



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует статьи по следующей тематике:
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 1, 2023

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Гришин М.В., Гатин А.К., Слущкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.

Электрическое стимулирование каталитической активности покрытий из наночастиц золота при окислении CO 3

Захаров В.В., Зюзин И.Н., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Чуканов Н.В.

Термическое разложение 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана 10

Электрические и магнитные свойства материалов

Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д., Кирюхин Д.П., Арбузов А.А.

Электрофизические свойства бинарных углеродных нанокмпозитов 15

Химическая физика биологических процессов

Герасимов Н.Ю., Неврова О.В., Жигачева И.В., Генерозова И.П., Голощанов А.Н.

Эффект сверхмалых доз антиоксиданта ресвератрола при воздействии теплового стресс-фактора на структуру мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха *Pisum sativum* L. 22

Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Константинова Т.В., Смирнова А.Н., Швыдкий В.О.

Структурные группы природных фосфолипидов, участвующие в образовании комплексов с флавоноидами 28

Химическая физика полимерных материалов

Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Храмова А.В.

Влияние воды на структуру бинарных смесей полиэтилен–полилактид и тройных смесей полиэтилен – полилактид – окисленный полиэтилен 35

Тертышная Ю.В., Кривандин А.В., Шаталова О.В.

Особенности структуры пленок полилактида, полученных из расплава и из раствора 43

Петрова Т.В., Третьяков И.В., Солодилов В.И.

Технологические параметры процесса переработки связующего на основе эпоксиполисульфоновой смеси, модифицированной фурфурилглицидиловым эфиром 50

Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И.

Структурно-механические свойства гидрогелей на основе полиэлектролитных комплексов N-сукцинилхитозана с хлоридом поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмония 55

Химическая физика наноматериалов

Кольванова М.А., Климович М.А., Дементьева О.В., Рудой В.М., Кузьмин В.А., Трофимов А.В., Морозов В.Н.

Взаимодействие наночастиц золота с цианиновыми красителями в холестерических субмикрочастицах ДНК. Влияние способа их введения в систему 64

Химическая физика атмосферных явлений

Зеленов В.В., Апарина Е.В.

Моделирование времязависимого захвата O_3 на покрытии из метановой сажи
в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_2 и O_3/N_2O_5 73

Ларин И.К.

Биологически активная ультрафиолетовая радиация в 21-м веке 84

Правила для авторов 92

УДК 544.47+544.02

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО

© 2023 г. М. В. Гришин^{1*}, А. К. Гатин¹, В. Г. Слуцкий¹, А. С. Федотов²,
В. А. Харитонов¹, Б. Р. Шуб¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: grishin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021;

после доработки 03.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

Экспериментально определено увеличение скорости каталитического окисления СО на покрытиях из наночастиц золота при подаче на них электрического напряжения различной полярности и величины от внешнего источника. В условиях эксперимента при 430 °С, атмосферном давлении, начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% О₂ + Аг и начальном размере частиц покрытия 0.2–3 нм последовательное увеличение подаваемого положительного напряжения U вначале приводит к росту скорости окисления СО на 28% при $U = +10$ В, плавно снижающемуся до 20% при $U = +30$ В. Подача отрицательного напряжения менее эффективна: вначале скорость окисления растёт на 12% при $U = -10$ В, а затем снижается до 7% при $U = -30$ В. Выполнены квантовохимические расчеты теплот ассоциации СО и О₂ с простейшим электронейтральным или электрически заряженным кластером золота Au₃, а также теплот реакций Au₃СО + О → Au₃СО₂ и Au₃СО₂ → Au₃ + СО₂ для различных зарядов Au₃-содержащих комплексов. По результатам расчетов предложено объяснение увеличения скорости каталитического окисления СО на покрытиях из наночастиц золота, электрически заряженных с помощью внешнего источника напряжения.

Ключевые слова: каталитическое окисление СО, стимулирование катализа, покрытие из наночастиц золота, электрическое напряжение.

DOI: 10.31857/S0207401X23010053, EDN: MOXHLV

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы платины и палладия (в виде покрытий) используются как катализаторы окисления СО в конверторах, которыми оснащаются современные автомобили для снижения вредных выбросов в выхлопных газах [1–4]. В последние годы проводятся исследования по возможной замене платиновых и палладиевых катализаторов в конверторах на обладающие большей сырьевой базой катализаторы на основе золота [5–8]. Увеличение активности указанных катализаторов является актуальной задачей, решение которой будет способствовать как увеличению экологической чистоты двигателей внутреннего сгорания, так и снижению стоимости конверторов за счет уменьшения требуемой для окисления СО массы дорогостоящих катализаторов из благородных металлов.

В настоящее время основным приемом, позволяющим влиять на активность каталитических покрытий, является варьирование материала подлож-

ки, на которую оно наносится (см. обзоры [9, 10]). В общем случае подложка может оказывать следующее воздействие на состояние нанесенных на нее наночастиц (НЧ): предотвращать их слипание либо способствовать противоположному процессу – изменять их форму, состав и заряд, а также стабилизировать промежуточные продукты реакции. В результате описанных выше эффектов взаимодействия в системе наночастица–подложка химические свойства НЧ могут изменяться в широких пределах. Взаимосвязь каталитических свойств и структуры, электронных свойств, природы подложки и других параметров структурированных на наноуровне покрытий рассмотрено в ряде работ [11–17].

Возможность увеличения каталитической активности покрытий из наночастиц Pt и Pd при окислении СО методом подачи на них напряжения впервые продемонстрирована в наших опытах, представленных в работах [18–21]. Показано,

что подача на платиновое покрытие положительного напряжения $U = +10$ В или $+30$ В приводила к увеличению скорости окисления СО на 18% или 54%, соответственно [18, 19], а при подаче таких же напряжений на палладиевое покрытие скорость окисления СО увеличивалась на 14% или 42% [20, 21]. В то же время эффект от подачи на покрытия отрицательного напряжения был существенно ниже. Предложено объяснение полученных результатов, связывающее увеличение каталитической активности указанных покрытий с электрическим зарядом, возникающим на платине или палладии при подаче на них напряжения.

Возможность увеличения каталитической активности покрытий из наночастиц золота при окислении СО разрабатываемым методом подачи напряжения на покрытия впервые установлена в наших опытах, представленных в работе [22]. В условиях эксперимента из работы [22] подача на покрытие из наночастиц Pt напряжения $U = +10$ В приводила к увеличению скорости окисления СО на 28%.

