от мощности дозы излучения [2, 3].

5. Исходя из рассмотренных соотношений (2)–(5), описывающих изменение количества держащих проходных цепей в аморфных прослойках, были получены [2] выражения для изменения прочности ориентированного облученного полимера в отсутствии сшивания:

$$\sigma - \sigma_\infty = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \exp(-k_N t) \quad (6)$$

или после перехода от времени облучения к поглощенной дозе θ и логарифмирования (6) получаем:

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \right] = -k_N \cdot t = -G_\sigma \theta, \quad (7)$$

где $G_\sigma = k_N P^{-1}$ – радиационный выход снижения прочности.

6. Если наряду с деструкцией макромолекул в какой-то мере протекает также и их сшивание [3], то образование сшивок будет приводить к возникновению некоторого (иногда существенного), количества новых, т.н. вторичных проходных цепей. Образование таких вторичных проходных цепей может отчасти компенсировать радиационно-инициированную деструкцию первичных проходных цепей, т.е. изначально имевшихся в ориентированном образце. В результате этой компенсации снижение прочности будет замедляться, а величина σ_∞ будет возрастать, как это показано на рис. 1 (кривые 3–5) для волокон ПА-6.

7. Противоположное влияние деструкции и сшивания макромолекул на прочность облученного ориентированного аморфно-кристаллического полимера (волокна) в модели [3] представляют как результат обратимой реакции первого порядка:



где N – текущая концентрация проходных цепей, N_d – концентрация фрагментов, образовавшихся при разрыве проходных цепей и способных при сшивке вновь дать вторичную держащую проходную цепь; k_d и k_c – эффективные константы процессов деструкции и сшивания полимерных цепей. Для упрощения задачи в работе [3] было принято, что вторичные и первичные проходные цепи эквивалентны по своему влиянию на прочность полимера.

Как видно из рис. 1 (кривые 1, 2), остаточная прочность σ_∞ (плато на кривых σ – доза) постоянна только при малой мощности дозы ($P \leq 0.3$ Гр/с) и составляет ≈ 20 – 22% от σ_0 . С дальнейшим увеличением мощности дозы излучения уровень плато $\sigma_\infty(P)$ повышается (рис. 1, кривые 3–5) и достигает $\approx 0.6\sigma_0$ при максимальном значении $P = 10$ Гр/с. Это указывает на увеличение роли сшивания фрагментов проходных цепей в уровне остаточной (квазиравновесной) прочности полимера.

Из рассмотренной выше структурно-кинетической модели, полученной при изучении радиационно-окислительного старения ориентированных полиолефинов (ПЭ [3, 19, 20] и ПП [2, 18]), следует,

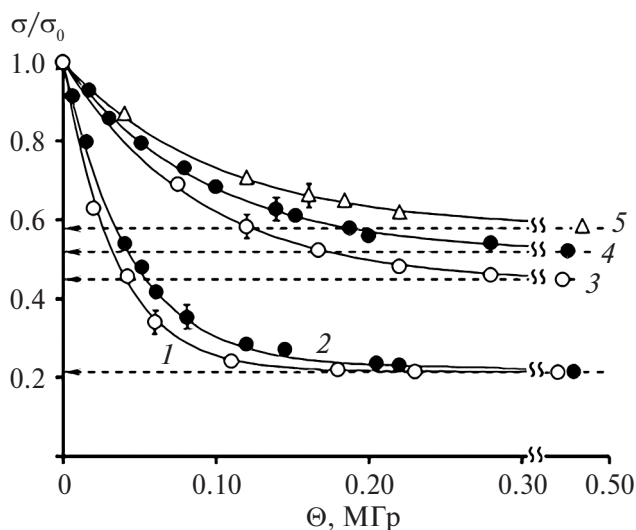


Рис. 1. Изменение относительной прочности при растяжении волокон ПА-6 в результате их радиационного окисления на воздухе при разной мощности дозы P рентгеновского излучения. $T = 295$ К. $P = 0.16$ (1); 0,33, (2); 2,0 (3); 5,0 (4); и 10,0 (5) Гр/с. Штриховыми линиями показаны значения отношения $\sigma_\infty(P)/\sigma_0$, характеризующего предельное снижение прочности нитей при заданном значении мощности дозы.

что снижение прочности полимера (волокон) будет описываться уравнениями (6) и (7). Учитывая существенное сходство в фибриллярной структуре полиолефиновых и полиамидных волокон, а также наличие четырех метиленовых групп в мономерном звене ПА-6, можно ожидать, что уравнения (6) и (7) окажутся пригодны и для описания радиационно-окислительного старения полиамидных волокон.

Действительно, как видно из рис. 2, изменение прочности полиамидных ПА-6 волокон с дозой излучения также, как и ранее полиолефиновых [2, 3], может быть с достаточной точностью описано линейной зависимостью в координатах уравнения (7). Из тангенса угла наклона прямых на рис. 2 находили значение G_σ для различных мощностей доз излучения (табл. 1).

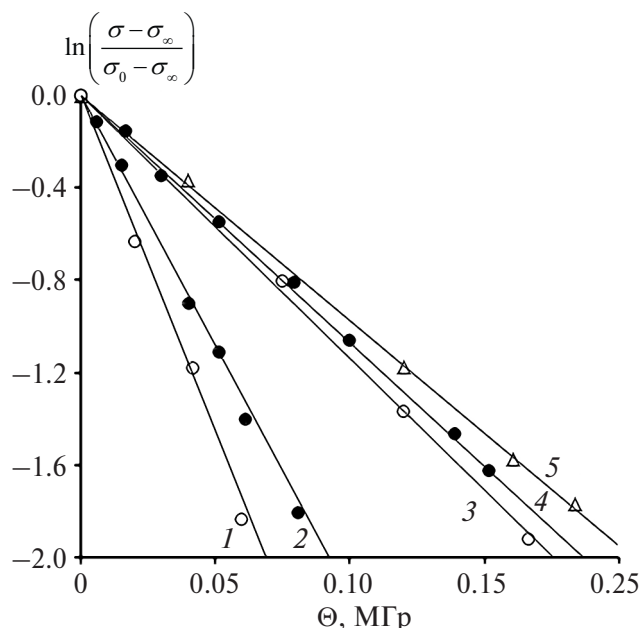
В соответствии со сделанным предположением об обратимой реакции первого порядка воспользуемся известными [19] формулами для описания кинетики этого процесса.

Так, для изменения концентрации (доли) проходных цепей в аморфных прослойках и, соответственно, для изменения прочности облученного полимера (с учетом (1) и (2)) получим простые выражения:

$$N - N_\infty = (N_0 - N_\infty) \exp(-k_{ef} t), \quad (9)$$

Таблица 1. Кинетические параметры снижения прочности полиамидных волокон ПА-6 при радиационно-окислительном старении

P , Гр/с	$\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$	G_{σ} , МГр $^{-1}$	G_d , МГр $^{-1}$	G_c , МГр $^{-1}$	K
0.16	0.20	29.0	29.0	—	—
0.33	0.22	22.0	22.0	—	—
2.0	0.44	11.3	7.9	3.4	2.32
5.0	0.52	10.8	6.5	4.3	1.51
10.0	0.56	9.8	5.4	4.3	1.26

**Рис. 2.** Зависимость логарифма относительной прочности от поглощенной дозы при радиационном окислении волокон ПА-6. Значения σ_{∞} для каждой мощности дозы соответствуют данным рис. 1. Значения мощностей дозы те же, что и на рис. 1. $T = 295$ К.

$$\sigma - \sigma_{\infty} = (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \exp(-k_{ef}t), \quad (10)$$

где $k_{ef} = k_d + k_c$, N_{∞} — равновесная при данной мощности дозы концентрация (доля) проходных цепей, с величиной которой связано постоянное (или близкое к постоянному), квазиравновесное значение прочности $\sigma_{\infty} \approx \alpha N_{\infty}$; σ и σ_0 — текущее и начальное значение прочности волокон.

Следует отметить определенную степень условности использованных здесь и далее в статье определений “равновесная концентрация (доля) проходных цепей N_{∞} ” и “равновесное значение прочности $\sigma_{\infty}(P)$ ”. Наблюдаемые в эксперименте эффекты не относятся к случаю истинного химического равновесия, а характеризуют наступление очень медленного (по сравнению с предыдущим) этапа в изменении прочности полимера (волокна), т.е. наступления квазиравновесного состояния, т.е. условного равновесия (в масштабе времени экспе-

римента). Более подробно этот аспект рассмотрен в работе [3].

Переходя в (7) от времени облучения t к дозе излучения θ и выполнив логарифмирование, получим:

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} \right] = -k_{ef}t = -G_{\sigma}\theta = -(G_d + G_c)\theta, \quad (11)$$

где $G_{\sigma} = G_d + G_c$; G_d и G_c — радиационные выходы деструкции и сшивания полимерных цепей в прямой и обратной реакциях соответственно.

Очевидно, что при низких мощностях дозы, когда отношение σ_{∞}/σ_0 минимально и практически постоянно (рис. 1) и сшивание отсутствует (т.е. $G_c = 0$), то в выражении (11) $G_{\sigma} = G_d$ (табл. 1). Соответственно, при повышенных мощностях дозы ($P \geq 2$ Гр/с), когда отношение $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$ возрастает с мощностью дозы, экспериментально определяемый из наклонов прямых на рис. 2 радиационный выход G_{σ} в терминах обратимой реакции равен сумме радиационных выходов деструкции G_d и сшивания G_c :

$$G_{\sigma} = G_d + G_c \quad (\text{при } P \geq 2 \text{ Гр/с}). \quad (12)$$

С учетом известных закономерностей обратимой реакции первого порядка [3, 19] и соотношений (1), (2) и (6) в работе [3] были получены следующие выражения для равновесной концентрации (доли) проходных цепей $N_{\infty}(P)$ и, соответственно, для равновесной прочности полимера $\sigma_{\infty}(P)$:

$$N_{\infty}(P) = \frac{1}{1 + K} N_0, \quad (13)$$

$$\sigma_{\infty}(P) - \sigma_{\infty}(\min) = \frac{1}{1 + K} \cdot (\sigma_0 - \sigma_{\infty}(\min)), \quad (14)$$

где $\sigma_{\infty}(\min)$ — минимальное, т.е. в отсутствие сшивания цепей значение остаточной прочности (малые P , самый низкий уровень плато на рис. 1); $\sigma_{\infty}(P) \sim N_{\infty}(P)$ — условное равновесное значение прочности полимера при более высокой мощности дозы (в интервале $P \geq 2$ Гр/с), когда происходит сшивание, т.е. более высокие плато на кривых прочность—доза (рис. 1, кривые 3–5), $K = G_d/G_c$ константа условного равновесия.

Выражая из (14) константу K в явном виде:

$$K = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\infty}(\min)}{\sigma_{\infty}(P) - \sigma_{\infty}(\min)} - 1 \quad (15)$$

и используя полученные в эксперименте значения σ_0 , $\sigma_{\infty}(P)$ и $\sigma_{\infty}(\min)$ в соответствии с (15), были рассчитаны значения K для различных мощностей доз (табл. 1). Далее, исходя из экспериментальных значений радиационного выхода снижения прочности $G_{\sigma} = G_d + G_c$ и рассчитанных значений константы $K = G_d/G_c$, по известному соотношению (16) для обратимой реакции [19]:

$$G_c = \frac{G_d + G_c}{1 + K} = \frac{G_{\sigma}}{1 + K} \quad (16)$$

было найдено отдельно значение G_c и далее, с учетом выражения (12), значение G_d (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что для ориентированного полиамида в изученном интервале мощностей поглощенных доз $G_d > G_c$, что является характерным для различных ориентированных полимеров [1–5].

Радиационный выход G_d снижения прочности полимера вследствие деструкции проходных макромолекул уменьшается с ростом мощности дозы (табл. 1). Это указывает на уменьшение вклада окислительной деструкции в снижение прочности (вследствие уменьшения длины кинетических цепей окисления [2, 3]) и на преобладание деструкции проходных макромолекул ориентированного ПА-6 в первичных радиационно-химических реакциях.

Радиационный выход сшивания макромолекул G_c , характеризующий эффективность образования вторичных проходных цепей, с ростом мощности дозы увеличивается (табл. 1), что также связывается с уменьшением влияния кислорода на этот процесс. Практически постоянное значение G_c при $P = 5$ и 10 Гр/с может косвенно указывать на почти полное устранение влияния O_2 на образование вторичных проходных цепей [3].

Снижение константы условного равновесия деструкция–сшивание $K = G_d/G_c$ (табл. 1) с ростом мощности дозы обусловлено одновременным уменьшением G_d и увеличением G_c .

Поскольку для ориентированного полимера G_d всегда больше, чем G_c , т.е. $K > 1$, то значение $K = 1$ можно рассматривать как некоторое условное значение, при котором равны радиационные выходы (соответственно и скорости) процессов деструкции проходных цепей и сшивания их фрагментов, с образованием вторичных проходных цепей [3]. Принимая в выражении (12) предельное значение $K = 1$, можно оценить значения $\sigma_{\infty}(P)$ для ориентированного полиамида, которое составило $\approx 0.6\sigma_0$, что до-

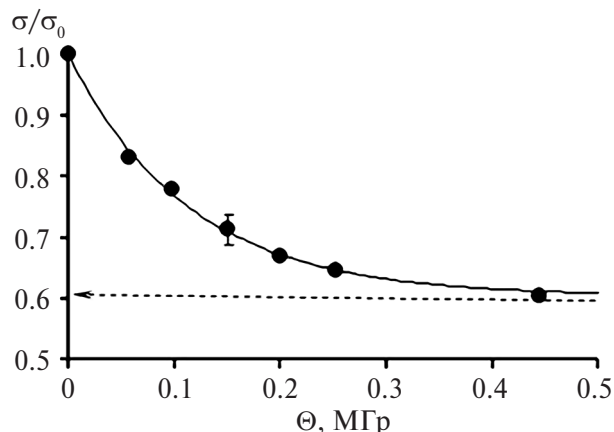


Рис. 3. Кинетика снижения прочности микропластика (на основе армирующей нити ПА6 и полиуретанового связующего) при облучении на воздухе. Штриховыми линиями показано значения отношения $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$. Рентгеновское излучение, $P = 2$ Гр/с, 295 К.

вольно близко к максимальному значению, достигнутому в эксперименте $\approx 0.56\sigma_0$.

Результаты, полученные при радиационном окислении нитей (пучков волокон), могут быть распространены и на волокнистые композитные материалы.

При радиационном и радиационно-окислительном старении микропластика (модельного однонаправленного композита) деструкционные и другие процессы протекают одновременно в матрице, волокне и на границе раздела – в межфазном адгезионном слое. Очевидно, что наиболее существенные изменения прочности при растяжении композита в результате облучения определяются в основном процессами радиационного старения (повреждения) армирующих волокон, так как их прочность существенно превышает прочность матрицы. Предельное значение прочности микропластика σ_{∞} при этом будет зависеть от соотношения радиационной стойкости матрицы и волокон.

Как видно из рис. 3 и 4, снижение прочности при облучении микропластика на основе волокон ПА-6 и полиуретанового связующего может быть хорошо описано уравнением (7).

Радиационный выход снижения прочности микропластика составил $G_{\sigma} = 8,8$ МГр⁻¹, что несколько меньше радиационного выхода снижения прочности “чистых” волокон $G_{\sigma} \approx 11$ МГр⁻¹ при той же мощности дозы $P = 2$ Гр/с (табл. 1). Эти различия связываются с затрудненным доступом кислорода к волокну через слой связующего, и в этом случае радиационное старение волокна в микропластике происходит при пониженной концентрации кислорода. Вследствие этого вклад окислительной деструкции

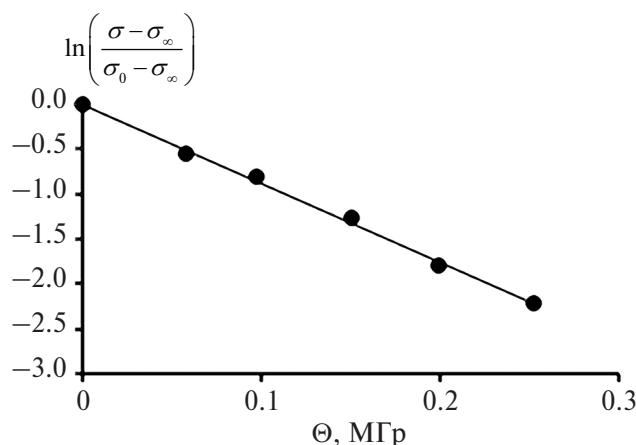


Рис. 4. Зависимость логарифма относительной прочности от поглощенной дозы при радиационно-окислительном микропластика на основе волокон ПА-6. $P = 2$ Гр/с, $T = 295$ К.

в изменение прочности будет уменьшаться, а вклад сшивания макромолекул увеличиваться. Это и приводит к увеличению σ_{∞}/σ_0 облученного композита (рис. 3) по сравнению со значением σ_{∞}/σ_0 исходных армирующих волокон ПА-6 (рис. 1), облученных на воздухе при той же мощности дозы.