Данная работа продолжает начатые в [22] экспериментальные исследования, расширяя как диапазон, так и полярность подаваемого на покрытия из НЧ золота электрического напряжения. Кроме того, выполнены квантовохимические расчеты теплот ассоциации электронейтрального и электрически заряженного простейшего кластера золота Au_3 с СО и O_2 , а также теплот реакций $Au_3CO + O \rightarrow Au_3CO_2$ и $Au_3CO_2 \rightarrow Au_3 + CO_2$ для различных зарядов Au_3 -содержащих комплексов, поясняющие влияние подаваемого на золотое покрытие из НЧ золота напряжения на его каталитическую активность при окислении СО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Эксперименты по окислению СО в смеси с начальным составом 1.8% СО + 10.2% O_2 + Ar проводили при температуре 430°C и атмосферном давлении в прогреваемой статической установке. Реактор установки состоял из стеклянной трубки длиной 250 мм с внутренним диаметром 5 мм, снабженной вентилями входа, выхода и отбора проб продуктов реакции. Внутри реактора размещался образец – алюминиевая пластина размером 100 × 3 мм с нанесенным на нее с двух сторон покрытием из НЧ золота. Пластину подсоединяли к незаземленной клемме источника напряжения, а заземленную клемму источника соединяли с металлической фольгой, охватывающей стеклянную трубку реактора. Подробное описание установки приведено в работе [22].

Нанесение покрытия осуществлялось методом пропитки следующим образом. Вначале на каж-

дую из сторон пластины наносили и высушивали на воздухе 150 мкл водного раствора тетрахлораурата водорода $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ с содержанием золота $0.7 \cdot 10^{-2}$ мг/мл. Затем пластину размещали в реакторе, где в потоке аргона с расходом 30 мл/мин прогревали до 400 °С в течение 4 ч. При этом происходило разложение $HAuCl_4$ и на пластине образовывалось золотое покрытие. По данным сканирующей туннельной микроскопии созданное таким методом покрытие состояло из НЧ золота размером 0.2–3 нм [22].

Эксперименты по окислению СО начинали с прогрева реактора с образцом до 430°C в потоке исходной смеси с расходом 30 мл/мин. После этого проводили несколько серий экспериментов. В первой серии электрическое напряжение U на образец с нанопокрытием из НЧ золота не подавали: $U = 0$. Первый опыт этой серии начинали сразу по достижении реактором температуры 430°C. После этого реактор дополнительно продували исходной смесью с указанным расходом в течение 5 мин. Затем вентили входа и выхода из реактора закрывали и заполнившую реактор смесь выдерживали в нем в течение 10 мин. По истечении этого времени с помощью подсоединенного к реактору шприца проводили отбор пробы из реактора для хроматографического анализа состава продуктов реакции. Затем реактор опять продували исходной смесью (время продувки – 5 мин, расход смеси – 30 мл/мин) и аналогично первому проводили второй опыт с целью подтверждения полученного в первом опыте результата.

После этого на образец подавали положительное напряжение $U = +5$ В и начинали вторую серию экспериментов. Реактор снова продували исходной смесью в течение 5 мин с расходом смеси 30 мл/мин, закрывали и выдерживали в нем смесь в течение 10 мин. Затем осуществляли отбор пробы из реактора и хроматографически определяли содержание СО и CO_2 в отобранной пробе. Подобная процедура проводилась дважды. Далее напряжение отключали ($U = 0$), и по той же методике, что и в экспериментах с подачей напряжения на образец, определяли состав продуктов реакции при отсутствии напряжения на золотом покрытии. Повторное проведение экспериментов при $U = 0$ связано с тем, что подача на образец напряжения приводит к частичному уносу с образца заряженных НЧ золота под действием электрического поля и последующему их уносу из реактора во время его продувки свежей смесью [22]. Вследствие этого для корректного определения влияния напряжения на конверсию СО в CO_2 данные по конверсии с подачей напряжения должны сравниваться с данными по конверсии при $U = 0$, полученными после подачи напряжения. Затем

аналогичным образом последовательно проводилось еще несколько серий экспериментов: при $U = -5$ В и $U = 0$; $U = +10$ В и $U = 0$; $U = -10$ В и $U = 0$; $U = +20$ В и $U = 0$; $U = -20$ В и $U = 0$; $U = +30$ В и $U = 0$; $U = -30$ В и $U = 0$.

Для оценки влияния материала подложки на окисление СО проводили контрольные опыты, в которых использовали алюминиевую пластину без покрытия. Опыты проводили по той же методике, что и опыты с золотым покрытием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по степени превращения (конверсии) СО в СО₂:

$$[\text{CO}_2]/[\text{CO}]_0 = [\text{CO}_2]/([\text{CO}] + [\text{CO}_2]), \quad (1)$$

при последовательной подаче на образец как положительного, так и отрицательного напряжения (черные точки). Там же приведены данные по конверсии при $U = 0$ как до подачи напряжения на образец, так и после каждой подачи напряжения (светлые точки). Как следует из рис. 1, при $U = 0$ степень конверсии уменьшается после подачи на образец как положительного, так и отрицательного напряжения. Так, после подачи на образец $U = +10$ В или -10 В степень конверсии СО в последующих опытах с $U = 0$ падает на 4% по сравнению с конверсией при $U = 0$ до подачи напряжения, а после подачи на образец $U = +30$ В или -30 В она падает на 9% по сравнению с конверсией СО в начальных опытах до подачи напряжения. Это означает, что при подаче напряжения на образец и возникновения заряда на НЧ золота часть последних уносится с поверхности образца под действием электрического поля с последующим уносом из реактора во время его продувки. В результате количество наночастиц на образце уменьшается, что и объясняет падение каталитической активности образца после подачи на него напряжения.

Аналогичный эффект уменьшения каталитической активности нанесенных методом пропитки покрытий из наночастиц Pt или Pd после подачи на них напряжения наблюдался ранее в наших опытах по окислению СО на указанных покрытиях [18–21]. Однако падение активности было более существенным, достигая 48% после подачи на покрытия $U = +30$ В или -30 В.

Отметим, что при последовательном увеличении подаваемого на образец напряжения с его поверхности также последовательно уносятся вначале мелкие, а затем более крупные заряженные частицы золота в силу лучшего сцепления крупных частиц с разномасштабными неоднородностями на поверхности подложки. При этом предложенная методика проведения опытов позволя-

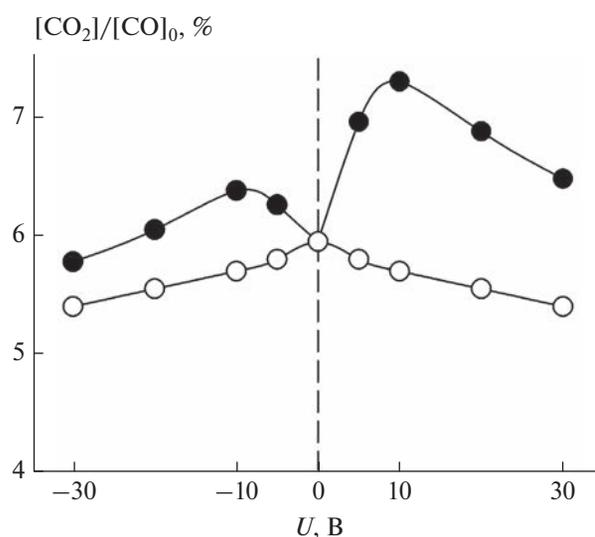


Рис. 1. Конверсия СО на покрытиях из наночастиц золота при различных напряжениях, подаваемых на покрытие. Черные точки — конверсия при последовательной подаче положительных и отрицательных напряжений, светлые — конверсия при $U = 0$ как до, так и после подачи напряжения.

ет определять влияние (или отсутствие влияния) размера частиц золота на эффект увеличения их каталитической активности при подаче на них напряжения.

Установленный эффект уноса означает, что для корректного определения влияния напряжения на каталитическую активность образца с покрытием из НЧ золота необходимо сравнивать конверсию СО при подаче напряжения с конверсией СО при $U = 0$ после подачи напряжения. Такое сравнение приведено на рис. 2. Из этого рисунка следует, что при последовательном увеличении подаваемого на покрытие из наночастиц золота положительного или отрицательного напряжения степень конверсии СО вначале растет с увеличением напряжения, а затем плавно снижается. Подобная волнообразная зависимость степени конверсии от напряжения может быть объяснена следующим образом. Известно, что каталитическое окисление СО на наночастицах золота, нанесенных на окисленную поверхность металлов, происходит при взаимодействии молекул СО, адсорбированных на частицах, с поверхностными оксидами или с молекулами О₂, адсорбированными на оксидах [8, 23, 24]. При этом оптимальными для катализа являются достаточно мелкие двухслойные НЧ золота с числом атомов $n \sim 10$ и характерным размером $d \sim 0.3$ нм [25]. В создаваемых нами методом пропитки покрытиях подобные частицы присутствуют на подложке до подачи на нее напряжения [22], и их наличие

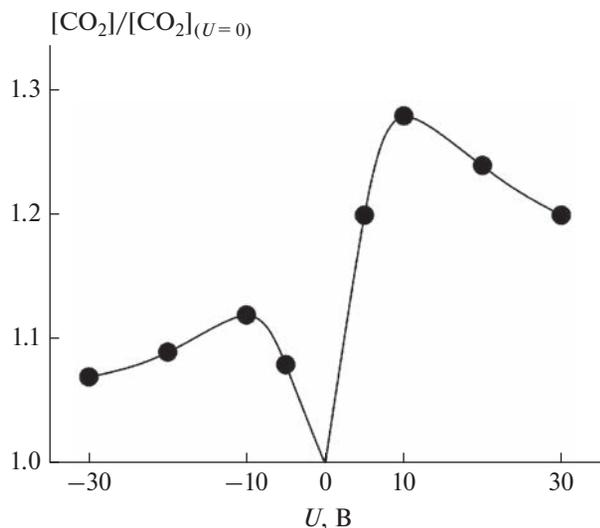


Рис. 2. Увеличение конверсии СО на покрытии из наночастиц золота при последовательном увеличении подаваемого на покрытие положительного или отрицательного напряжения.

обеспечивает увеличение конверсии СО при малых подаваемых напряжениях $U < 10$ В. Однако при больших значениях U мелкие двуслойные частицы уносятся с подложки и на остающихся более крупных частицах с тремя и более слоями золота заряд при подаче напряжения смещается на внешнюю границу частиц, постепенно удаляющуюся от оптимального для реакции второго слоя золота по мере роста напряжения и увеличения размера остающихся на подложке частиц. Именно с этим и связано снижение конверсии СО при $U > 10$ В.

Из рис. 2 следует также, что увеличение степени конверсии при подаче на покрытие положительного напряжения заметно превышает ее увеличение при подаче аналогичного отрицательного напряжения. Так, при подаче $U = +10$ В увеличение степени конверсии оставляет 28%, в то время как при подаче $U = -10$ В приводит к ее

Таблица 1. Теплоты (в ккал/моль) ассоциации Au_3 с СО и O_2 , Au_3CO с О, а также теплоты распада Au_3CO_2 в зависимости от заряда (0, "+" или "-") Au_3 -содержащих реагентов

Реакция	Теплоты ассоциации		
	0	+	-
$\text{Au}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Au}_3\text{CO}$	40.2	34.5	39.4
$\text{Au}_3\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{Au}_3\text{CO}_2$	86.2	94.9	106.0
$\text{Au}_3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Au}_3 + \text{CO}_2$	-5.9	-8.4	-24.9
$\text{Au}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_3\text{O}_2$	27.8	7.5	39.9

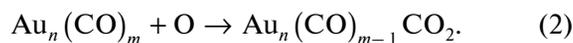
увеличению лишь на 12%, что в 2.3 раза меньше. Подобная большая эффективность применения положительных напряжений для увеличения скорости каталитического окисления СО характерна также для платиновых и палладиевых покрытий [19, 21].

Кроме того, из рис. 2 следует, что в диапазоне U от 0 до +10 В, когда степень конверсии растет с ростом U , коэффициент увеличения скорости составляет 2.8% на 1 В при 430°C. Такой коэффициент превышает аналогичные значения коэффициентов для платины (1.8%/В при 250°C) [19] или палладия (1.4% на 1 В при 330°C) [21]. Это означает, что оптимальные для конверсии мелкие наночастицы золота размером $d \sim 0.3$ нм, остающиеся в покрытии при $0 \leq U \leq 10$ В, более чувствительны к промотирующему действию напряжения, чем наночастицы Pt или Pd.