Таким образом, рассмотренная структурно-кинетическая модель учитывает особенности фибриллярного строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера и противоположное влияние радиационной деструкции и сшивания полимерных цепей в аморфных областях микрофибрилл на изменение прочности волокна. Модель согласуется с экспериментом и позволяет описать кинетику изменения прочности при радиационно-окислительном старении полиамидного волокна и композита на его основе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке госбюджетного финансирования в НИИ механики МГУ, номер ЦИТИС АААА-А19-119012990120-9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сирота А.Г., Верховец А.П., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. № 9. С. 661–664.
2. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Фомин Л.В., Ненашева Т.А. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 3. С. 211–217.
3. Dalinkevich A.A., Piskarev I.M., Fominc L.V., Nenasheva T.A. // High Energy Chemistry. 2024. V. 58. № 1. P. 120–126.
4. Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32 А. № 6. С. 1202–1208.
5. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33 А. № 9. С. 687–693.
6. Kostoski D., Stojanovic Z. // Polym. Degr. Stab. 1995. V. 47. P. 353–356.
7. Доул М. Радиационная химия макромолекул / Пер. с англ. под ред. Финкеля Э.Э. М.: Атомиздат, 1978. С. 259–317.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 181–186.
8. Финкель Э.Э., Карпов В.Л., Берлянт С.М. Технология радиационного модифицирования полиолефинов. М.: Энергоатомиздат, 1983. 45 с.
9. Шершнева И.Н. Дисс. канд. тех. наук. Черноголовка, ИПХФ. 2022.
10. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Асамов М.К. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 123–128.
11. Квачадзе Н.Г., Горшкова И.А., Томашевский Э.Е. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38 А. № 8. С. 1314–1319.
12. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 55 с.
13. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
14. Регель В.Г., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 273–364.
15. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 86–160.
16. Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.М. // Высокомолек. соед. 1995. Серия А. Т. 37. № 11. С. 1868–1873.
17. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1993. Серия А. Т. 35. № 7. С. 830–837.
18. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1997. Серия А. Т. 39. № 2. С. 222–230.
19. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. С. 143–147.

KINETICS OF RADIATION-OXIDATIVE AGING OF POLYAMIDE FIBERS AND COMPOSITES BASED ON THEM

A. A. Dalinkevich^{a, c, *}, I. M. Piskarev^b, L. V. Fomin^c, T. A. Nenasheva^{a, **}

^a*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Research Institute of Nuclear Physics. D.V. Skobeltsyn, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^c*Research Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

* *E-mail dalinkevich@yandex.ru*

** *E-mail tnenasheva@inbox.ru*

Kinetics of the decrease in the strength of polyamide PA-6 (poly- ϵ -caprolactam) fibers by X-ray irradiation in air at absorbed dose rates ranging within 0.16–10 Gy/s has been studied. It has been shown that strength of irradiated polyamide PA-6 fibers decreases to a certain limiting value depending on the dose rate and can be described by the kinetics of a reversible pseudo-first-order reaction. The proposed structural-kinetic model of radiation–oxidative aging of fibers takes into account the opposite effects of destruction and crosslinking of tie macromolecules on the strength of the oriented polymer (fiber), and structural features of the oriented polymer. The model agrees well with experiment and allows us to describe the change in the strength of an oriented polymer (fibers PA-6) and a unidirectional composite (impregnated strands) based on them during the simultaneous occurrence of processes of radiation–oxidative degradation and crosslinking of macromolecular chains.

Keywords: polyamide fiber, poly- ϵ -caprolactam, composite, impregnated strands, radiation oxidation and crosslinking, strength

REFERENCES

1. Sirota, A.G., Verkhovets, A.P., and Utevsii, L.E., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1976, vol. 18, no. 9, p. 661.
2. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., Fomin, L.V., and Nenasheva, T.A., *High Energy Chem.*, 2023, vol. 55, no. 3, p. 253.
3. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., Fomin, L.V., and Nenasheva, T.A., *High Energy Chem.*, 2024, vol. 58, no. 1, p. 120.
4. Zubov, Yu.A., Tikhomirov, V.S., Chvalun, S.N., Turetskii, A.A., and Bakeev, N.F., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1990, vol. 32, no. 6, p. 1202.
5. Zubov, Yu.A., Selikhova, V.I., Tikhomirov, V.S., and Bakeev, N.F., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1991, vol. 33, no. 9, p. 687.
6. Kostoski, D. and Stojanovic, Z., *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, vol. 47, p. 353.
7. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Dole, M., Ed., New York: Academic, 1972.
8. Pikaev, A.K., *Sovremennaya radiatsionnaya khimiya: Tverdoe telo i polimery: Prikladnye aspekty (Modern Radiation Chemistry: Solids and Polymers: Applied Aspects)*. Moscow: Nauka, 1987, pp. 181–186; Finkel', E.E., Karpov, V.L., and Berlyant, S.M., *Tekhnologiya radiatsionnogo modifikirovaniya poliolefinov (Technology of Radiation Modification of Polyolefins)*, Moscow: Energoatomizdat, 1983.
9. Shershneva, I.N., *Cand. Sci. (Eng.) Dissertation*, Chernogolovka: Inst. for Problems of Chemical Physics, 2022.
10. Olkhov, Yu.A., Allayarov, S.R., Nikolskii, V.G., and Asamov, M.K., *High Energy Chem.*, 2018, vol. 52, no. 2, p. 138.
11. Kvachadze, N.G., Gorshkova, I.A., and Tomashevskii, E.E., *Polym. Sci., Ser. A*, 1996, vol. 38, no. 8, p. 849.
12. Milinchuk, V.K., Klinshpont, E.R., and Pshezhetskii, S.Ya., *Makroradikals (Macroradicals)*, Moscow: Khimiya, 1980.
13. Perepelkin, K.E., *Struktura i svoistva volokon (Fiber Structure and Properties)*, Moscow: Khimiya, 1985.
14. Regel', V.G., Slutsker, A.I., and Tomashevskii, E.E., *Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel (Kinetic Nature of Strength of Solids)*, Moscow: Nauka, 1972, pp. 273–364.
15. Marikhin, V.A. and Myasnikova, L.P., *Nadmolekulyarnaya struktura polimerov (Supramolecular Structure of Polymers)*, Leningrad: Khimiya, 1977, pp. 86–160.
16. Dalinkevich, A.A., Drobyshchev, V.I., and Piskarev, I.M., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1995, vol. 37, no. 11, p. 1868.
17. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., and Shlyapnikov, Yu.A., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1993, vol. 35, no. 7, p. 830.
18. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., and Shlyapnikov, Yu.A., *Polym. Sci., Ser. A*, 1997, vol. 39, no. 2, p. 140.
19. Emanuel, N.M. and Knorre, D.G., *Kurs khimicheskoi kinetiki (The Course of Chemical Kinetics)*, Moscow: Vysshaya Shkola, 1984, pp. 143–147.

УДК 544.032.65

О ВЕЛИЧИНЕ ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ АТОМАРНОГО ИОНА ЗОЛОТА Au^{2+} © 2024 г. Р. Е. Болтнев^{1, 2, *}, А. В. Карабулин^{1, 3}, И. Н. Крушинская^{2, **},
А. А. Пельменёв², В. И. Матюшенко²¹Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Филиал федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
Черноголовка, Россия³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

* E-mail: boltnev@gmail.com

** E-mail: irkrush@gmail.com

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Анализ спектров люминесценции плазмы, формируемой при лазерной абляции мишени из золота, погруженной в сверхтекучий гелий, при плотности мощности лазерного излучения ниже порога пробоя жидкого гелия показывает, что величина энергии ионизации иона Au^{2+} должна быть не менее 34 эВ.

Ключевые слова: лазерная плазма, оптическая спектроскопия атомов и ионов

DOI: 10.31857/S0023119324040111 EDN: TPIHNL

В настоящее время в справочных базах данных и литературе наблюдается значительный разброс величин, приводимых для потенциала ионизации двукратно заряженного положительного иона атома золота. Так в базе данных NIST Standard Reference Database 78 [1] приведено значение 30 эВ, вычисленное теоретически, тогда как, например, существенно более раннее значение, полученное экспериментально, составляет 36.6 эВ [2]. На основании новых экспериментальных результатов и ранее предложенной модели, описывающей процесс ионизации атома гелия трехкратно заряженными ($Z = +3$) атомарными ионами металлов в лазерной плазме [3], мы полагаем, что реальная величина данного потенциала не может быть менее 34 эВ.

Как было ранее обнаружено для некоторых металлов, при лазерной абляции металлических мишеней, расположенных в объеме сверхтекучего гелия, наблюдалась люминесценция атомов и молекул гелия при плотностях мощности лазерного излучения ниже пороговой для оптического пробоя жидкого гелия, $I_{\text{He}} \approx 10 \text{ ГВт/см}^2$ [4]. Люминесценция атомов и молекул гелия однозначно указывает на наличие в плазме у поверхности мишени ионов гелия, He^+ и He_2^+ , в результате рекомбинации которых с электронами и формируются возбужденные состояния нейтральных атомов и молекул гелия, дающие вклад в люминесценцию [5, 6]. Было установлено [3], что появление ионов гелия связано с фор-

мированием комплекса, $\text{He} + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{HeM}^{3+}$, и его диссоциацией на ион гелия He^+ и другие фрагменты в реакции:



Для реализации этого механизма необходимо, чтобы для атома металла выполнялся положительный баланс реакции, т.е.

$$IE^{2+} - 24.59 - IE > 0, \quad (2)$$

где IE и IE^{2+} — энергии ионизации нейтрального атома и двукратно заряженного иона данного металла (в электрон-вольтах), а 24.59 эВ — потенциал ионизации атома гелия.

Подробное описание экспериментальной установки и методики измерений приведено в работе [3]. Для абляции мишени из золота (степень чистоты 99.99%), погруженной в сверхтекучий гелий (при температуре 1.5 К) в шахте оптического криостата, было использовано излучение лазера с плотностями мощности лазерного излучения ниже и выше I_{He} , соответственно ≈ 3.6 и 28 ГВт/см^2 . На рис. 1 представлено сравнение спектров плазмы у поверхности мишени из золота при плотностях мощности лазерного излучения ниже и выше порога пробоя жидкого гелия (зеленая сплошная и синяя точечная линии соответственно). Красные стрелки показывают положения атомарных линий и молекулярных полос, характерных для атомов и молекул гелия. Видно,

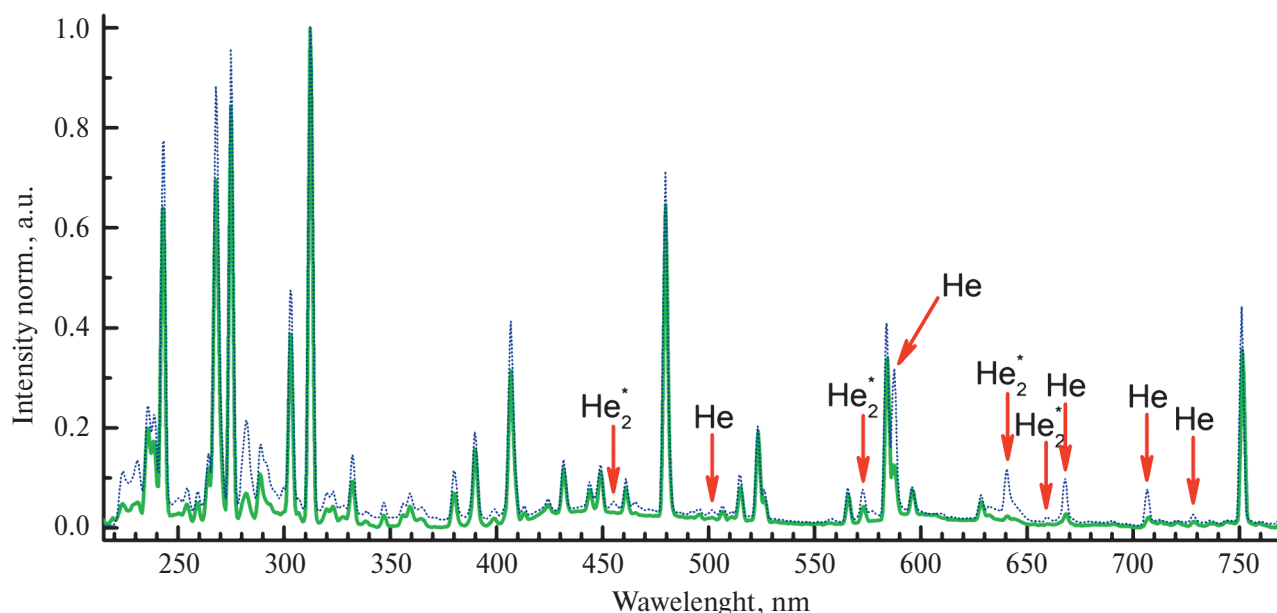


Рис. 1. Сравнение экспериментальных спектров плазмы, формирующейся у поверхности мишени из золота при плотностях мощности лазерного излучения ниже и выше порога пробоя жидкого гелия (зеленая сплошная и синяя точечная линии соответственно). Красные стрелки показывают положения атомарных линий и молекулярных полос, характерных для атомов и молекул гелия.

Таблица 1. Потенциалы ионизации атомов и ионов металлов, энергетические балансы реакции (1)

Металл	Ni	Co	Ga	Ag	Au	
IE^* , эВ	7.64	7.88	6	7.58	9.22	
IE^{2+} , эВ	35.19	33.5	30.73	34.8	30.0 *	34 / 36.6 **
Баланс реакции (1)	2.96	1.03	0.14	2.66	-3.81	0.19 / 2.79

* — данные из базы данных [1], ** — данные из работы [2].

что атомарные линии гелия на 587.6, 667.5, 706.3 и 728 нм, наряду с молекулярными полосами на 573 и 640 нм наблюдались и при плотности мощности ниже пороговой, аналогично спектрам плазмы, наблюдавшихся у мишеней никеля и кобальта, для которых соблюдается положительный баланс реакции (1) [3].

В табл. 1 для золота и ряда металлов, для которых баланс (2) положителен и наблюдается люминесценция атомов и молекул гелия при допороговых величинах плотности мощности, для сравнения приведены потенциалы ионизации атомов и ионов, энергетические балансы реакции (1).

Для атома золота приведены значения потенциалов ионизации из различных источников, причем во втором источнике наряду с экспериментальной величиной IE^{2+} , 36.6 эВ, была получена и теоретическая оценка, 34 эВ. Видно, что обе величины удовлетворяют требованию положительного баланса для ионизации атомов гелия в реакции



Таким образом показано, что величина энергии ионизации атомарного иона Au^{2+} должна быть не менее 34 эВ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам госзадач ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 122040500073-4) и ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (№ 124020600049-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
2. Korgaonkar A.V., Gopalaraman C.P., Rohatgi V.K. // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Physics. 1981. V. 40. P. 127. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(81\)80036-8](https://doi.org/10.1016/0020-7381(81)80036-8)
3. Boltnev R.E., Karabulin A.V., Krushinskaya I.N., Pelmenov A.A., Matyushenko V.I. // High Energy Chem. 2023. V. 57. P. 168. <https://doi.org/10.1134/S0018143923020066>

4. *Sirisky S., Yang Y., Wei W., Maris H.J.* // J. Low Temp. Phys. 2017. V. 189. № 1–2. P. 53.
<https://doi.org/10.1007/s10909-017-1786-y>
5. *Tokaryk D. W., Brooks R. L., Hunt J. L.* // Phys. Rev. A. 1993. V. 48. P. 364.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.48.364>
6. *Benderskii A.V., Zadoyan R., Schwentner N., Apkarian V.A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. p. 1542.
<https://doi.org/10.1063/1.477796>

ON THE IONIZATION ENERGY OF THE ATOMIC GOLD ION Au²⁺

**R. E. Boltnev^{a, b, *}, A. V. Karabulin^{a, c}, I. N. Krushinskaya^{b, **},
A. A. Pelmenev^b, V. I. Matyushenko^b**

^a Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, 125412 Moscow, Russia

^b Branch of the N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, 142432 Chernogolovka, Russia

^c Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, 142432 Chernogolovka, Russia

* e-mail: boltnev@gmail.com

** e-mail: irkrush@gmail.com

Analysis of the luminescence spectra of the plasma formed by laser ablation of a gold target immersed in superfluid helium at a laser power density below the breakdown threshold of liquid helium shows that the ionization energy of the Au²⁺ ion should be at least 34 eV.