Отметим, что в контрольных опытах с образцом без золотого покрытия конверсия СО не наблюдалась как при $U = 0$, так и при подаче напряжения на образец.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Каталитическое окисление СО на наночастицах Au_n , находящихся на окисленной металлической поверхности, происходит при взаимодействии молекул СО, адсорбированных на этих НЧ золота, с поверхностными оксидами металлов MeO_x или с молекулами O_2 , адсорбированными на оксидах [8, 23, 24]. При взаимодействии происходит отрыв атома О от MeO_x или адсорбированного O_2 и ассоциация его с СО в СО-комплексах $\text{Au}_n(\text{CO})_m$, что приводит к образованию CO_2 -комплексов $\text{Au}_n(\text{CO})_{m-1}\text{CO}_2$:



Последующий распад CO_2 -комплексов приводит к выделению CO_2 :



Для объяснения обнаруженного в наших экспериментах влияния напряжения на каталитическую активность покрытий из НЧ золота при окислении СО мы провели квантовохимические расчеты теплот ассоциации атома О с простейшим электронейтральным или электрически заряженным СО-комплексом Au_3CO . Заряженные СО-комплексы образуются при взаимодействии СО с заряженными золотыми частицами в покрытии под напряжением. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета OpenMX-3.7 [26, 27] (приближение PBE13, базис $s2p2d1$ для Au и $s2p2$ для С и О). Результаты расчетов представ-

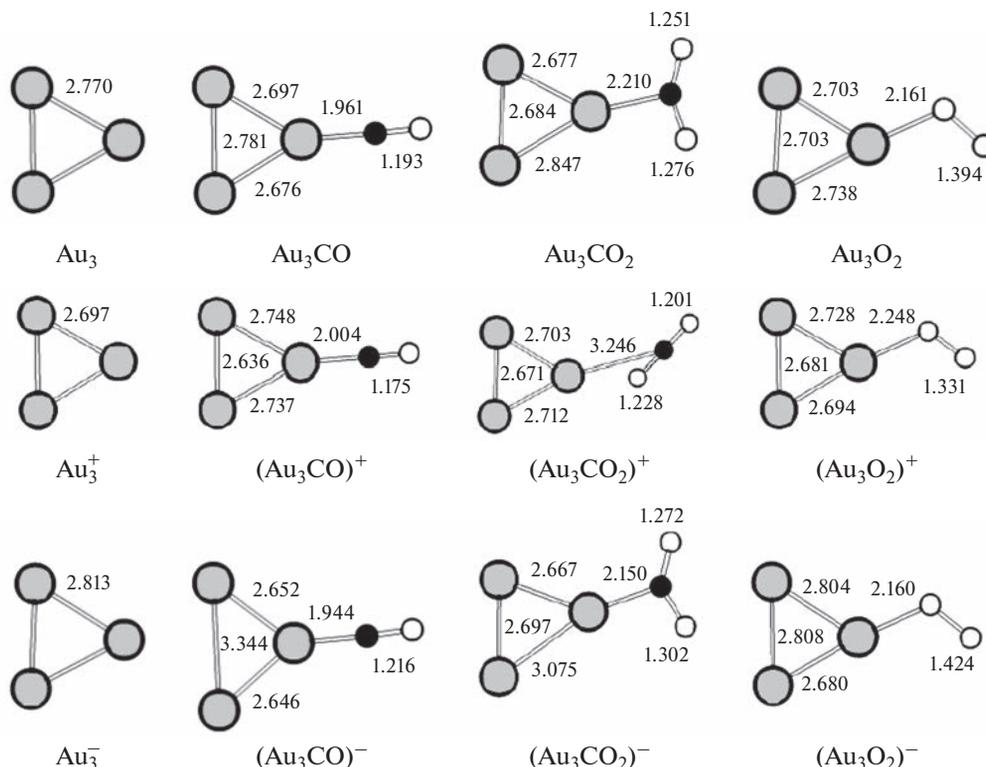


Рис. 3. Структуры электронейтральных, а также положительно и отрицательно заряженных Au_3 -содержащих соединений: серые кружки – Au, черные – C, белые – O. Числа – расстояния в Å.

лены в табл. 1. Там же приведены рассчитанные нами теплоты и некоторых других реакций. Структуры рассчитанных соединений приведены на рис. 3.

Как следует из данных табл. 1, создание на частице Au_3CO как положительного, так и отрицательного заряда приводит к увеличению теплоты ассоциации Au_3CO с атомом O. Из таблицы также следует, что для нейтрального и положительно заряженного тримера Au_3 теплота адсорбции с CO превышает теплоту адсорбции с O_2 , а для отрицательно заряженного тримера Au_3^- , наоборот, теплота адсорбции с O_2 превышает теплоту адсорбции с CO. Кроме того, расчеты указывают на умеренную эндотермику распада как электронейтрального, так и заряженного CO_2 -комплекса Au_3CO_2 .

По результатам расчетов предложен механизм, объясняющий увеличение каталитической активности покрытий из НЧ золота при подаче на них электрического напряжения. Подача напряжения приводит к возникновению заряда как на наночастицах золота в покрытии, так и на адсорбированных CO-комплексах. Появление на CO-комплексах заряда увеличивает скорость их окисления до CO_2 -комплексов за счет увеличения теплоты ассоциации CO-комплексов с атомом кислорода из

O_2 -комплексов или оксидов на поверхности подложки, что продемонстрировано на расчетных примерах ассоциации O с электронейтральным или заряженными CO-комплексами. Увеличение скорости образования CO_2 -комплексов на заряженных НЧ и последующий их распад приводят в итоге к увеличению скорости образования CO_2 на покрытиях из НЧ золота под напряжением.

Большой эффект от подачи положительного напряжения связан с тем, что на положительно заряженных частицах золота теплота адсорбции CO превышает теплоту адсорбции O_2 , а на отрицательно заряженных НЧ теплота адсорбции O_2 превышает теплоту адсорбции CO, что продемонстрировано на расчетных примерах образования положительно или отрицательно заряженных комплексов Au_3CO и Au_3O_2 . При этом на положительно заряженных частицах образуются в основном CO-комплексы, а на отрицательно заряженных – O_2 -комплексы. Это приводит к большему числу CO-комплексов на поверхности положительно заряженных частиц Au, что обеспечивает большую скорость образования CO_2 -комплексов и последующего выделения CO_2 из них при подаче положительного напряжения на покрытия из НЧ золота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определено, что подача на покрытие из НЧ золота как положительного, до $U = +30$ В, так и отрицательного, до $U = -30$ В, напряжения приводит к увеличению скорости каталитического окисления СО при 430°C , атмосферном давлении, начальном составе смеси $1.8\% \text{ СО} + 10.2\text{O}_2 + \text{Ag}$ и начальном размере частиц в покрытии $0.2-3$ нм, однако эффект от подачи положительного напряжения превышает эффект от подачи аналогичного отрицательного напряжения.