Keywords: laser plasma, optical spectroscopy of atoms and ions

REFERENCES

1. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
2. *Korgaonkar A.V., Gopalaraman C.P., and Rohatgi V.K.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Physics. 1981. V. 40. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/0020-7381\(81\)80036-8](https://doi.org/10.1016/0020-7381(81)80036-8)
3. *Boltnev R.E., Karabulin A.V., Krushinskaya I.N., Pelmenev A.A., Matyushenko V.I.* // High Energy Chem. 2023. V. 57. P. 168.
<https://doi.org/10.1134/S0018143923020066>
4. *Sirisky S., Yang Y., Wei W., Maris H.J.* // J. Low Temp. Phys. 2017. V. 189. № 1–2. P. 53.
<https://doi.org/10.1007/s10909-017-1786-y>
5. *Tokaryk D.W., Brooks R.L., Hunt J.L.* // Phys. Rev. A. 1993. V. 48. P. 364.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.48.364>
6. *Benderskii A.V., Zadoyan R., Schwentner N., Apkarian V.A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 1542.
<https://doi.org/10.1063/1.477796>

УДК 544.54

ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ СЛОЕВ НА СРЕДНЮЮ ДОЗУ И НЕРАВНОМЕРНОСТЬ ДОЗЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1–3 МэВ

© 2024 г. А. В. Блуденко¹, А. В. Пономарев^{1, *}¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 29.03.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Электронные пучки с энергией до 3 МэВ, широко используемые в технологической и исследовательской практике, обладают сравнительно низкой глубиной проникновения в вещество, а неоднородность поглощения энергии может достигать 30% на 1 мм пути. Высокая неоднородность, а также высокая стоимость излучения требуют от исследователя навыков по оптимизации равномерности облучения и сокращению потерь энергии. Настоящая работа представляет зависимости средней поглощенной дозы и неоднородности дозы для облучения жидкости горизонтальным пучком в пробирках или трубках при различной толщине стеклянной стенки (0.2–2 мм Пирекс). Зависимости применимы для уточнения, прогнозирования и анализа распределения поглощенной дозы в материалах.

Ключевые слова: электронный пучок, дозиметрия, средняя доза, неравномерность дозы, толщина стенки

DOI: 10.31857/S0023119324040127 EDN: TPFURF

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие рассеяния моноэнергетические электроны движутся в веществе по неодинаковым траекториям. Это проявляется в наличии максимума на кривой “глубина–доза”, описывающей распределение энергии пучка электронов в материале [1, 2]. Из-за сложности классического описания распределения электронов в веществе на практике используются упрощенные эмпирические корреляции. В частности, используются понятия “полезный пробег” и “максимальный пробег” электронов. Полезный пробег r_u характеризует толщину материала, при которой поглощенная доза на фронтальной и тыльной поверхностях равны друг другу. Пробег r_u соответствует компромиссу между высокой равномерностью и высокой производительностью облучения. Максимальный пробег $R_{\max}$ характеризует максимальную глубину проникновения электронов в материал безотносительно к поглощенной дозе. В диапазоне энергии электронов $E_0 = 1–3$ МэВ для оценки пробегов используются эмпирические уравнения (в [см]): $r_u \approx E_0/3\rho$ и $R_{\max} \approx E_0/2\rho$, где ρ – плотность облучаемого материала (г/см). Очевидно, r_u почти в 1.5 раза меньше, чем $R_{\max}$. На практике это означает, что при облучении материала толщиной r_u около 15–25% исходной энергии пучка безвозвратно теряется.

Потеря энергии увеличивает стоимость облучения, что нежелательно для любой электронно-лучевой технологии. В коммерческих технологиях эта дополнительная стоимость закладывается в цену продуктов, т.е. компенсируется. Некоммерческие технологии обезвреживания коммунальных отходов имеют ограниченные возможности для такой компенсации, и поэтому стоимость облучения и, соответственно, потери энергии, должны быть как можно меньше [3–6]. Важным средством выявления потерь энергии служит дозиметрия. Наиболее точное значение дозы измеряется с помощью жидких дозиметрических растворов, имеющих ту же форму, что и облучаемый образец [7]. Но такие измерения выявляют лишь среднюю дозу, но не подходят для определения равномерности распределения дозы. В частности, они не показывают максимальную и минимальную дозы. Пространственное распределение дозы может быть измерено с помощью пленочных полимерных дозиметров [8, 9]. Однако для этого требуется довольно большое число дозиметрических пленок и много времени.

Пространственное распределение дозы зависит от множества факторов, таких как энергия и направление пучка, конструкция и взаиморасположение пучкового окна и реакционного сосуда, подвижность облучаемого слоя и др. [1–3]. Ввиду разнообразия

этих факторов и сложности их учета, экспериментаторы заинтересованы в наглядных иллюстрациях пространственного распределения дозы в зависимости от способа облучения и последовательности поглощающих слоев. Такие иллюстрации были бы полезны как для планирования облучения, так и для анализа полученных результатов. В настоящей работе представлены профили средней поглощенной дозы и неравномерности дозы, характерные для облучения жидкости в пробирках разного диаметра с разной толщиной стенки при $E_0 = 1\text{--}3$ МэВ.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Источники и материалы

Источниками излучения служили прямооточный ускоритель ЭЛВ-4 ($E_0 = 1$ МэВ) и линейный ускоритель LINS-03-330 ($E_0 = 2$ и 3 МэВ) при одинаковой плотности тока 30 мкА/см². Исследовались энергопоглощающие материалы со следующей плотностью: 2.23 г/см³ для стекла (Пирэкс), 2.71 г/см³ для Al фольги, 4.54 г/см³ для Ti фольги, 1.0 г/см³ для воды и 0.0012 г/см³ для воздуха (293 К, 100 кПа). Максимальный пробег электронов и кривые “глубина—доза” при различной толщине (от $0.01R_{\max}$ до $R_{\max}$) материала измерялись в диапазоне $5\text{--}20$ кГр с помощью пленочных полимерных дозиметров (сополимер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000)) [9]. Они предназначены для дозиметрии электронного излучения в воде и имеют следующие характеристики: диапазон мощности дозы $10^{-2}\text{--}10^5$ Гр/с; диапазон энергии E_0 от 0.3 до 10 МэВ; температура при облучении от 15 до 40°C ; относительная погрешность измерения поглощенной дозы при $p = 0.95$ не более 12% . Формировалась стопка, где пленочные дозиметры (56 мкм толщиной) чередовались полиэтиленовыми пленками ($44\text{--}132$ мкм толщиной) с общей толщиной стопки от 0.7 г/см² для 1 МэВ до 2.1 г/см² для 3 МэВ. Поглощенную дозу в пленках определяли с помощью УФ-Vis спектрофотометра Cary-100 по оптической плотности при 512 нм.

Измерение распределения дозы

Максимум на кривой “глубина—доза” обусловлен обратным рассеянием электронов [2, 7]. Рассеяние наибольшее, когда толщина поглощающего слоя равна или больше $R_{\max}$. В более тонких образцах обратное рассеяние электронов уменьшается примерно пропорционально отношению толщины образца к $R_{\max}$ [2]. Таким образом, распределение поглощенной дозы в тонких материалах зависит от

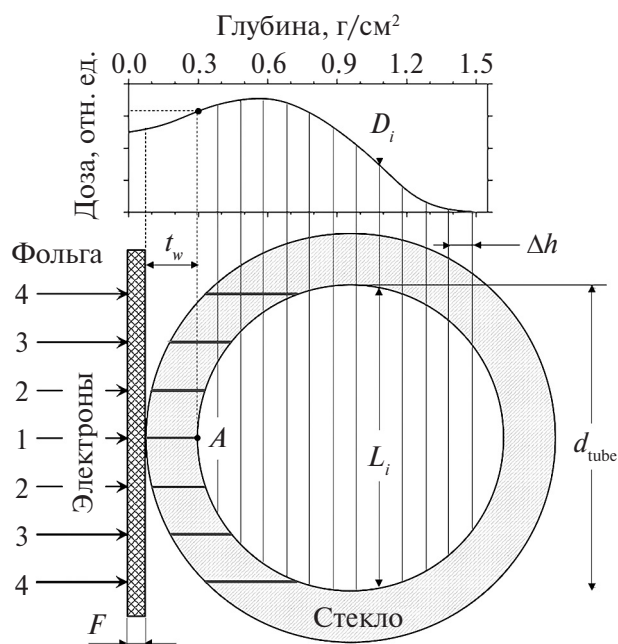


Рис. 1. Сечение пробирки и соответствующая кривая “глубина—доза”. F — толщина фольги пучкового окна (мкм); d_{tube} — внутренний диаметр пробирки (толщина жидкости, мм); t_w — толщина стенки пробирки (мм); d_{jet} — толщина струи (мм); d_{tray} — толщина жидкости в чашке (мм); A — положение пленочного дозиметра при предварительной дозиметрии. Воздушный зазор не показан.

соотношения их толщины и проникающей способности электронов.

Рассматривалось облучение жидкости с плотностью 1.0 г/см³ (вода) горизонтальным электронным пучком в пробирке или цилиндрической трубке из стекла Пирекс (плотность 2.23 г/см³). Пучок электронов (рис. 1) последовательно поглощается в фольге (толщиной F) пучкового окна, в воздушном зазоре и в стенке трубки (толщиной t_w), а затем проникает в жидкость (толщина d_{tube}). Пленочный дозиметр располагается в точке A на внутренней стенке трубки. Его показания далее обозначаются как D_{cont} . За трубкой следует воздушное пространство (не дающее обратного рассеяния электронов, проникающих за пределы трубки). Цилиндрическая форма затрудняет прямой расчет средней дозы в жидкости, помещенной в трубку, поскольку ширина и толщина поглощающего водяного слоя изменяются вдоль сечения трубки.

Жидкость в пробирке облучается равномерно по всей высоте. Следовательно, неравномерность дозы обусловлена только неодинаковым распределением энергии по горизонтальному сечению воды. На рис. 1 совмещены сечение фольги пучкового окна, сечение пробирки и соответствующая кривая “глубина—доза”.

бина—доза” (пример для $E_0 = 3$ МэВ). Воздушный зазор между фольгой и облучаемым объектом составляет 100 мм (на рис. 1 не показан ввиду низкой плотности воздуха). Сечение воды в пробирке и кривая “глубина—доза” на рис. 1 рассечены вертикальными линиями, отстоящими друг от друга на одинаковом расстоянии Δh . Ради точности расчета шаг Δh (количество вертикалей) выбирается так, чтобы изменение относительной дозы между соседними вертикалями (на кривой “глубина—доза”) не превышало 2%. Относительная доза в точке A , т.е. в дозиметре на переднем крае сечения воды, принимается за 1. Рассчитываются значения ΔS_i (площадь сечения воды, расположенная между соседними хордами), а также доля каждой элементарной площади ΔS_i в общей площади сечения пробирки $v_i = 4\Delta S_i / (\pi d_{\text{tube}}^2)$. Далее по экспериментальной кривой “глубина—доза” определяется локальная доза D_i , соответствующая позиции каждой из хорд. Далее вычисляется средняя доза $D_{\text{av}} = S(v_i D_i)$. Поскольку высота жидкости в облучаемой пробирке постоянна, а все горизонтальные сечения одинаковы, то средняя доза, вычисленная для одного сечения, совпадает со средней дозой в любом другом горизонтальном сечении.

Цилиндрическая форма пробирки может вносить искажение в распределение поглощенной энергии. Для параллельного пучка электронов, направленного перпендикулярно к оси пробирки (рис. 1), слой поглощающего стекла имеет разную толщину (линии на передней стенке стекла). Например, в случае, изображенном на рис. 1, толщина стекла на линиях 2, 3 и 4 больше, чем t_w (линия 1) в 1.06, 1.22 и 2.03 раза соответственно. В свою очередь, толщина воды на линиях 2, 3 и 4 меньше, чем d_{tube} (линия 1) в 1.06, 1.31 и 3.52 раза соответственно. Однако, как показывают расчеты, эта кривизна при $d_{\text{tube}} \geq 5$ мм изменяет среднюю дозу D_{av} не более чем на $\pm 3\%$. В частности, это обусловлено тем, что наибольший объем жидкости сосредоточен в зоне, где толщина стекла и толщина воды мало отличаются от t_w и d_{tube} .

Наряду со значениями D_{av} , рассчитывалось отклонение дозы от среднего значения:

$$DD(\%) = \pm \frac{D_{\text{max}} - D_{\text{min}}}{D_{\text{max}} + D_{\text{min}}} \times 100,$$

где D_{max} и D_{min} соответствуют максимальной и минимальной дозе в облучаемой воде. DD , равное 100% соответствует случаю, когда часть воды не участвует в поглощении энергии, т.е. когда толщина поглощающего слоя воды больше, чем длина проникновения электронов. Отклонение дозы, равное 0%

соответствует случаю абсолютно равномерного распределения энергии. При одностороннем облучении такой случай наблюдается лишь в очень тонких образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пробег 3 МэВ электронов составляет около 1.5 г/см^2 , т.е. около 15 мм в воде, 6.7 мм в стекле, 5.5 мм в Al фольге и 3.3 мм в Ti фольге. Фактически жидкость в пробирке облучается электронами меньшей энергии, поскольку часть энергии предварительно поглощается в фольге, в воздушном зазоре и во фронтальной стеклянной стенке. Однако поглощение в типичной фольге выпускного окна ускорителя невелико. Например, 40 мкм Al эквивалентно поглощающей способности почти 0.11 мм воды, а 100 мкм Ti — почти 0.45 мм воды. При толщине стенки пробирки 1.2 мм и внутреннем диаметре пробирки 8 мм поглощение энергии ($E_0 = 3$ МэВ) в фольге составляет около 1% в случае 40 мкм Al и около 4% в случае 100 мкм Ti. Тем не менее при более тонком стекле вклад фольги выпускного окна становится более заметным, особенно при низкой энергии (рис. 2).

Плотность воздуха при нормальных условиях составляет около 1.2 кг/м^3 . При энергии 1 МэВ пробег электронов в воздухе достигает около 4.08 м (293 К, 100 кПа). Т.е. воздушный зазор 10 см (используемый в настоящей работе) между фольгой выпускного окна и облучаемым образцом поглощает не более 3% от энергии электронов. При энергии

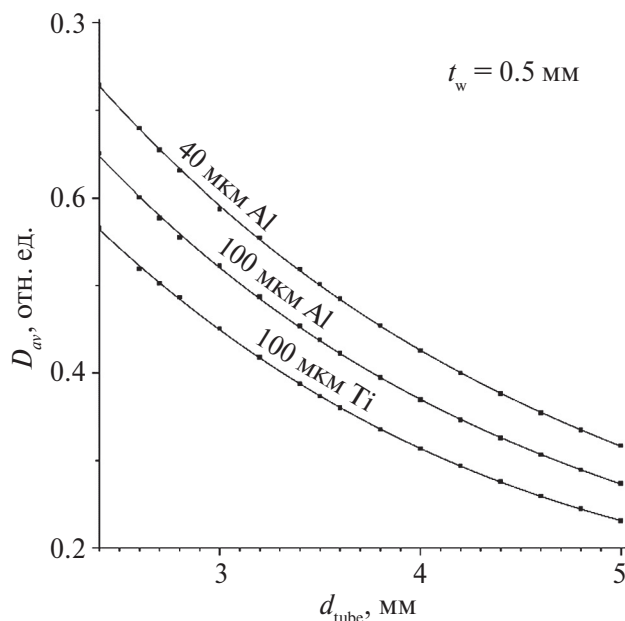


Рис. 2. Зависимость средней поглощенной дозы D_{av} от d_{tube} ($t_w = 0.5$ мм) при $E = 1$ МэВ и разной фольге.

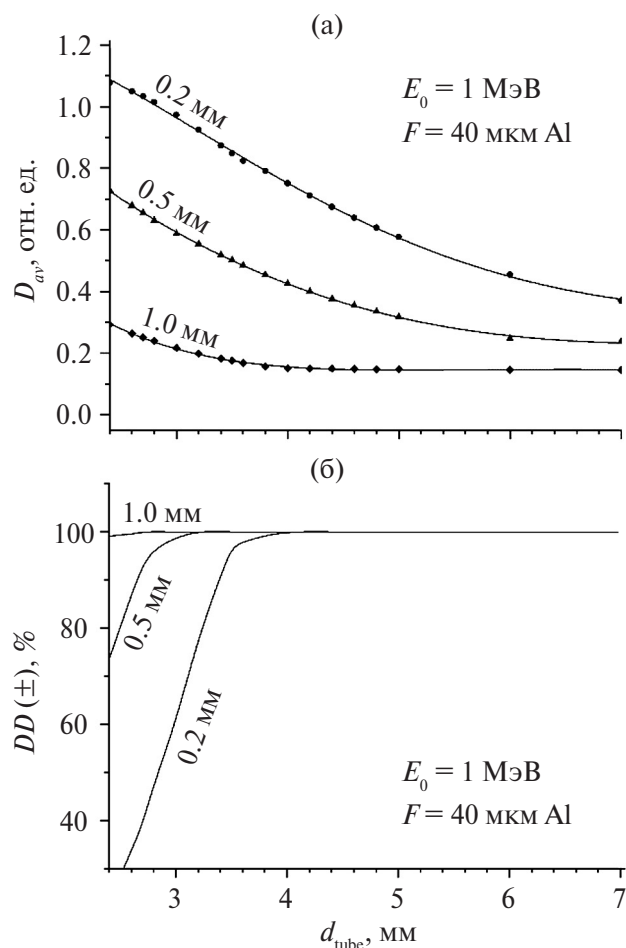


Рис. 3. Зависимость средней поглощенной дозы D_{av} (а) и показателя DD (б) от диаметра d_{tube} и толщины стеклянной стенки t_w в пробирке при $E = 1$ МэВ и $F = 40$ мкгм Al.

$E_0 = 3$ МэВ воздушный зазор менее 30 см также поглощает пренебрежимо мало. Ниже представлены соответствующие зависимости при различных значениях толщины воды для $E_0 = 1-3$ МэВ и $F = 40$ мкгм Al.

На рис. 3–5 показаны средние дозы D_{av} и отклонения дозы DD в зависимости от внутреннего диаметра пробирки d_{tube} при некоторых толщинах стенки t_w . Кривые на рис. 3а–5а существенно отличаются от зависимостей, известных как кривые “глубина–доза”, которые показывают изменение локальной дозы вдоль направления пучка электронов в материале с толщиной больше R_{max} . Кривые на рис. 3а–5а показывают дозу (D_{av}), усредненную по всему объему воды в конкретной пробирке с фиксированным внутренним диаметром d_{tube} , который может быть меньше R_{max} . Таким образом, на рисунках представлен интеграл экспериментальной кривой “глубина–доза”, измеренной между точкой А и задней стенкой трубки (интеграл по длине d_{tube}).

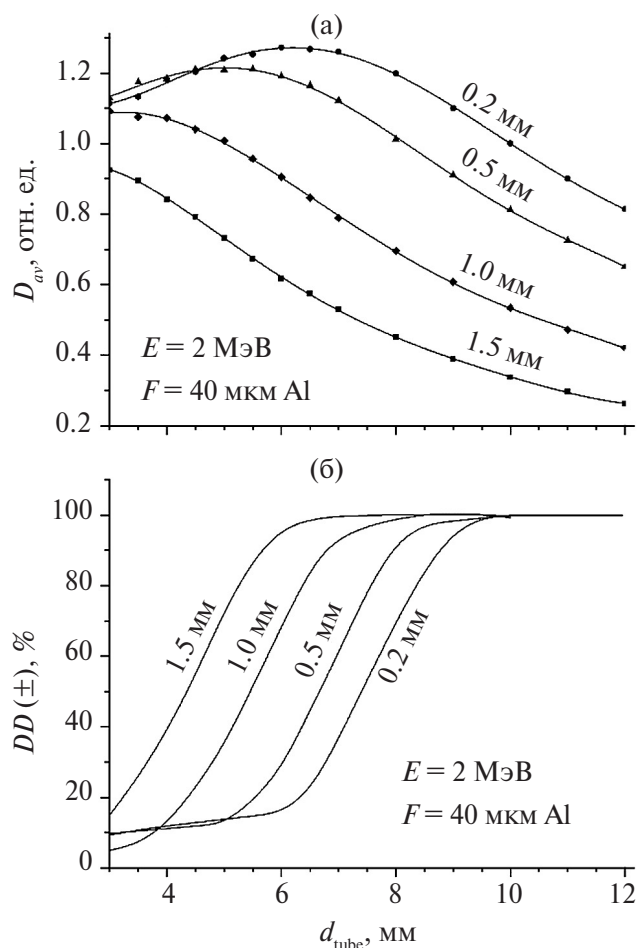


Рис. 4. Зависимость средней поглощенной дозы D_{av} (а) и показателя DD (б) от диаметра d_{tube} и толщины стеклянной стенки t_w в пробирке при $E = 2$ МэВ и $F = 40$ мкгм Al.

Приводимые значения D_{av} справедливы как без перемешивания, так и с перемешиванием воды. В свою очередь, кривые на рис. 3б–5б показывают неравномерность DD в распределении дозы по пробирке в отсутствие перемешивания. При толщине поглощающего слоя ($F + t_w + d_{tube}$), равной или превышающей максимальный пробег электронов, показатель DD составляет 100%, т.е. часть воды в пробирке остается без воздействия электронным пучком. Однако при надлежащем перемешивании (например, барботаж там, где он возможен) средняя доза D_{av} равномерно распределяется по объему воды, и показатель DD может приближаться к 0%.

При $E_0 = 1$ МэВ (рис. 3) обычные значения $t_w = 1-2$ мм являются чрезмерно большими, поскольку столь толстое стекло поглощает от 50 до 100% энергии пучка. Поэтому получить значимую среднюю дозу, достигающую хотя бы 50% от показаний пленочного дозиметра ($D_{av} \geq 0.5$), можно лишь при использовании тонкостенных узких пробирок

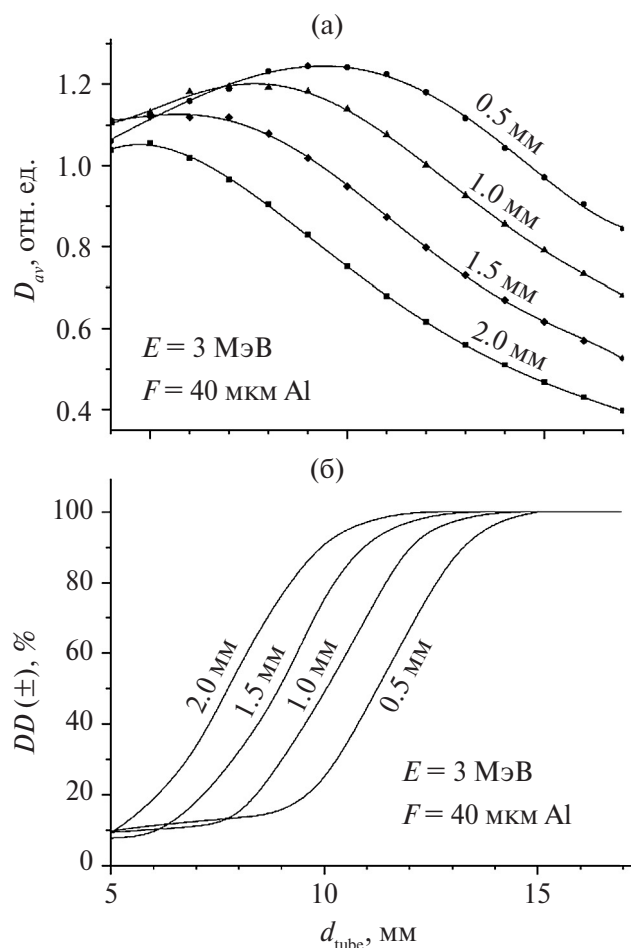


Рис. 5. Зависимость средней поглощенной дозы D_{av} (а) и вариации дозы (б) от диаметра d_{tube} и толщины стеклянной стенки t_w в пробирке при $E = 3$ МэВ и $F = 40$ мкм Al.

с $t_w < 0.5$ мм и $d_{tube} \leq 3$ мм. Однако такие пробирки довольно неудобны в обращении и не дают возможности перемешивать воду во время облучения. Уже при $d_{tube} = 4$ мм неравномерность дозы составляет более $\pm 90\%$, а при $d_{tube} = 3$ мм — более $\pm 60\%$. При $E_0 = 1$ МэВ средняя доза в пробирке с $d_{tube} \geq 3$ мм всегда оказывается меньше показаний контрольного дозиметра ($D_{av} \leq D_{cont} = 1$).

Рисунок 3а также показывает значения D_{av} в случае $d_{tube} \geq 4.5$ мм, т.е. когда общая толщина поглощающих материалов больше длины пробега электрона. Согласно рис. 3б при $d_{tube} \geq 4$ мм вариация дозы в отсутствии перемешивания близка к 100%, т.е. локальная поглощенная доза близка к нулю. Однако D_{av} при $t_w \geq 1$ мм остается выше нуля. Этот случай показывает среднюю дозу D_{av} в случае непрерывного перемешивания облучаемой воды, т.е. когда необлученная часть воды непрерывно разбавляется облученной водой.

Зависимости D_{av} от d_{tube} при энергии электронов 2 МэВ (рис. 4) и 3 МэВ (рис. 5) показывают, что средняя доза может оказываться выше показаний контрольного дозиметра, D_{cont} . При $E_0 = 2$ МэВ такой эффект наблюдается только в тонкостенных пробирках с внутренним диаметром до 8 мм при $t_w = 0.5$ мм и до 10 мм при $t_w = 0.2$ мм. При более высоких E_0 случаи, когда $D_{av} \geq 1$ наблюдаются в более широком интервале d_{tube} . Например, при $E_0 = 3$ МэВ и $t_w = 0.5$ мм средняя доза превышает D_{cont} в пробирках с d_{tube} до 14 мм. При этом даже в пробирках с d_{tube} на 25 % больше максимального пробега электрона средняя доза оказывается довольно высокой — от 0.45 до 0.65.

Из рис. 3–5 видно, что толщина стенки t_w оказывает существенное влияние на D_{av} и DD . Такой эффект закономерен, поскольку поглощающая способность стекла почти в 2.2 раза выше, чем у воды. Поэтому для обеспечения достоверности радиационно-химических данных необходимо тщательно определять толщину стекла в пробирке. Большинство доступных трубок не предназначены для радиационно-химических исследований и поэтому могут иметь неподходящую или переменную толщину.

Следует также отметить, что приближенная средняя доза, рассчитываемая в практических приложениях как полусумма максимальной и минимальной локальной доз, на 11–40% меньше, чем D_{av} , определенная вышеописанным интегрированием экспериментальных кривых распределения энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные, представленные на рис. 3–5 позволяют исследователям получить более полное представление о распределении средней дозы в облучаемых материалах и тем самым уменьшить ошибки в определении радиационно-химических выходов и других показателей, характеризующих радиолиз материалов. Рисунки также позволяют по показанию одного дозиметра, размещенного в точке А, определить D_{av} и DD для заданной энергии электронов и фактических параметров используемой пробирки.

Получение высокой средней дозы в растворе является вспомогательной целью. Главная же цель обычно состоит в деградации того или иного компонента в растворе. Например, при облучении раствора красителя в пробирке под действием горизонтального пучка 3 МэВ электронов при $d_{tube} = 12$ мм и $t_w = 1$ мм средняя доза может совпадать с показаниями контрольного дозиметра ($D_{cont} = D_{av} = 1$). Казалось бы, достигается надлежащее облучение. Однако в данном примере основная цель облучения

состоит в том, чтобы обесцветить краситель. Из рис. 5б видно, что в этих условиях $DD \approx \pm 90\%$, то есть минимальная доза (у тыльной стенки пробирки) почти в 19 раз ниже, чем максимальная доза (у фронтальной стенки) — облучение крайне неравномерное. Это означает, что доза ближе к тыльной стенке пробирки может быть недостаточна для обесцвечивания красителя. Соответственно, раствор, скорее всего, сохранит остаточную окраску, т.е. цель облучения не достигается.

Рис. 3–5 удобны для лабораторных исследований. С помощью пленочного дозиметра в точке A (при заданных d_{tube} и t_w) проводится измерение дозы за определенный промежуток времени. Это показание служит $D_{\text{cont}} = 1$. По соответствующему из рис. 3–5 определяется средняя доза D_{av} и показатель DD . Если показатель DD выше, чем того требует заданная равномерность, то при облучении раствора следует применять перемешивание, например барботаж газом от дна пробирки через тонкий капилляр. Другим вариантом является облучение в несколько стадий (≥ 4) с интенсивным встряхиванием пробирки между стадиями.

Для крупнотоннажных радиационно-химических технологий наиболее привлекательны прямоточные электронные ускорители с энергией до 3 МэВ. Они довольно компактны, надежны и обладают наивысшей энергетической эффективностью [3, 4, 7]. Однако энергия 3 МэВ соответствует глубине проникновения электронов в водозэквивалентной среде до 1.5 см, а “полезный пробег” электронов составляет около 1 см. Это довольно малая глубина, где локальная доза может уменьшаться со скоростью до 30%

на 1 мм пути электрона. Такая вариативность локальной дозы требует очень большого внимания к дозиметрии с учетом конструкции пучкового окна, стенок химического реактора, гомогенности облучаемого материала и толщины поглощающих слоев.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственной темы 122011300061-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berejka A.J., Cleland M.R., Walo M.* // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 94. P. 141.
2. *Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 118. P. 138.
3. *Chmielewski A.G.* // Radiat. Phys. Chem. 2023. V. 213. P. 111233.
4. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 5331.
5. *Yuri Kim, Ershov B.G., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 462.
6. *Pikaev A.K.* // High Energy Chem. 2001. V. 35. P. 367.
7. *Woods R., Pikaev A.* Applied radiation chemistry. Radiation processing. NY: Wiley, 1994.
8. *Gryczka U., Zimek Z., Walo M., Chmielewska-Śmiałanko D., Bułka S.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 11194.
9. *Gromov A.A., Zhanzhora A.P., Kovalenko O.I.* // Meas. Stand. Ref. Mater. 2022. V. 17. P. 23.

INFLUENCE OF ABSORBING LAYERS ON THE AVERAGE DOSE AND DOSE UNIFORMITY DURING IRRADIATION WITH 1–3 MEV ELECTRONS

A. V. Bludenko¹, A. V. Ponomarev^{1, *}

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia*

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

Electron beams with energies up to 3 MeV, widely used in technological and research practice, have a relatively low penetration depth into matter, and the nonuniformity of energy absorption can reach 30% per 1 mm of path. High nonuniformity, as well as the high cost of radiation, requires the researcher to have skills in optimizing the uniformity of irradiation and reducing energy losses. This work presents the dependence of the average absorbed dose and dose nonuniformity when irradiating a liquid with a horizontal beam in test tubes or pipes with different glass wall thicknesses (0.2–2 mm Pyrex). The dependencies are applicable to clarify, predict and analyze the distribution of absorbed dose in materials.

Keywords: electron beam, dosimetry, average dose, dose nonuniformity, wall thickness

REFERENCES

1. Berejka A.J., Cleland M.R., Walo M. // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 94. P. 141.
2. Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 118. P. 138.
3. Chmielewski A.G. // Radiat. Phys. Chem. 2023. V. 213. P. 111233.
4. Ponomarev A.V., Ershov B.G. // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 5331.
5. Yuri Kim, Ershov B.G., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 462.
6. Pikaev A.K. // High Energy Chem. 2001. V. 35. P. 367.
7. Woods R., Pikaev A. Applied radiation chemistry. Radiation processing. NY: Wiley, 1994.
8. Gryczka U., Zimek Z., Walo M., Chmielewska-Śmiałko D., Bułka S. // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 11194.
9. Gromov A.A., Zhanzhora A.P., Kovalenko O.I. // Meas. Stand. Ref. Mater. 2022. V. 17. P. 23.

УДК 537.525

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ХЛОРИДОМ ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ

© 2024 г. С. А. Смирнов^{1, *}, Т. Г. Шикова¹, И. В. Холодков¹,
А. А. Мальцев², В. М. Мисин²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Иваново, Россия

*E-mail: sas@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.03.2024 г.

После доработки 31.03.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Исследованы изменения состава поверхностного слоя пленки полиэтилена после обработки в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в потоке кислорода и аргона. Показана возможность сополимеризации мономера хлорида диаллилдиметиламмония и модифицированной в плазме поверхности полиэтилена.

Ключевые слова: полиэтилен, плазма кислорода, плазма аргона, модифицирование поверхности, краевые углы смачивания, функциональные группы, шероховатость поверхности, сополимеризация, биоцидные пленки

DOI: 10.31857/S0023119324040135 EDN: TPFSEB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные материалы нашли широкое применение в самых различных областях техники. Они используются в виде пленок, волокон, нитей, мембран, деталей различных устройств, отделочных материалов, емкостей для хранения различных жидкостей и других материалов и т.д. В зависимости от конкретного применения к поверхности полимеров предъявляются определенные требования. При использовании в медицине полимер, кроме физиологической безвредности, отсутствия токсичности, аллергенности и канцерогенности, стабильности функциональных и механических характеристик, должен иметь поверхность, биосовместимую с биологическими жидкостями; при хранении и транспортировке жидкостей, особенно пищевых, на поверхности полимера не должны образовываться биопленки; при соединении полимеров с различными материалами их поверхность должна обладать высокой адгезией; полупроницаемая мембрана должна хорошо смачиваться разделяемыми жидкостями, а отдельные виды тканей специального назначения, наоборот, должны иметь гидрофобную поверхность. Создание полимерных материалов, удовлетворяющих всем этим требованиям — длительный и дорогостоящий процесс. Однако можно использовать различные методы

направленного изменения поверхностных свойств полимеров, среди которых одним из наиболее эффективным является обработка в низкотемпературной плазме [1–10].