Установлено, что при последовательном увеличении подаваемого на покрытие положительного или отрицательного напряжения скорость окисления СО вначале растет с ростом напряжения, увеличиваясь на 28% при $U = +10$ В и на 12% при $U = -10$ В, а затем плавно снижается до 20% при $U = +30$ В и 7% при $U = -30$ В. Предложено объяснение такой волнообразной зависимости конверсии СО от напряжения, связывающее уменьшение промотирующего эффекта напряжения при $U > 10$ В с уносом из покрытия при $U > 10$ В малых заряженных НЧ золота размером ~ 0.3 нм, оптимальным для окисления СО.

Выполнены квантовохимические расчеты теплот адсорбции СО и O_2 на простейшем электронейтральном или электрически заряженном кластере золота Au_3 , а также теплот реакций $\text{Au}_3\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{Au}_3\text{CO}_2$ и $\text{Au}_3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Au}_3 + \text{CO}_2$ при различных зарядах Au_3 -содержащих комплексов. Расчетами установлено, что, во-первых для электронейтрального и положительно заряженного тримера Au_3 теплота адсорбции СО превышает теплоту адсорбции O_2 , а для отрицательно заряженного тримера Au_3 теплота адсорбции O_2 превышает теплоту адсорбции СО; во-вторых, создание на частице Au_3CO как положительного, так и отрицательного заряда приводит к увеличению теплоты его ассоциации с атомом О; и, в-третьих, распад как электронейтрального, так и заряженного комплекса Au_3CO_2 происходит с умеренной эндотермией.

По результатам расчетов предложен механизм, объясняющий увеличение каталитической активности покрытий из НЧ золота при подаче на них электрического напряжения. Подача напряжения приводит к возникновению заряда как на наночастицах золота в покрытии, так и на адсорбированных СО-комплексах. Появление на СО-комплексах заряда увеличивает скорость их окисления до CO_2 -комплексов за счет увеличения теплоты ассоциации с атомом О из O_2 -комплексов или оксидов на поверхности подложки. Увеличение скорости образования CO_2 -комплексов на заря-

женных частицах приводит и к увеличению скорости образования CO_2 вследствие распада комплексов.

Большой эффект от подачи положительного напряжения связан с тем, что на положительно заряженных частицах Au теплота адсорбции СО превышает теплоту адсорбции O_2 , а на отрицательно заряженных теплота адсорбции O_2 превышает теплоту адсорбции СО. Это приводит к появлению большего числа СО-комплексов на поверхности положительно заряженных золотых частиц и, соответственно, большей скорости образования CO_2 при подаче положительного напряжения на покрытия из НЧ золота.

Квантовохимические расчеты выполнялись с использованием суперкомпьютерных ресурсов МСЦ РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН по теме 1.1 (регистрационный номер 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Csere Csaba // Car and Driver. 1988. V. 33. № 7. P. 63.
2. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. // Catal. Today. 1999. V. 50. № 2. P. 285.
3. Brandt E., Wang Y., Grizzle J. // IEEE Trans. Control Syst. Technol. 2000. V. 8. № 5. P. 767.
4. Алексахин А.В., Кириченко А.С. // Экономика в промышленности. 2013. № 4. С. 3.
5. Guzman J., Gates B.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 2. P. 2672.
6. Ануфриенко В.Ф., Мороз Б.Л., Ларина Т.В. и др. // ДАН. 2007. Т. 413. № 4. С. 493.
7. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova L.N. et al. // Appl. Catal., B. 2015. V. 168. P. 303.
8. Takei T., Akira T., Nakamura J. et al. // Adv. Catal. 2012. V. 55. P. 1.
9. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
10. Roldan Cuenya B. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 12. P. 3127.
11. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 539.
12. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
13. Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 396.
14. Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L. et al. // Appl. Catal., A. 2010. V. 385. № 1-2. P. 136.
15. Roldan Cuenya B., Behafarid F. // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. № 2. P. 135.
16. Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф. и др. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330.
17. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3.

18. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 29.
19. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 84.
20. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10.
21. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 3.
22. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 3.
23. Schubert M., Hakenberg S., Veen A. et al. // J. Catal. 2001. V. 122. P. 9523.
24. Sankar M., He Q., Engel K. et al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 8. P. 3890.
25. Herzog A., Kiely C., Carley A., Landon P., Hutchings G. // Science. 2008. V. 321. P. 1331.
26. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
27. Ozaki T., Kino H. // Ibid. 2004. V. 69. P. 195113.

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1,1-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)-3-НИТРО-3-АЗАБУТАНА

© 2023 г. В. В. Захаров^{1*}, И. Н. Зюзин¹, Б. Л. Корсунский^{1,2}, Т. С. Ларикова¹, Н. В. Чуканов^{1**}¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 21.01.2022;

после доработки 05.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Термическое разложение 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана изучено в изотермических и неизотермических условиях. Теплоты его плавления и термического разложения равны соответственно -29.1 кДж/моль (7.0 ккал/моль) и 387 кДж/моль (92.5 ккал/моль). Проанализирован состав газообразных продуктов термического разложения. Реакция протекает автокаталитически. Реакционным центром в молекуле изученного вещества является диазеноксидная группа. Предложен механизм процесса. Лимитирующая стадия реакции включает пятичленное циклическое переходное состояние.

Ключевые слова: термическое разложение, диазеноксиды, нитрамина, механизм.

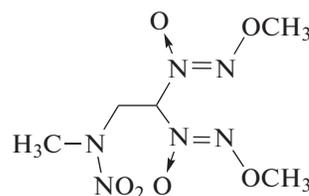
DOI: 10.31857/S0207401X23010132, EDN: HRBOUD

ВВЕДЕНИЕ

Алкокси-NNO-азоксисоединения (N-алкил-N'-алкоксидазен-N-оксиды) представляют собой относительно новый и интересный класс энергоёмких соединений [1–3]. Известны также вещества, в молекулах которых вместе с алкокси-NNO-азокси-группами содержатся другие энергоёмкие функциональные группы [4–9].

В ряде работ исследовалось термическое разложение алкокси-NNO-азоксисоединений, что позволило сделать выводы об их термической устойчивости [10–16]. Оказалось, что в зависимости от структуры этих веществ реакция может протекать по-разному: как по радикальному механизму, так и по молекулярному – через образование циклического переходного состояния.