Целью данной работы являлось получение пленки полиэтилена, обладающей антибактериальными свойствами, путем модифицирования поверхности образца в плазме и сополимеризации полимера и мономера хлорида диаллилдиметиламмония (mDDA).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовалась пленка полиэтилена высокого давления толщиной 150 мкм. Образец исходного полимерного материала располагался в виде кольца по образующей на внутренней поверхности реактора в области положительного столба разряда. Схема экспериментальной установки приведена в работе [11]. Тлеющий разряд постоянного тока ($i = 20–110$ мА) возбуждали в потоке аргона, кислорода при давлении плазмообразующего газа 100 Па. Линейная скорость потока газа через стеклянный реактор диаметром 3 см составляла 30 см/с. Время обработки в плазме составляло 300 с. В качестве биоцидной реакционно способной полимерной соли использовали mDDA — основной компонент

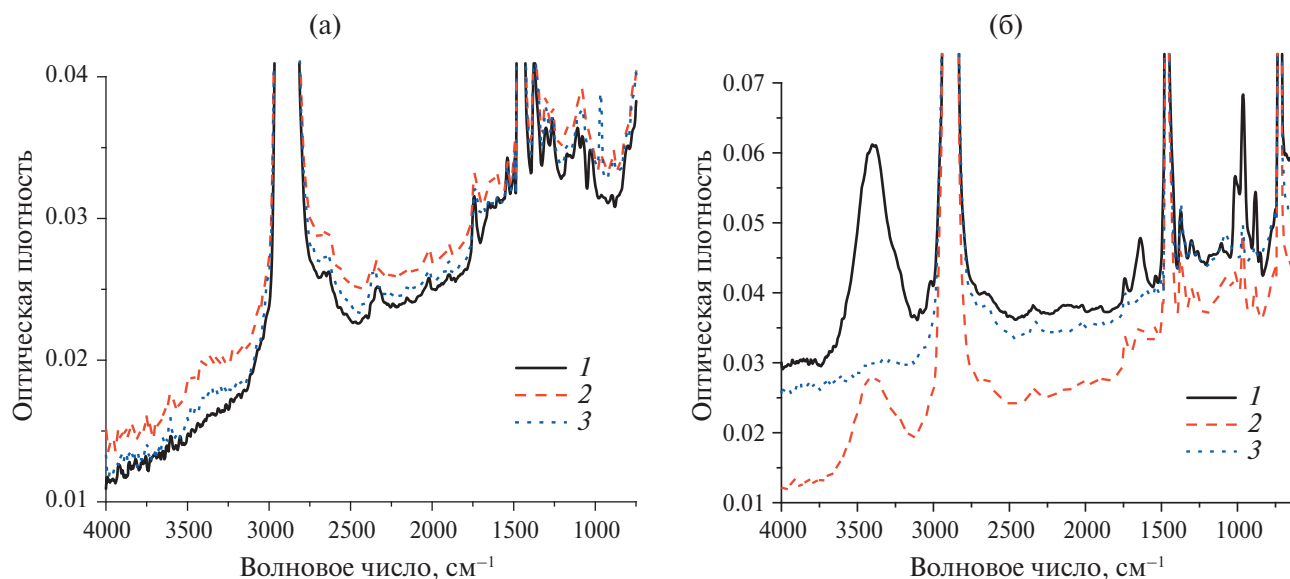


Рис. 1. ИК-спектр пленок ПЭ:

(а) после обработки в плазме; 1 — исходный образец; 2 — образец, обработанный в плазме кислорода; 3 — образец, обработанный в плазме аргона. Условия обработки в плазме: давление 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 300 с.

(б) после прививки mDDA; 1 — образец, обработанный в плазме аргона при токе разряда 80 мА, после выдержки в растворе mDDA в течение 1 ч; 2 — этот образец после выдержки в дистиллированной воде (1 ч); 3 — этот образец после “активной” промывки в воде.

разработанного в России и разрешенного к применению дезинфектанта “Септопол”.

Сразу после извлечения из реактора модифицированную в плазме пленку опускали в 15%-ный водный раствор хлорида диаллилдиметиламмония и выдерживали в течение одного часа для проведения сополимеризации мономера и ПЭ. Далее полимерные пленки выдерживали в течение одного часа в дистиллированной воде с целью удаления не связанного с поверхностью образца мономера. В ряде экспериментов проводилась “активная” промывка, которая заключалась в регулярном “полоскании” образца в воде. Топографию поверхности пленки исследовали методом атомно-силовой микроскопии с использованием электронного микроскопа фирмы NT-MDT типа Solver P47 Pro. Химический состав поверхностного слоя определяли методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (использовался спектрофотометр фирмы Nicolet марки Avatar-360). 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} . Краевые углы смачивания mDDA и дистиллированной водой определяли с помощью программы ImageJ по цифровому изображению капли, регистрируемому HD-камерой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ поверхности образцов после обработки в плазме аргона и кислорода показал, что в поверхностном слое полимера происходит образование различных кислородсодержащих групп и двойных связей. По сравнению с исходным образцом в ИК-спектрах наблюдается увеличение поглощения в диапазоне $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ — область валентных колебаний связи N—H, в диапазоне $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ — область валентных колебаний связи C=O в различном окружении (рис. 1). При обработке полимеров в плазме кислорода поглощение в отмеченных областях спектра несколько выше, чем в плазме аргона. Образование кислородсодержащих групп на поверхности образца при обработке в плазме аргона может быть связано с наличием кислородсодержащих примесей в плазмообразующем газе, а также с их десорбцией со стенок реактора и электродов под действием разряда. Возможно также взаимодействие долгоживущих радикалов, образовавшихся в полимере в плазме аргона, с кислородом и парами воды воздуха — так называемые пост-эффекты [12].

Наряду с окислением поверхности полимера обработка в плазме приводит к образованию двойных связей [13]. В ИК-спектрах отмечается рост поглощения в области $967, 910, 890\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Эти частоты отвечают деформационным колебаниям группы C—H в двойных связях различного типа.

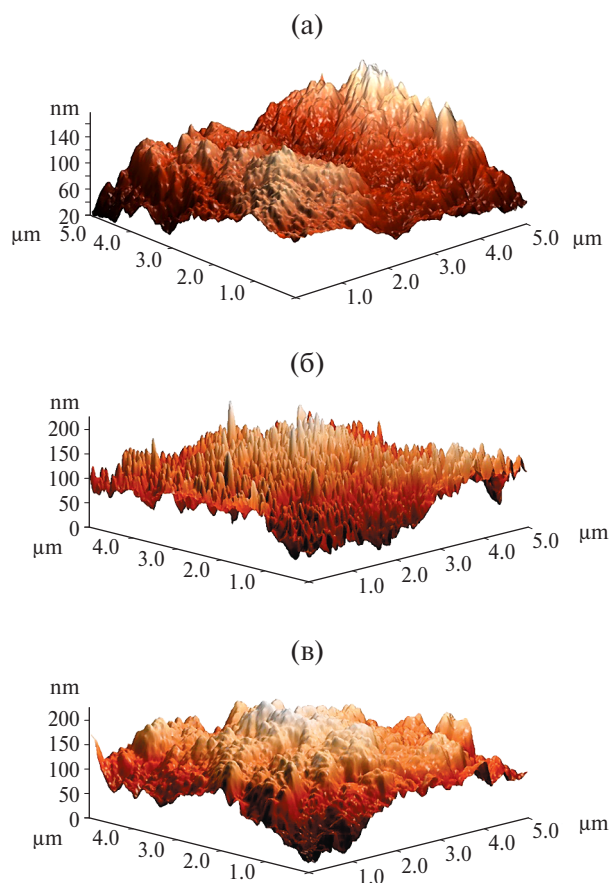


Рис. 2. АСМ изображения пленок полиэтилена: (а) исходный образец; (б) обработанный в плазме кислорода; (в) обработанный в плазме аргона. Ток разряда 80 мА, давление газа 100 Па.

Более значительные изменения в этой области спектра наблюдаются при обработке полимеров в аргоне.

Плазмоокислительная деструкция полимера сопровождается изменением топологии его поверхности. Воздействие плазмы приводит к росту шероховатости образца (рис. 2). Средняя шероховатость у исходного образца составляет 18.7 нм; у образца, обработанного в плазме кислорода, — 23.9 нм; в плазме аргона — 23.3 нм.

Поверхность исходного необработанного полимера практически не смачивается водой и раствором mDDA (рис. 3а). Воздействие плазмы аргона и кислорода значительно увеличивает смачиваемость поверхности пленок (рис. 3б). Результаты измерения краевых углов смачивания водой и 30%-ным водным раствором mDDA приведены в табл. 1.

Значительное улучшение смачиваемости поверхности ПЭ позволило погрузить обработанную пленку в раствор мономера и провести необходимую выдержку полимера для его сополимеризации с mDDA. Для успешной прививки мономеров к макроцепям полиолефинов необходимо создать на поверхности последних активные центры, способные инициировать рост привитых ветвей. Обработка в плазме позволяет не только улучшить контакт между мономером и образцом за счет улучшения смачиваемости поверхности, но и активирует поверхность.

Одним из механизмов сополимеризации полиолефинов с различными мономерами является ради-

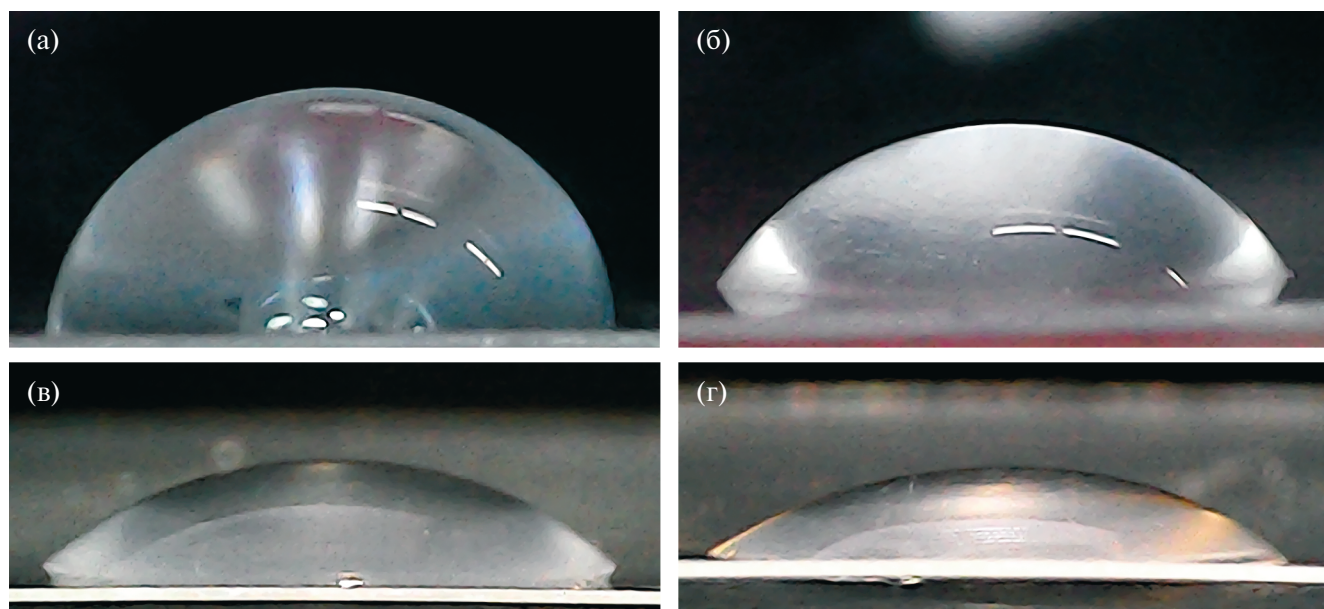


Рис. 3. Фото капли воды и раствора mDDA на поверхности пленки ПЭ: (а) капля воды на исходном образце; (б) капля воды на образце, обработанном в плазме кислорода при токе 50 мА; (в) капля раствора мономера на образце, обработанном в плазме кислорода при токе 50 мА; (г) капля воды на образце, обработанном в плазме кислорода, после прививки и активной отмывке мономера.

Таблица 1. Краевые углы смачивания поверхности ПЭ после различных видов обработки

Условия обработки образца	Краевой угол смачивания после обработки в плазме		Краевой угол смачивания после “активной” промывки в воде	
	вода	мономер	вода	мономер
исходный	77 ± 4	72 ± 4	—	—
плазма аргона, 50 мА	28 ± 3	32 ± 3	30 ± 2	<15
плазма аргона, 80 мА	29 ± 3	26 ± 2	20 ± 3	<20
плазма кислорода, 50 мА	44 ± 6	43 ± 2	33 ± 3	<20
плазма кислорода, 80 мА	44 ± 4	36 ± 2	24 ± 2	<15

кальный. Образование свободных радикалов на поверхности полимера возможно как в кислородсодержащей плазме, так и в плазме инертных газов. В первом случае источником их могут быть гидроперекисные группы, образующиеся при плазмохимическом окислении поверхности образца. Воздействие плазмы инертного газа сопровождается распадом ковалентных связей (например, C–H), что также приводит к появлению свободных радикалов. Таким образом, можно ожидать, что обработка пленки ПЭ в плазме позволит провести прививку к его поверхности DDA.

Исследование методом ИК-спектроскопии НПВО показало, что после выдержки обработанной в плазме пленки в растворе мономера (рис. 1б, кривая 1) на спектрах наблюдается сильная широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи H–N), полосы с максимумом поглощения на 1640 см^{-1} (валентные колебания связи C=C), на 1020 см^{-1} (колебания связи C–N), полосы поглощения на 966 и 881 см^{-1} (деформационные колебания C–H в двойных связях).

После выдержки этой пленки в воде на поверхности образца остается достаточное количество мономера (рис. 1б, кривая 2). При введении перемешивания на этом этапе (“активная” промывка) спектр пленки практически не отличается от спектра после обработки в плазме (рис. 1а, б, кривые 3). Это может быть следствием полного удаления мономера. В то же время измерение краевых углов смачивания на поверхности пленок после “активной” промывки показывает, что они ниже, чем после обработки в плазме: угол смачивания водой для разных условий обработки в среднем составляет $26 \pm 3^\circ$, мономером менее 15° (табл. 1). На изображениях в фазовом контрасте (рис. 4), полученных с помощью атомно-силовой микроскопии, видно, что поверхность пленок после отмывки образцов в воде отличается от поверхности после обработки в плазме наличием еще одной фазы. Можно предположить, что этой фазой является привитый к поверхности ПЭ DDA. Этот слой не является сплошным, а оценка его толщины дает значение ~ 20 нм. Так как при анализе поверхности методом ИК-спектроскопии НПВО излучение проникает в образец на глубину более

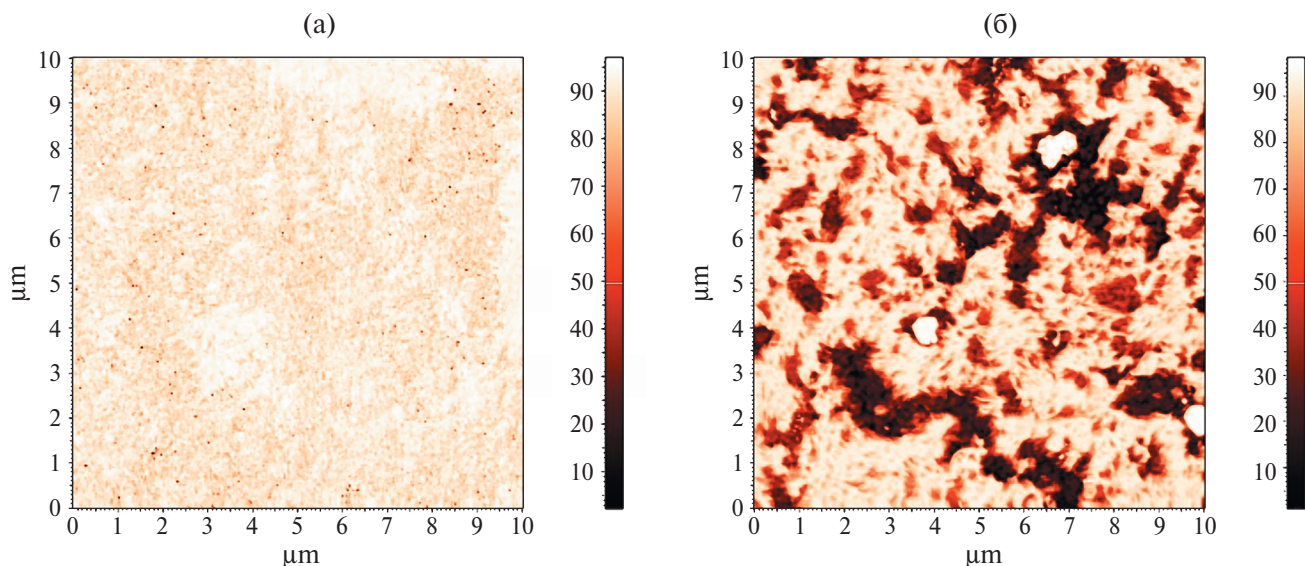


Рис. 4. АСМ изображения пленки ПЭ в фазовом контрасте: (а) после обработки в плазме аргона при токе разряда 80 мА и давлении 100 Па; (б) после обработки в плазме аргона, прививки и активной отмывке мономера.

1 мкм, чувствительности метода недостаточно для фиксирования изменений в нанометровых слоях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обработка ПЭ в плазме кислорода и аргона приводит к росту шероховатости поверхности образца и образованию в поверхностном слое кислородсодержащих функциональных групп. В результате увеличивается смачиваемость полимера мономером DDA. Следствием обработки в плазме является также появление активных центров (радикалов), которые инициируют сополимеризацию mDDA и поверхности ПЭ. Оценки, сделанные на основе результатов атомно-силовой микроскопии, показывают, что привитый слой не является сплошным и имеет толщину не более 20 нм. Полученные результаты показывают принципиальную возможность получения полимера с биоцидной поверхностью путем предварительной активации его в низкотемпературной плазме.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутепов А.М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов. М.: Наука, 2004. 496 с.
2. Сырцова Д.А., Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Гатин А.К., Гильман А.Б., Гайдар А.И., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. Воздействие низкотемпературной плазмы на структуру поверхностных слоев и газоразделительные свойства мембран из поливинилтриметилсилана // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 117–127. <https://doi.org/10.31857/S2218117223020062>
3. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. Модифицирование полиэтилентерефталата в низкотемпературной плазме для использования в медицине и биологии // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 2. С. 117–127. <https://doi.org/10.31857/S0023119321020066>
4. Yoshida S., Hagiwara K., Hasebe T., Hotta A. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 233. P. 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.042>
5. Mária Domonkos, Petra Tichá, Jan Trejbal, Pavel Demo. Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology in Medicine, Agriculture and Food Industry // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 4809. <https://doi.org/10.3390/app11114809>
6. Hom Bahadur Baniya, Rajesh Prakash Guragain, Deepak Prasad Subedi. Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology for Modifying Polymers to Enhance Adhesion: A Critical Review // Rev. Adhesion Adhesives. 2021. V. 9. № 2. P. 269–307. <https://doi.org/10.1002/9781119846703.ch19>
7. Chudinov V.S., Kondyurina I.V., Terpugov V.N., Shardakov I.N., Maslova V.V., Solodnikov S.Yu. et al. Plasma Ion Treatment of Polyurethane Implants for Reducing the Foreign Body Rejection Rate // Biomedical Engineering. 2020. V. 54. № 4. P. 255–257. <https://doi.org/10.1007/s10527-020-10016-4>
8. Chi Yang, Xue-Mei Li, Jack Gilron, Ding-feng Kong, Yong Yin, Yoram Oren et al. CF₄ plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation // Journal of Membrane Science. 2014. V. 456. P. 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.013>
9. Jelena Peran, Sanja Ercegović Ražić. Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification // Textile Research Journal. 2020. V. 90. Issue 9–10. P. 1174–1197. <https://doi.org/10.1177/0040517519883954>
10. Alessio Montarsolo, Monica Periolatto, Marco Zerbola, Raffaella Mossotti, Franco Ferrero. Hydrophobic sol-gel finishing for textiles: Improvement by plasma pretreatment // Textile Research Journal. 2013. V. 83. Issue 11. P. 1190–1200. <https://doi.org/10.1177/0040517512468823>
11. Kadnikov D.V., Ovtysyn 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>
12. Кувалдина Е.В., Шикова Т.Г., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. Поверхностное окисление и деструкция полиэтилена в плазме смеси аргон-кислород // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 284–287. <https://doi.org/10.1134/S0018143907040121>
13. Тутов В.А., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. Физико-химические процессы в системе неравновесная плазма – полимер // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 218–226. <https://doi.org/10.1134/S0018143909030047>

PLASMA-CHEMICAL MODIFICATION OF POLYETHYLENE SURFACE FOR COPOLYMERIZATION WITH DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE

S. A. Smirnov^{a, *}, T. G. Shikova^a, I. V. Kholodkov^a, A. A. Maltsev^a, V. M. Misin^b

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

^b *N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Ivanovo, Russia*

*E-mail: sas@isuct.ru

Changes in the composition of the surface layer of polyethylene film after treatment in the positive column of glow discharge of direct current in the flow of oxygen and argon have been studied. The possibility of copolymerization of diallyldimethylammonium chloride monomer and polyethylene surface modified in plasma is shown.

Keywords: polyethylene, oxygen plasma, argon plasma, surface modification, edge wetting angles, functional groups, surface roughness, copolymerization, biocidal films

REFERENCES

1. Kutepov A.M. Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials // A.M. Kutepov, A.G. Zakharov, A.I. Maksimov. M.: Nauka, 2004. 496 p.
2. Syrtsova D.A., Zinoviev A.V., Piskarev M.S., Skryleva E.A., Gatin A.K., Gilman A.B., Gaidar A.I., Kuznetsov A.A., Teplyakov V.V. Effects of low-temperature plasma on the structure of surface layers and gas separation properties of polyvinyltrimethylsilane membranes // *Membranes and Membrane Technologies*. 2023. V. 13. № 2. P. 117–127.
<https://doi.org/10.31857/S2218117223020062>
3. Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. Modification of polyethylene terephthalate in low-temperature plasma for use in medicine and biology // *High Energy Chemistry*. 2021. V. 55. № 2. P. 117–127.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321020066>
4. Yoshida S., Hagiwara K., Hasebe T., Hotta A. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 233. P. 99–107.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.042>
5. Mária Domonkos, Petra Tichá, Jan Trejbal, Pavel Demo. Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology in Medicine, Agriculture and Food Industry // *Appl. Sci. Sci*. 2021. V. 11. P. 4809.
<https://doi.org/10.3390/app11114809>
6. Hom Bahadur Baniya, Rajesh Prakash Guragain, Deepak Prasad Subedi. Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology for Modifying Polymers to Enhance Adhesion: A Critical Review // *Rev. Adhesion Adhesives*. 2021. V. 9. № 2. P. 269–307.
<https://doi.org/10.1002/9781119846703.ch19>
7. Chudinov V.S., Kondyurina I.V., Terpugov V.N., Sharda-kov I.N., Maslova V.V., Solodnikov S.Yu. et al. Plasma Ion Treatment of Polyurethane Implants for Reducing the Foreign Body Rejection Rate // *Biomedical Engineering*. 2020. V. 54. № 4. P. 255–257.
<https://doi.org/10.1007/s10527-020-10016-4>
8. Chi Yang, Xue-Mei Li, Jack Gilron, Ding-feng Kong, Yong Yin, Yoram Oren et al. CF₄ plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 456. P. 155–161.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.013>
9. Jelena Peran, Sanja Ercegović Ražić. Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification // *Textile Research Journal*. 2020. V. 90. Issue 9–10. P. 1174–1197.
<https://doi.org/10.1177/0040517519883954>
10. Alessio Montarsolo, Monica Periolatto, Marco Zerbola, Raffaella Mossotti, Franco Ferrero. Hydrophobic sol-gel finishing for textiles: Improvement by plasma pre-treatment // *Textile Research Journal*. 2013. V. 83. Iss. 11. P. 1190–1200.
<https://doi.org/10.1177/0040517512468823>
11. Kadnikov D.V., Ovtysyn 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>
12. Kuvaldina E.V., Shikova T.G., Smirnov S.A., Rybkin V.V. Surface oxidation and destruction of polyethylene in plasma of argon-oxygen mixture // *High Energy Chemistry*. 2007. V. 41. № 4. P. 284–287.
<https://doi.org/10.1134/S001814390707040121>
13. Titov V.A., Smirnov S.A., Rybkin V.V. Physicochemical processes in the system non-equilibrium plasma – polymer // *High Energy Chemistry*. 2009. V. 43. № 3. P. 218–226.
<https://doi.org/10.1134/S0018143909030047>

УДК 546.05

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ НА КРЕМНИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**© 2024 г. М. А. Кудряшов^{1, 2, *}, Л. А. Мочалов^{1, 2},
Ю. П. Кудряшова^{1, 2}, Е. А. Слаповская²**¹ *Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, Россия*² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия***E-mail: mikhail.kudryashov1986@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Впервые методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) были получены тонкие пленки селенида галлия (GaSe) на кремнии (111), где высокочистые элементы галлий и селен были использованы в качестве прекурсоров. Реакционноспособные компоненты плазмы, образующиеся в газовой фазе, были изучены методом оптической эмиссионной спектроскопии. Все полученные пленки имеют стехиометрию близкую к GaSe. Увеличение мощности плазменного разряда до 50 Вт и выше приводит к формированию фазы ϵ -GaSe, а также к повышению структурного качества пленок и росту размеров зерен с одновременным их уплотнением.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, селенид галлия, PECVD**DOI:** 10.31857/S0023119324040147 **EDN:** TPEOIP**ВВЕДЕНИЕ**

Селенид галлия (GaSe) относится к группе слоистых полупроводников, который имеет сильные ковалентные связи в каждом слое и слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между слоями. Каждый ковалентно связанный слой состоит из четырех подслоев в порядке Se–Ga–Ga–Se. В зависимости от различной укладки слоев Se–Ga–Ga–Se вдоль оси c существует четыре различных поли типа селенида галлия: ϵ , β , δ с гексагональной решеткой и γ с ромбоэдрической решеткой. К тому же недавно был найден еще один поли тип с ромбоэдрической структурой γ' -GaSe [1]. Такое разнообразие материала GaSe может способствовать разработке новых устройств с улучшенными функциональными возможностями.

GaSe обладает большой оптической нелинейностью и широкой волновой прозрачностью, что делает его весьма перспективным в нелинейной оптике [2]. GaSe широко изучается из-за его потенциального применения в оптоэлектронных и фотоэлектрических устройствах. Сообщалось о применении селенида галлия в транзисторах и фотодетекторах [3, 4]. Другие интересные области применения включают однофотонные эмиттеры [5] и обнаружение терагерцового излучения [6]. Кроме того, кристаллы

GaSe использовались для детектирования рентгеновского луча [7].

Тонкие пленки GaSe были успешно получены с использованием методов химического осаждения из газовой фазы [8] и молекулярно-лучевой эпитаксии [9]. Также были предприняты попытки синтеза тонких пленок GaSe термическим испарением [10]. Этот метод характеризуется высокой температурой, что ограничивает возможность точного контроля стехиометрии из-за испарения селена. Среди других способов получения пленок селенида галлия стоит отметить электрохимическое осаждение [11], осаждение из химического раствора [12], импульсное лазерное осаждение [13] и магнетронное распыление [14]. В целом, по-прежнему сложно разработать надежный способ синтеза пленок GaSe высокого структурного качества с низким содержанием случайных примесей для дальнейшей характеристики с целью точного понимания свойств материала.

В этой работе были получены тонкие пленки GaSe методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), где в качестве прекурсоров использовались высокочистые элементарные галлий и селен. Выбранный нами метод является относительно новым [15–19] и предлагает возможность выращивания высококачественных пленок при от-

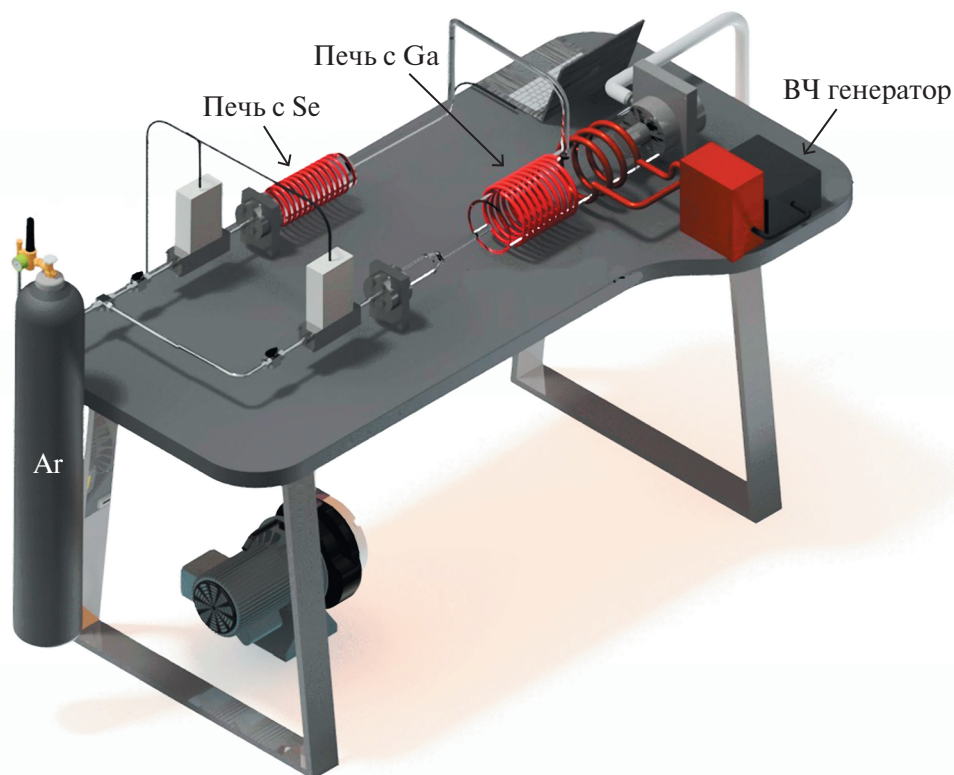


Рис. 1. Схематичное изображение плазмохимической установки для синтеза тонких пленок GaSe.

носителю более низких температурах подложки, чем другие методы. Поскольку большинство твердотельных устройств изготавливаются на кремнии, мы использовали именно этот тип подложки для роста пленок в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы. Улучшение качества интерфейса, осажденного GaSe и кремнием, является ключевым фактором повышения производительности и надежности устройства. Поэтому целью работы было установление зависимости свойств пленок селенида галлия от мощности плазменного разряда для достижения оптимальных условий роста.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема плазмохимической установки приведена на рис. 1. Элементарные галлий и селен с чистотой 6N загружали в специальные емкости, изготовленные из высокочистого кварца и снабженные внешними резистивными нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры. Источник галлия располагается в непосредственной близости от зоны плазмы. Пары халькогена доставляются по нагреваемым (300°C) кварцевым линиям в зону реакции потоком высокочистого аргона (99.9999 об. %), который также используется в качестве плазмообразующего газа. Температура источника галлия составляла -850°C , температура источника селена -175°C .

Мощность плазменного разряда в экспериментах изменяли в диапазоне 30–70 Вт. В качестве подложек использовали кремний (111) размерами $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Температура подложки во всех экспериментах составила 250°C . Общее давление в системе поддерживалось постоянным 0.1 Торр. Среднюю толщину пленок определяли на микроинтерферометре Taylor Hobson, которая составила около 50 нм.

Исследование неравновесной плазмы осуществлялось методом оптической эмиссионной спектроскопии при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Микрофотографии образцов были получены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss Group). Исследование макросостава полученных пленок было выполнено с помощью энергодисперсионной приставки X-MaxN 20 (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа JSM IT-300LV (JEOL). Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover при углах 2θ от 10° до 60° с шагом 0.02° . Микрофотографии образцов были получены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе AURIGA CrossBeam

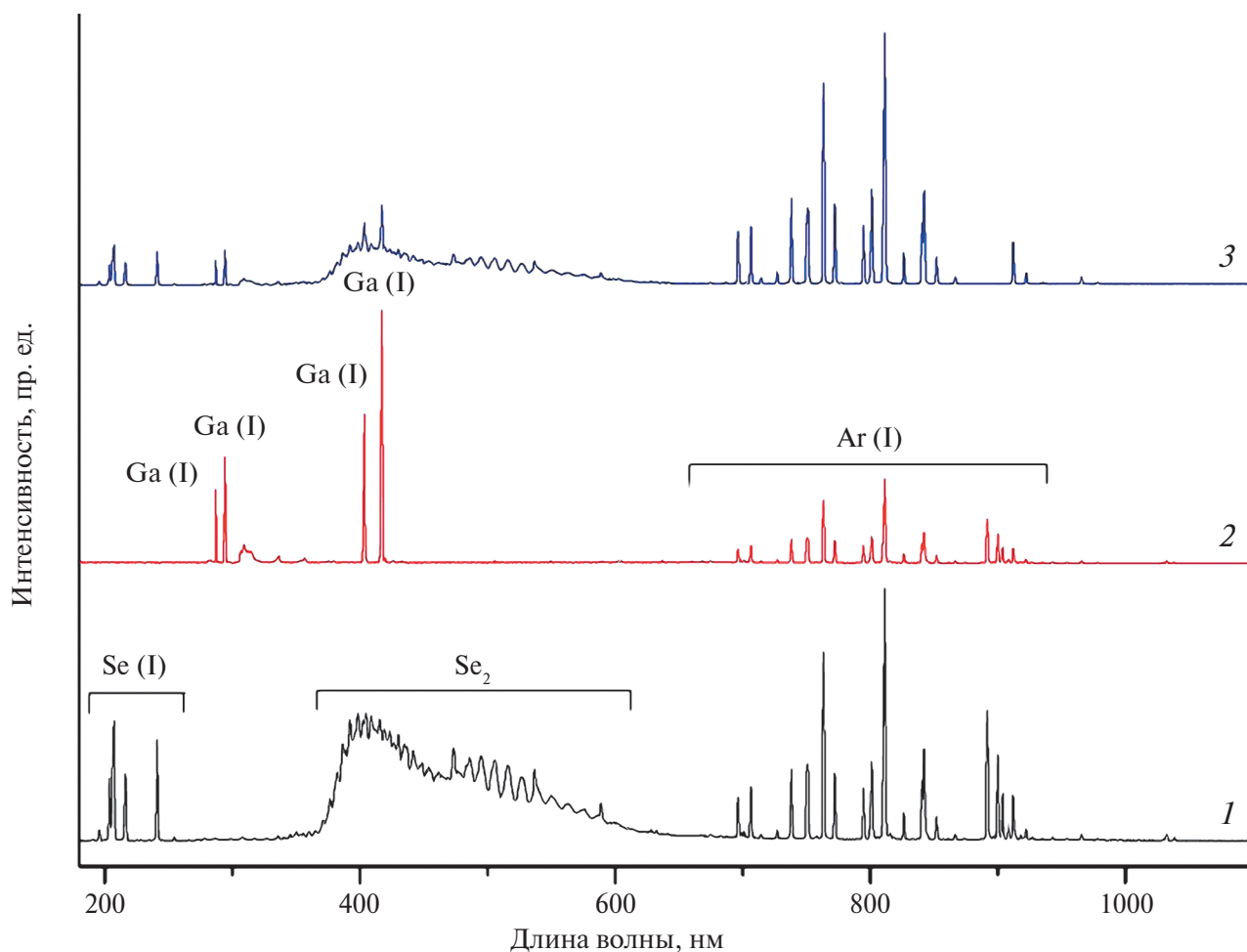


Рис. 2. Эмиссионные спектры смесей Ar–Se (1), Ar–Ga (2) и Ar–Ga–Se (3).