Настоящая работа посвящена изучению термического разложения 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана (или 4,4-бис(2-метокси-1-оксидоазазенил)-2-нитро-2-азабутана) (**I**), вещества, в молекуле которого совмещены два типа энергоёмких групп – две геминальные диазеноксидные группы и одна нитраминная:



I

Интересно отметить, что эти два типа группы изомерны. Как показали термохимические измерения [17], диазеноксидная группа более энергоёмка, чем нитраминная, хотя связь N–NO₂ менее прочная, чем любая связь в диазеноксидной группе. Соединение **I** перспективно при использовании его в качестве возможного компонента твердых ракетных топлив [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **I** синтезировали по известной методике [19] и очищали путем двукратной перекристаллизации из этанола с горячим фильтрованием. Образец сушили на воздухе на горячей платформе (100°C) в течение суток. Температура плавления ($T_{\text{пл}}$) соединения **I** равна 103.6 – 104.0°C [18] (литературные данные по $T_{\text{пл}}$: 98°C [20] и 103.1 – 104.0°C [19]).

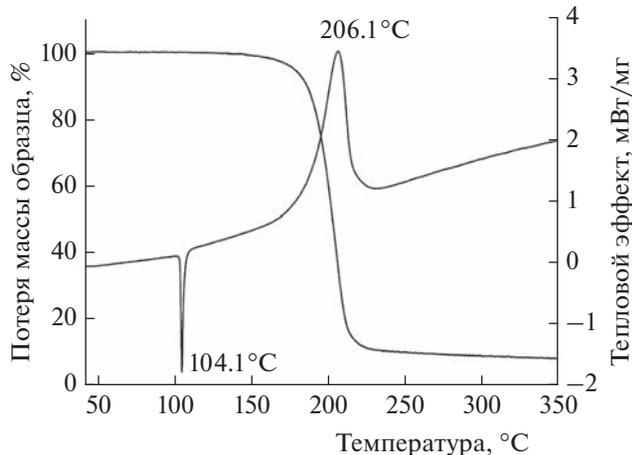


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГ для соединения I при скорости нагрева 2 град/мин.

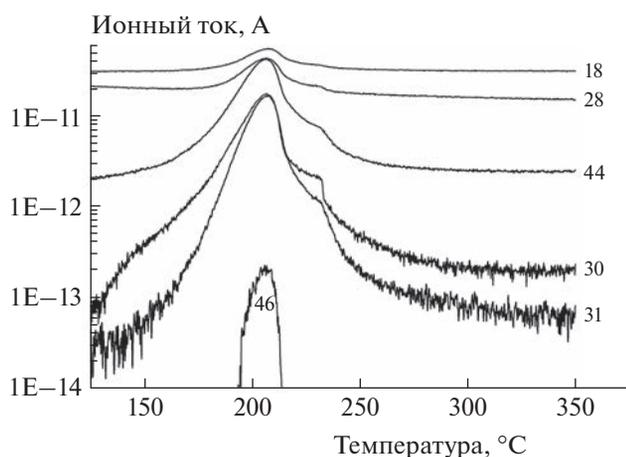


Рис. 2. Кинетические кривые образования газообразных продуктов при термическом разложении соединения I, полученные по масс-спектрометрическим измерениям при скорости нагрева 2 град/мин; числа при кривых – значения m/z .

Термическое разложение соединения I в неизотермическом режиме изучалось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449F5 компании Netzsch (Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos Netzsch (Германия), в диапазоне температур 30–350 °С при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, скорости нагрева 2 °С/мин и массе навески 2.8 мг. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термического разложения соединения I проводили на встроенном в прибор STA 449F5 масс-спектрометре в режиме регистрации предварительно выделенных ионов при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

Кинетику термического разложения в изотермическом режиме исследовали по потере массы с помощью автоматических термовесов АТВ-14М [21]. Исследуемое вещество помещали в стеклянный стаканчик (навеска образца была близка к 10 мг).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты, полученные методом термического анализа. Кривая ДСК содержит два пика – эндотермический и экзотермический. Первый из них соответствует плавлению, теплота этого процесса равна -29.1 кДж/моль (-7.0 ккал/моль). Экзотермический пик на кривой ДСК и соответствующая потеря массы отвечают процессу термического разложения. При нагревании до 350 °С потеря массы составила ~90%, а соответствующий тепловой эффект найден равным 387 кДж/моль (92.5 ккал/моль).

На рис. 2 приведены результаты масс-спектрометрических измерений, проводившихся синхронно с ТГ и ДСК. Было установлено, что в качестве газообразных продуктов реакции образуются N_2O , H_2O , NO_2 , NO , N_2 и CH_3OH . Стоит отметить, что из-за низкого разрешения масс-спектра заключение о соотношении N_2O , NO и N_2 не стопроцентное, поскольку образование сигналов с $m/z = 28, 30$ и 44 можно отнести также к CO , CH_2O и CO_2 соответственно. Более того, какая-то доля этих газов должна неизбежно образовываться при окислении метанола двуокисью азота.

Опыты, проведенные в изотермическом режиме, показали, что реакция протекает с ярко выраженным самоускорением (кривая 1 на рис. 3). Подобные зависимости характерны для автокаталитических реакций. Для проверки этого предположения был проведен опыт по термическому разложению соединения I в присутствии конденсированного остатка, образующегося в результате реакции разложения; для этого после завершения процесса в реакционный сосуд вводили свежее вещество в таком же количестве, как и в предыдущем опыте, и вновь проводили разложение. Как видно (кривая 2 на рис. 3), реакция действительно сильно ускоряется под действием продукта разложения. Тем самым можно считать надежно доказанным, что изученная реакция протекает автокаталитически, причем автокатализ обусловлен действием конденсированных продуктов.

Если предположить, что как первичная некаталитическая стадия реакции, так и следующая за ней автокаталитическая стадия имеют первые кинетические порядки по исходному веществу и по автокатализатору, то кинетика разложения может быть описана следующим уравнением:

$$dh/dt = k_1(1 - \eta) + k_2\eta(1 - \eta). \quad (1)$$

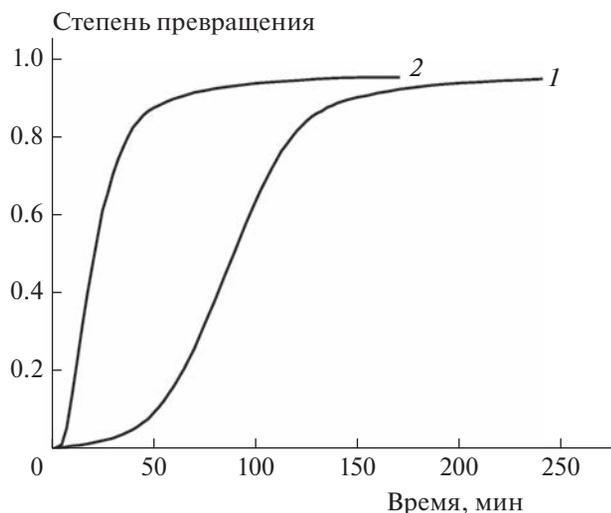


Рис. 3. Кинетические кривые термического разложения соединения **I** при температуре 179.5°C: 1 – в отсутствие добавок, 2 – в присутствии добавки конденсированного продукта термического разложения.