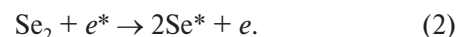
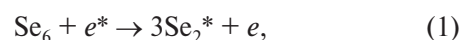
(Carl Zeiss Group) с разрешением при оптимальной рабочей дистанции 0.8 нм (рабочее напряжение 15 кВ) с диаметром электронного зонда около 2 нм и током зонда ниже 0.3 нА. Исследование топографии поверхности образцов проводилось с использованием низкоэнергетических вторичных электронов в условиях высокого вакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

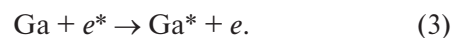
Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смесей Ar–Se, Ar–Ga и Ar–Ga–Se при мощности плазмы 50 Вт представлены на рис. 2. В спектре плазмы смеси Ar–Se (кривая 1), помимо набора аргоновых линий, в области 690–930 нм отчетливо наблюдаются полосы от Se (I) при 196.09, 203.98, 207.48, 216.42, 241.35 и 254.80 нм [20], а также широкая полоса в диапазоне 350–600 нм от молекулярных фрагментов Se₂ [21, 22].

Анализируя оптические эмиссионные спектры с учетом того, что Se₆ и Se₂ являются термодинамически предпочтительными формами существования

селена в газовой фазе, предполагается, что крекинг агломератов селена происходит в плазме под воздействием электронов по следующим реакциям:



В спектре плазмы смеси Ar–Ga (кривая 2) возбужденные атомы галлия Ga(I) представлены интенсивными эмиссионными линиями при 287.42, 294.42, 403.30, 417.20 нм [23]:



В случае смеси Ar–Ga–Se наблюдается уменьшение интенсивности полос галлия и селена в виду взаимодействия их активных частиц в плазменном разряде предположительно по следующей химической реакции:



Таким образом, исходя из анализа эмиссионных спектров, в процессе плазмохимического осаждения

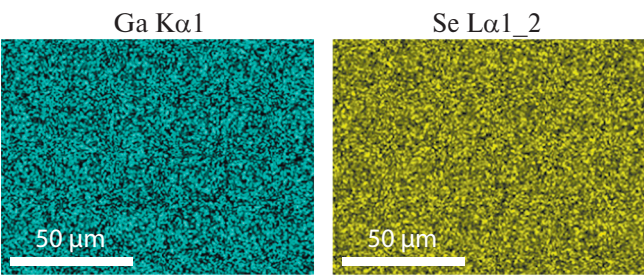


Рис. 3. Карта распределения элементарных галлия и селена по поверхности пленки, осажденной на кремний при мощности плазмы 50 Вт.

следует ожидать формирования на подложке моноселенида галлия.

Нами были получены пленки селенида галлия в зависимости от мощности плазменного разряда. Все пленки имеют стехиометрию близкую к GaSe (табл. 1). Отсутствие других элементов указывает на высокую чистоту полученных образцов.

Однородность получаемых пленок подтверждается картами распределения элементов по поверхности (рис. 3).

Таблица 1. Состав пленок селенида галлия от мощности плазмы

Мощность плазмы, Вт	Состав, ат. %
30	Ga _{48,8±1} Se _{52,2±1}
50	Ga _{50,0±1} Se _{50,0±1}
70	Ga _{50,1±1} Se _{49,9±1}

Было исследовано влияние мощности плазменного разряда на структуру пленок селенида галлия. На рис. 4 показаны дифрактограммы пленок Ga–Se, осажденных на кремниевую подложку. В случае минимальной плазмы (30 Вт) формировался поликристаллический δ-GaSe с пространственной группой P6₃mc (186) [96-210-6699 COD] с основным рефлексом (008), соответствующий значению 2θ, равному 22.14°. Также на кривой четко прослеживается фон, связанный с наличием в пленке рентгеноаморфной фазы. Параметры решетки гексагональной элементарной ячейки оказались равными *a* = 3.76 Å и *c* = 32.00 Å, что очень хорошо согласуется с кристаллографическими данными [96-210-

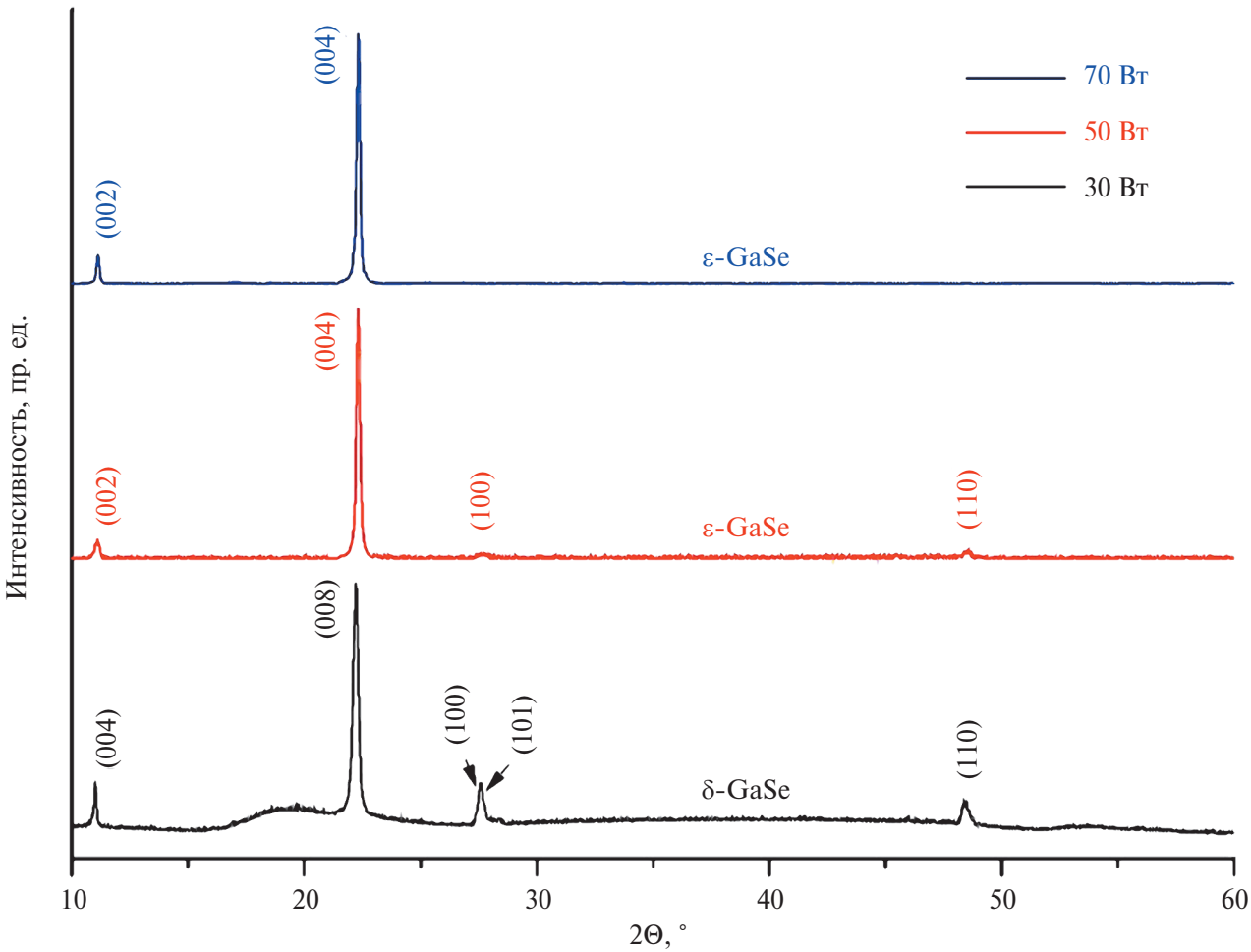


Рис. 4. Дифрактограммы пленок селенида галлия, осажденных при различных значениях мощности плазмы.

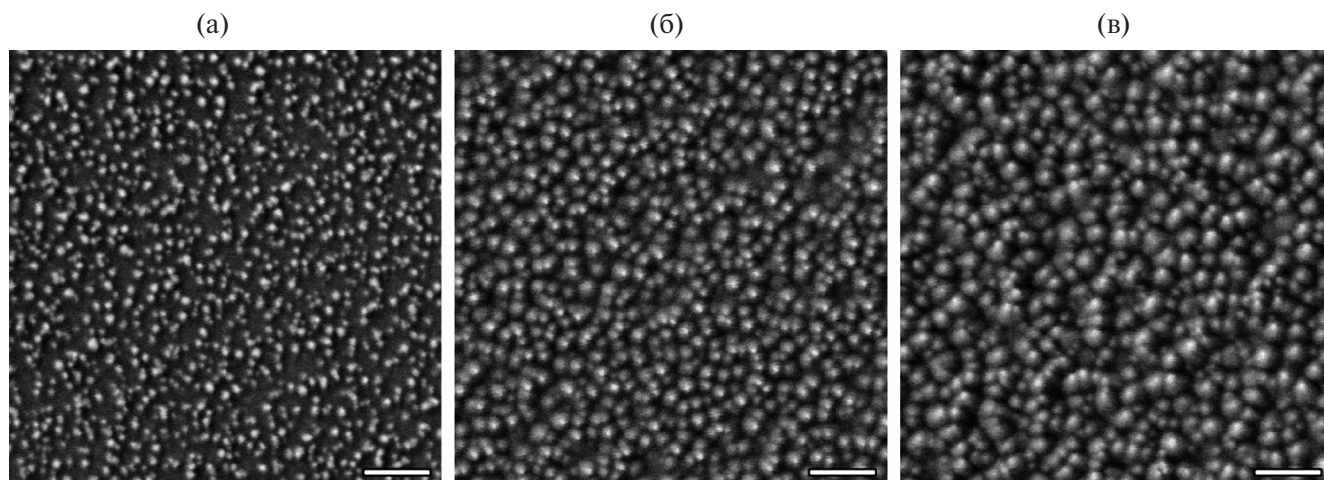


Рис. 5. СЭМ-изображения пленок селенида галлия, осажденных при разной мощности плазмы: 30 (а), 50 (б) и 70 Вт (в). Масштабная линейка 200 нм.

6699 COD]. Учитывая, что латеральная постоянная решетки поверхности (111) кремния равна $3.84 \text{ \AA}$ [24], рассогласование решеток составляет всего 2%. Таким образом, на поверхности кремния с ориентацией (111) осаждаемая δ -фаза GaSe слабо подвергнута деформациям.

Интересный факт заключается в том, что увеличение мощности плазмы до 50 Вт способствовало образованию ϵ -фазы GaSe с пространственной группой $P-6m2$ (187) [96-210-5479 COD]. Дальнейший рост мощности плазмы повышал кристалличность пленок, и при 70 Вт наблюдалась четкая текстура, ориентированная вдоль оси c , где дифракционный рефлекс (004) соответствует значению 2θ , равному 22.32° . Вычисленные параметры решетки оказались равными $a = 3.76 \text{ \AA}$ и $c = 15.95 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует карте JCPDS 37-0931.

Анализ самого интенсивного пика показал, что полуширина этого рефлекса уменьшается с ростом мощности плазмы. Размер кристаллитов D соответствующих тонких пленок можно оценить по уравнению Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5)$$

где λ , β и θ — длина волны рентгеновского излучения, полуширина пика и угол брэгговской дифракции соответственно. Расчетные размеры кристаллитов для тонких пленок GaSe, осажденных на сапфир при мощности плазмы в 30, 50 и 70 Вт, составляют 29.6, 42.2 и 46.5 нм соответственно.

В тонких пленках часто наблюдается деформация, которая возникает из-за дефектов кристаллической решетки, в том числе вакансий, дислокаций и междоузельных дефектов. Плотность дислокаций

(δ) и деформацию (ϵ) рассчитывали по следующим формулам:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (6)$$

$$\epsilon = \frac{1}{2} \beta_s \cot \theta, \quad (7)$$

где β_s — полная ширина пика. Вычисленные значения показали, что с увеличением мощности плазмы от 30 до 70 Вт плотность дислокаций и деформации уменьшаются от 1.142×10^{15} до $0.461 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и от 0.013 до 0.009 соответственно.

Влияние мощности плазменного разряда на морфологию поверхности пленок GaSe наглядно показано на рис. 5. При низкой мощной плазмы (30 Вт) поверхность полученного образца содержит равномерно распределенные частицы со средним размером 25 нм. Однако рост мощности плазменного разряда до 50 Вт приводит к существенному изменению морфологии, в которой наблюдаются плотноупакованные квазисферические зерна размером 45 нм. Последующее увеличение интенсивности плазмы (70 Вт) способствует еще большему уплотнению зерен, средний размер которых слегка возрастает до 60 нм. Наблюдаемый рельеф поверхности хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа, где наблюдается формирование на кремниевой подложке высоко ориентированных пленок с повышением мощности плазмы.

ВЫВОДЫ

Показана возможность формирования на поверхности кремния пленок селенида галлия методом плазмохимического осаждения из газовой фазы элементарных галлия и селена. Анализ эмиссионных

спектров говорит в пользу образования GaSe в процессе осаждения. Исследование структуры показало, что все пленки имеют высокую ориентацию вдоль оси *c*, а качество кристаллитов постепенно улучшается по мере увеличения мощности плазмы. При минимальной мощности в плазме (30 Вт) пленки селенида галлия состоят в основном из кристаллической гексагональной фазы δ -GaSe. Тем не менее на их дифрактограммах прослеживается фон, связанный с наличием рентгеноаморфной фазы. Повышение мощности плазмы способствовало образованию гексагональной ϵ -фазы GaSe с параметрами решетки $a = 3.76 \text{ \AA}$ и $c = 15.95 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует кристаллографическим данным. На поверхности кремния осаждаемая пленка GaSe слабо подвергнута деформациям, что объясняется малым несоответствием решеток. При 70 Вт наблюдалась четкая текстура, ориентированная вдоль оси *c*. Показано, что с повышением мощности плазменного разряда размер кристаллитов увеличивается, а плотность дислокаций и деформации уменьшаются. Увеличение мощности плазмы от 30 до 70 Вт приводит к росту размеров зерен от 25 до 60 нм с одновременным их уплотнением.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grzonka J., Claro M.S., Molina-Sánchez A., Sadewasser S., Ferreira P.J. // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 48. P. 2104965.
2. Jiang B., Hao Z., Ji Y., Hou Y., Yi R., Mao D. et al. // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. № 1. P. 63.
3. Curreli N., Serri M., Zappia M.I., Spirito D., Bianca G., Buha J. et al. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 3. P. 2001080.
4. Urakami N., Nakakura S., Hashimoto Y. // *Appl. Phys. Express.* 2023. V. 16. № 5. P. 056503.
5. Tonndorf P., Schwarz S., Kern J., Niehues I., Pozo-Zamudio O. Del, Dmitriev A.I. et al. // *2D Mater.* 2017. V. 4. № 2. P. 021010.
6. Shevchenko O.N., Mikerin S.L., Kokh K.A., Nikolaev N.A. // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. № 4. P. 2045.
7. Castellano A. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. № 4. P. 298.
8. Chang C.-C., Zeng J.-X., Lan S.-M., Uen W.-Y., Liao S.-M., Yang T.-N. et al. // *Thin Solid Films.* 2013. V. 542. P. 119.
9. Liu C.-W., Dai J.-J., Wu S.-K., Diep N.-Q., Huynh S.-H., Mai T.-T. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 12972.
10. Sakr G.B. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. V. 138. № 1. P. 1.
11. Mahmoud W.E., Al-Ghamdi A.A., Shirbeen W., Al-Hazmi F.S., Khan S.A. // *Superlattices Microstruct.* 2013. V. 63. P. 162.
12. Elamin A.A., Alsulaim G. // *Asp. Min. Miner. Sci.* 2023. V. 10. № 5. P. 1188.
13. Jian S.-R., Juang J.-Y., Luo C.-W., Ku S.-A., Wu K.-H. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 542. P. 124.
14. Ohyama M., Fujita Y. // *Surf. Coatings Technol.* 2003. V. 169–170. P. 620.
15. Kudryashov M., Mochalov L., Nezhdanov A., Kornev R., Logunov A., Usanov D. et al. // *Superlattices Microstruct.* 2019. V. 128. P. 334.
16. Usanov D., Nezhdanov A., Kudryashov M., Krivenkov I., Markelov A., Trushin V. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2019. V. 513. P. 120.
17. Sazanova T.S., Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A., Fukina D.G., Vshivtsev M.A. et al. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 11. P. 1838.
18. Minkov D., Angelov G., Nestorov R., Nezhdanov A., Usanov D., Kudryashov M., Mashin A. // *Materials (Basel).* 2020. V. 13. № 13. P. 2981.
19. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanova T., Yunin P. et al. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 7. P. 073002.
20. Ruedy J.E., Gibbs R.C. // *Phys. Rev.* 1934. V. 46. № 10. P. 880.
21. Erdevdy M., Markush P., Shpenik O., Zvenihorodsky V. // *Eur. Phys. J. D.* 2015. V. 69. № 1. P. 17.
22. Smirnov Y.M. // *High Temp.* 2006. V. 44. № 5. P. 656.
23. Shirai T., Reader J., Kramida A.E., Sugar J. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2007. V. 36. № 2. P. 509.
24. Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Малин Т.В., Туйс С.А., Федосенко Е.В., Кожухов А.С., Журавлев К.С., Cora I., Pecz B. // *ФТП.* 2018. Т. 52. № 12. С. 1407.

GALLIUM SELENIDE THIN FILMS GROWN ON SILICON BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

M. A. Kudryashov^{a, b, *}, L. A. Mochalov^{a, b}, Y. P. Kudryashova^{a, b}, E. A. Slapovskaya^b

^a Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

^b Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

*E-mail: mikhail.kudryashov1986@yandex.ru

Gallium selenide (GaSe) thin films on silicon (111) have been first grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using high-purity elemental gallium and selenium as the precursors. The reactive plasma components formed in the gas phase have been studied by optical emission spectroscopy. All grown films have a stoichiometry similar to that of GaSe. An increase in the plasma discharge power to 50 W and higher leads to the formation of an ϵ -GaSe phase, an improvement in the structural quality of the films, and an increase in the grain sizes with simultaneous grain compaction.

Keywords: chalcogenide films, gallium selenide, PECVD

REFERENCES

1. Grzonka J., Claro M.S., Molina-Sánchez A., Sadewasser S., Ferreira P.J. // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 48. P. 2104965.
2. Jiang B., Hao Z., Ji Y., Hou Y., Yi R., Mao D. et al. // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. № 1. P. 63.
3. Curreli N., Serri M., Zappia M.I., Spirito D., Bianca G., Buha J. et al. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 3. P. 2001080.
4. Urakami N., Nakakura S., Hashimoto Y. // *Appl. Phys. Express.* 2023. V. 16. № 5. P. 056503.
5. Tonndorf P., Schwarz S., Kern J., Niehues I., Pozo-Zamudio O. Del, Dmitriev A.I. et al. // *2D Mater.* 2017. V. 4. No. 2. P. 021010.
6. Shevchenko O.N., Mikerin S.L., Kokh K.A., Nikolaev N.A. // *Appl. Sci. Sci.* 2023. V. 13. № 4. P. 2045.
7. Castellano A. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. № 4. P. 298.
8. Chang C.-C., Zeng J.-X., Lan S.-M., Uen W.-Y., Liao S.-M., Yang T.-N. et al. // *Thin Solid Films.* 2013. V. 542. P. 119.
9. Liu C.-W., Dai J.-J., Wu S.-K., Diep N.-Q., Huynh S.-H., Mai T.-T. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 12972.
10. Sakr G.B. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. V. 138. № 1. P. 1.
11. Mahmoud W.E., Al-Ghamdi A.A., Shirbeeney W., Al-Hazmi F.S., Khan S.A. // *Superlattices Microstruct.* 2013. V. 63. P. 162.
12. Elamin A.A., Alsulaim G. // *Asp. Min. Miner. Sci.* 2023. V. 10. № 5. P. 1188.
13. Jian S.-R., Juang J.-Y., Luo C.-W., Ku S.-A., Wu K.-H. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 542. P. 124.
14. Ohya M., Fujita Y. // *Surf. Coatings Technol.* 2003. V. 169-170. P. 620.
15. Kudryashov M., Mochalov L., Nezdanov A., Kornev R., Logunov A., Usanov D. et al. // *Superlattices Microstruct.* 2019. V. 128. P. 334.
16. Usanov D., Nezhdanov A., Kudryashov M., Krivenkov I., Markelov A., Trushin V. et al. // *J. Non. Non. Cryst. Solids.* 2019. V. 513. P. 120.
17. Sazanov T.S., Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A., Fukina D.G., Vshivtsev M.A. et al. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 11. P. 1838.
18. Minkov D., Angelov G., Nestorov R., Nezhdanov A., Usanov D., Kudryashov M., Mashin A. // *Materials (Basel).* 2020. V. 13. № 13. P. 2981.
19. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanov T., Yunin P. et al. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 7. P. 073002.
20. Ruedy J.E., Gibbs R.C. // *Phys. Rev.* 1934. V. 46. № 10. P. 880.
21. Erdevdy M., Markush P., Shpenik O., Zvenihorodsky V. // *Eur. Phys. J. D.* 2015. V. 69. № 1. P. 17.
22. Smirnov Y.M. // *High Temp.* 2006. V. 44. № 5. P. 656.
23. Shirai T., Reader J., Kramida A.E., Sugar J. // *J. Phys. Phys. Chem. Ref. Data.* 2007. V. 36. № 2. P. 509.
24. Mansurov V.G., Galitsyn Y.G., Malin T.V., Thijs S.A., Fedosenko E.V., Kozhukhov A.S. et al. // *FTP.* 2018. V. 52. № 12. P. 1407.

УДК 541(64+15)

К ВОПРОСУ О РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. Г. А. Кичигина^{1,*}, П. П. Куш¹, Д. П. Кирюхин¹, Ю. М. Шульга¹

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, 142432, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

DOI: 10.31857/S0023119324040151 EDN: TPDBJF

Исследования свойств и перспектив использования политетрафторэтилена (ПТФЭ), его модифицированных форм, новых композиционных материалов и сополимеров на его основе, обладающих уникальными свойствами, продолжают [1–6]. Определенный интерес представляют теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) – олигомеры с концевыми группами, состоящими из фрагментов молекул растворителей, в которых проводился синтез. Растворы теломеров, радиационно-синтезированных в ряде растворителей [7, 8], позволяют применять традиционные жидкофазные технологии при создании гидрофобных покрытий, преодолевая один из недостатков ПТФЭ, связанный с его нерастворимостью. Очевидно, что морфология, молекулярная структура и свойства теломеров будут отличаться от высокомолекулярного ПТФЭ. Радиационная стойкость фторполимеров изучается, но в литературе мы не обнаружили исследований, посвященных влиянию гамма-излучения на структуру фтортеломеров.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния гамма-излучения на молекулярную структуру теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами и проведен сравнительный анализ с промышленным ПТФЭ. В качестве метода для оценки радиационной стойкости мы использовали ИК-спектроскопию. Ранее нами было установлено [9], что облучение в воздушной среде гидрофобных покрытий стеклоткани, полученных из растворов ряда теломеров ТФЭ, приводит к изменениям их молекулярной структуры и появлению в ИК-спектре новой полосы при $\sim 1780\text{ см}^{-1}$. Происхождение этой полосы можно связывать с образованием $-\text{COOH}$ или $-\text{CF}=\text{CF}_2$ групп [10]. Но поскольку при облучении ПТФЭ в вакууме эта по-

лоса не появлялась, то мы склонны считать, что она обусловлена формированием карбоксильной группы.

В данной работе за меру радиационной стойкости теломеров мы приняли относительную интенсивность этой полосы, а именно: чем больше интенсивность этой полосы, тем меньше радиационная стойкость исследуемого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для радиационного синтеза теломеров ТФЭ использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) и трифтортрихлорэтан ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, фреон 113) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”, а также этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Синтез теломеров ТФЭ проводился по стандартной методике, подробно описанной в работе [8].

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре PerkinElmerSpectrumTwo с приставкой НПВО. Для регистрации ИК-спектров использовали порошки сухих теломеров, полученные после удаления растворителя. Облучение образцов сухих теломеров γ -лучами ^{60}Co проводили на воздухе на УНУ “Гамматок-100”, мощность облучения 3.2 Гр/с , суммарная доза облучения 600 кГр .

На рис. 1а представлен фрагмент ИК-спектра ПТФЭ до и после облучения. Видно, что в результате облучения в ИК-спектре ПТФЭ появилась новая полоса поглощения при 1778 см^{-1} . Отношение интенсивности пика при 1778 см^{-1} к интенсивности пика при 1146 см^{-1} ($r_\gamma = I_{1778}/I_{1146}$) для облученного образца оказалось равным 0.0129 .

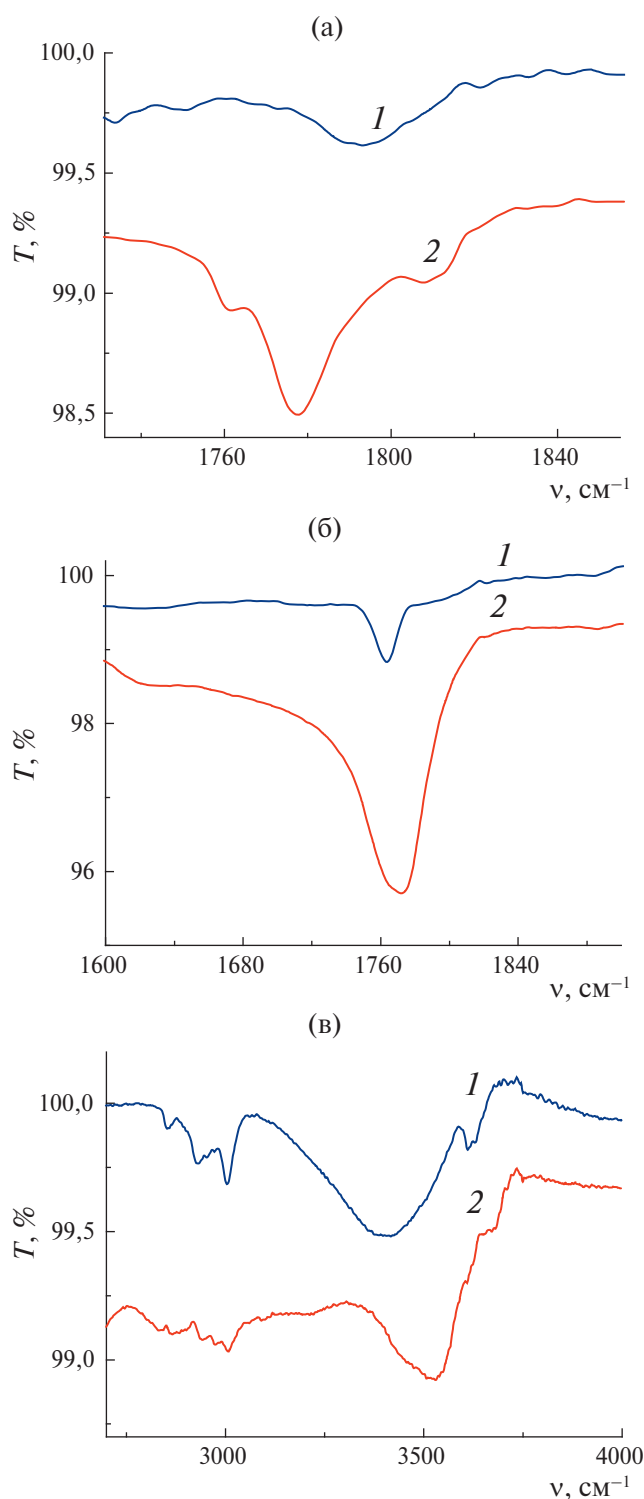


Рис. 1. Фрагменты ИК спектров ПТФЭ (а) и теломеров ТФЭ/фреон + этанол (б, в) до (кривые 1) и после облучения (кривые 2).

Для облученных образцов теломеров максимум новой полосы поглощения (ПП) сдвигается к значению 1773 см^{-1} (рис. 1б). Отметим, что при этом положение полосы 1146 см^{-1} практически не изменилось. Мы связываем это обстоятельство с влия-

нием длины цепи теломера на положение этой полосы. Значения $r_g = I_{1773}/I_{1146}$ для изученных образцов теломеров составляет 0.0212. Очевидно, что устойчивость теломеров к радиационному облучению (по значению параметра r_g) приблизительно в 2 раза меньше устойчивости ПТФЭ. Помимо этого, наблюдаются изменения, произошедшие под действием облучения в области валентных колебаний связей О–Н (рис. 1в). В спектре исходного образца теломера в этой области присутствуют широкая ПП с максимумом приблизительно 3400 см^{-1} и 2 узких пика при 3611 и 3632 см^{-1} . Широкую полосу мы связываем с адсорбированными молекулами воды, а узкие пики обусловлены изолированными ОН-связями (концевые группы теломеров). В результате облучения узкие пики становятся более широкими и менее интенсивными, что свидетельствует об отрыве концевых групп. В тоже время мы наблюдаем рост интенсивности поглощения с максимумом при 3535 см^{-1} . Эта ПП характерна для валентных колебаний $\nu(\text{O–H})$ мономерной формы карбоксильной группы. Соответственно, наблюдаемое нами появление новой полосы поглощения при 1773 см^{-1} под действием облучения связано с валентными колебаниями $\nu(\text{C=O})$ образующейся карбоксильной группы.

Таким образом, впервые было исследовано влияние гамма-излучения на молекулярную структуру теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами. Установлено, что для теломеров ТФЭ/фреон + этанол, которые деструктируют по механизму, характерному для ПТФЭ, радиационная стойкость в 2 раза меньше таковой для ПТФЭ. В результате радиолиза на воздухе наблюдается отрыв концевых групп теломеров, происходит разрыв теломерной цепи, соответственно, уменьшается их средняя длина цепи и образуются новые концевые группы –COOH, что подтверждает выводы об образовании карбоксильных групп, сделанные ранее в работе [9] по исследованию влияния гамма-излучения на молекулярную структуру и свойства гидрофобных теломерных покрытий стеклоткани.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по госзаданию Российской Федерации (номер гос. Регистрации 124013000722-8, 124013000757-0) с использованием УНУ “Гамма-ток-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. М.: Химия. 1978. 228 с.

2. *Oshima A., Ikede S., Seguch T., Tabata Y.* // Radiat. Phys. Chem.. 1997. V. 49. P. 279.
3. *Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др.* Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
4. *Игнатъева Л.Н., Бузник В.М.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 139.
5. *Хатилов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 5. С.64–72.
6. *Бузник В.М.* Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе (Сер. “Академические чтения”, вып. 61). М.: Изд-во “Нефть и газ” РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2009. 31 с.
7. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М.* Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (гл. 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
8. *Куш П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Бариннов Д.Я.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
9. *Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Кабачков Е.Н., Шулга Ю.М.* // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 5. С.378.
10. *Fisher W.K., Corelli J.C.* // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981. V. 19. P. 2465.

ON THE RADIATION RESISTANCE OF TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS WITH TERMINAL HYDROXYL GROUPS

G. A. Kichigina^{a,*}, P. P. Kushch^a, D. P. Kiryukhin^a, Y. M. Shulga^a

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka, Russia*

^{*}*E-mail: kga@icp.ac.ru*

REFERENCES

1. *Panshin Yu.A., Malkevich S.G., Dunayevskaya C.S.* Fluoroplasts. M.: Khimiya. 1978. 228 p.
2. *Oshima A., Ikede S., Seguch T., Tabata Y.* // Radiat. Phys. Chem. 1997. V. 49. P. 279.
3. *Buznik V.M., Fomin V.M., Alkhimov A.P. et al.* Metal-polymer nanocomposites (preparation, properties, application). Novosibirsk: SO RAS publishing. 2005. 260 p.
4. *Ignatyeva L.N., Buznik V.M.* // Ros. khim. zh. (Zh. Ros. Khim. Obs. named after D.I. Mendeleev). 2008. V. LII. № 3. P. 139.
5. *Khatipov S.A., Konova E.M., Artamonov N.A.* // Ros. khim. zh. (Zh. Ros. Khim. Obs. named after D.I. Mendeleev). 2008. V. LII. № 5. P. 64–72.
6. *Buznik V.M.* Fluoropolymer Materials: Application in Oil and Gas Complex (Ser. “Academic Readings”, Iss. 61). M.: NEFT & GAS Publishing House of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas. 2009. 31 p.
7. *Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Buznik V.M.* Low-molecular fluoropolymer materials. Monograph “Fluoropolymer Materials” (Ch. 4). Tomsk: NTL Publishing House, 2017. 600 p.
8. *Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Barinov D.Ya.* // High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 1. P. 38.
9. *Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Kabachkov E.N., Shulga Yu.M.* // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 5. P. 378.
10. *Fisher W.K., Corelli J.C.* // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981. V. 19. P. 2465.