Здесь η – степень превращения, k_1 и k_2 – соответственно константы скорости некаталитической и каталитической реакций. Уравнение (1) можно записать в виде выражения для $w_{уд}$ – удельной скорости реакции:

$$w_{уд} \equiv \frac{d\eta/dt}{1-\eta} = k_1 + k_2\eta. \quad (2)$$

На рис. 4 в качестве примера приведена одна из зависимостей в координатах $w_{уд}$ – η . Из нее видно, что изученная реакция вплоть до высоких степеней превращения описывается уравнением автокаталитической реакции (1) и (2).

Расчеты показали, что константы скорости k_1 значительно меньше (как правило, на ~2 порядка) констант скорости k_2 . Поэтому их не удается определить с приемлемой точностью.

В табл. 1 приведены величины k_2 при различных температурах. Соответствующие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя найдены равными соответственно (41.7 ± 2.7) ккал/моль (174.5 кДж/моль) и $10^{17.0 \pm 1.4} \text{ с}^{-1}$.

Трактовка механизма термического разложения соединения **I** осложнена тем, что молекула этого вещества содержит два типа реакционно-способных функциональных групп – два диазеноксидные и нитраминную. Для выяснения того, какая из этих групп лимитирует процесс термического разложения, целесообразно сопоставить приведенные выше данные с результатами исследования термического разложения диазеноксидов, молекулы которых не содержат нитраминной группы и для которых ранее был предложен механизм распада [13–16]. Такое сопоставление

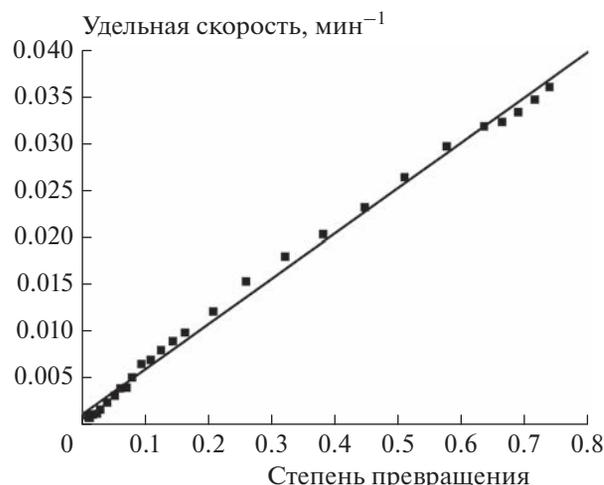


Рис. 4. Зависимость удельной скорости термического разложения соединения **I** при температуре 179.5°C от степени превращения.

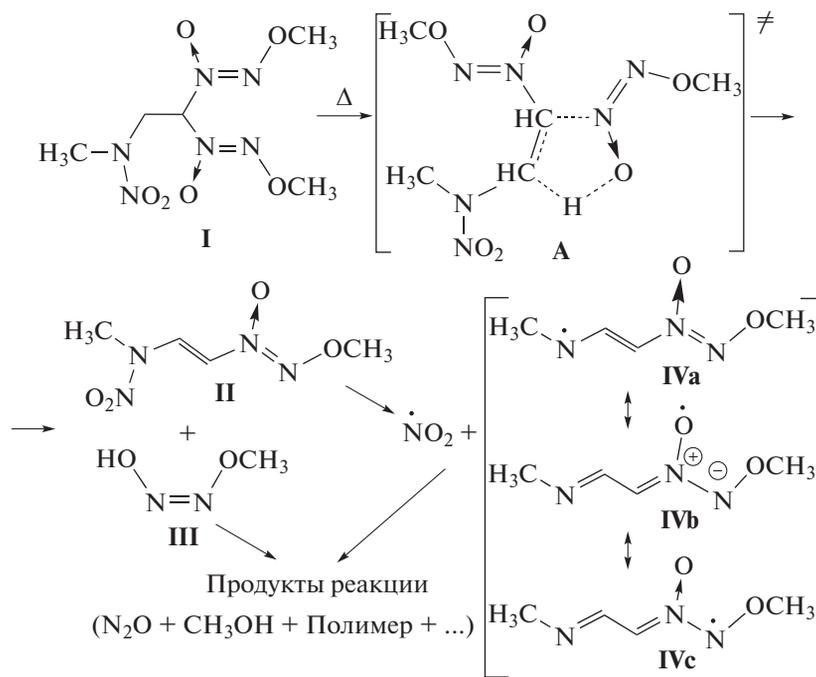
показало, что на ранних стадиях соединение **I** распадается ничуть не быстрее диазеноксидов, не содержащих нитраминной группы (да и вообще нитрогрупп).

В качестве примера на рис. 5 приведены кинетические кривые термического разложения соединения **I** и 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола, молекула которого вообще не содержит нитрогрупп.

Из рисунка видно, что на начальных этапах соединение **I** разлагается даже несколько медленнее 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола. Это позволяет заключить, что реакционным центром в молекуле соединения **I** при термическом разложении является 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильная группа. Сказанное, а также состав образующихся продуктов и высказанные ранее соображения [13–16] о механизме термического разложения диазеноксидов позволяют предложить, что реакция протекает по следующей схеме:

Таблица 1. Значения констант скорости k_2 при различных температурах

Температура, °C	$k_2, \text{ с}^{-1}$
150	$2.7 \cdot 10^{-5}$
160	$8.7 \cdot 10^{-5}$
170	$3.2 \cdot 10^{-4}$
179.5	$5.5 \cdot 10^{-4}$
190	$2.3 \cdot 10^{-3}$



Согласно этой схеме, реакция протекает через пятичленное циклическое переходное состояние **A** и сопровождается образованием двух промежуточных продуктов – неопределенного нитрамина **II** и *цис*-мометилгипонитрита **III**. Промежуточный продукт **III** может далее распадаться на N_2O и метанол (опять-таки через пятичленное переходное состояние). Диоксид азота, также являющийся одним из газообразных продуктов разложения, по-видимому, образуется в результате гомолитического разрыва связи $N-NO_2$ в промежуточном продук-

те **II**. Такое направление реакции облегчается стабилизацией радикала **IV** за счет распределения неспаренного электрона по всей π -системе. Это распределение частично представлено набором валентных схем **IVa–IVc**, из которого наибольший вклад, по-видимому, вносит валентная схема **IVb**, включающая типичный N-оксидный радикал.

Данные, приведенные на рис. 3, однозначно свидетельствуют о том, что в изученной реакции имеет место автокатализ конденсированными продуктами разложения. Именно этим объясняется то, что соединение **I** на начальных этапах разлагается медленнее 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола, но в дальнейшем по скорости значительно обгоняет его. Полученный результат представляется удивительным, поскольку известно, что для термического разложения как диазеноксидов, так и нитраминов автокатализ не характерен. Действительно, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что термическое разложение диазеноксидов, не содержащих других реакционноспособных групп, протекает без самоускорения [22]. Нитрамины, как правило, распадаются со слабым самоускорением, обусловленным протеканием параллельно-последовательных реакций [23]. Единственным надежно установленным исключением является тетрил, при разложении которого реализуется автокатализ, имеющий кислотную природу [24].

Ввиду сложной (по-видимому, полимерной) структуры конденсированного продукта трактовать природу автокатализа при термическом разложении соединения **I** затруднительно. В то же

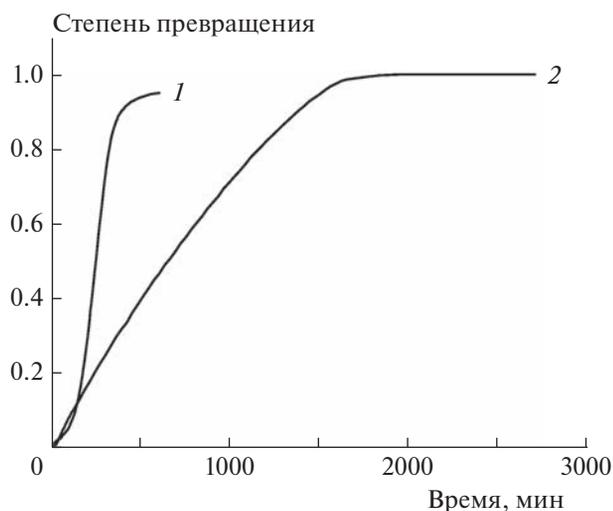


Рис. 5. Кинетические кривые термического разложения соединения **I** (1) и 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола (2) при температуре 170°C.

время целесообразно отметить, что сходное, хотя и менее интенсивное поведение наблюдалось при синтезе метокси-NNO-азоксиэтена препаративным пиролизом 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)этана [25, 26].

Работа выполнена по теме госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9) и по теме госзадания ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова 0082-2019-0006 (регистрационный номер АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 831.
2. Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Трофимова Р.Ф., Логинова М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 8. С. 1486.
3. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Шилов Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 619.
4. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Федоров Б.С., Шилов Г.В., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 726.
5. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 2108.
6. Zuzin I.N., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. // J. Heterocyclic Chem. 2012. Т. 7. № 3. С. 561; <https://doi.org/10.1002/jhet.811>
7. Зюзин И.Н. // Журн. орган. химии. 2015. Т. 49. № 4. С. 536.
8. Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6/7. С. 702.
9. Зюзин И.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1949.
10. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 9. С. 1473.
11. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 19.
12. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 6. С. 947.
13. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н., Неделько В.В., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3.
14. Корсунский Б.Л., Захаров В.В., Ларикова Т.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070081>
15. Захаров В.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Зюзин И.Н., Чуканов Н.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090126>
16. Захаров В.В., Зюзин И.Н., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Чуканов Н.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 7; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2212010X>
17. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В., Рубцов Ю.И., Лемперт Д.Б. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
18. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А.И. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 4. С. 104; <https://doi.org/10.15372/FGV20200410>
19. Зюзин И.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1949.
20. Марченко Г.А., Мухаметзянов А.С., Целинский И.В., Ермошкин А.С. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 7. С. 1429
21. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Зеленов Н.А. // Измерит. техника. 1981. № 4. С. 23.
22. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1506.
23. Дубовицкий Ф.И., Корсунский Б.Л. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 10. С. 1828.
24. Дубовицкий Ф.И., Манелис Г.Б., Смирнов Л.П. // ЖФХ. 1961. Т. 35. № 3. С. 521.
25. Зюзин И.Н. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 10. С. 1677.
26. Грачев В.П., Зюзин И.Н., Курмаз С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 12. С. 2312.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2023 г. Г. В. Симбирцева^{1*}, С. Д. Бабенко¹, Д. П. Кирюхин², А. А. Арбузов²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: sgvural@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021;

после доработки 09.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Исследованы электрофизические свойства порошков углеродных гибридных наноразмерных композитов в зависимости от содержания в них одностенных углеродных нанотрубок и термовосстановленного оксида графита. Изучено влияние бикомпонентного состава гибридного материала и приведены результаты измерений удельной низкочастотной электропроводимости на частоте 1 кГц, комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости на частоте 9.8 ГГц для вышеуказанных порошков. Обнаружено влияние γ -облучения на измеренные характеристики порошков. Исследования направлены на поиск наполнителей для современных эффективных композиционных радиопоглощающих материалов.

Ключевые слова: гибридные углеродные наноразмерные композиты, оксид графита, термовосстановленный оксид графита, электрофизические свойства, комплексная диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.31857/S0207401X23010119, EDN: HQYMIW

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств гибридных наноразмерных структур необходимо для создания современных композиционных материалов, представляющих интерес для различных областей науки и техники [1–3]. Отмечается, например, что объединение графена и углеродных нанотрубок (УНТ) обладает большим потенциалом для создания указанных материалов [4]. Это обусловлено тем, что УНТ способны связывать между собой отдельные графеновые слои, и образующаяся 3D-сеть значительно улучшает механические, тепловые, электрофизические свойства и снижает порог перколяции материалов на их основе. Синергия компонентов бинарных углеродных гибридных материалов состава “углеродные нанотрубки–графеноподобный материал” (УНТ–ГПМ) позволяет создавать новые углеродные 3D-материалы [5–13].

Механические и электрофизические свойства композитов с углеродными наноразмерными наполнителями могут быть востребованы в эре 5G в качестве облегченных радиопоглощающих материалов (РПМ). Сообщалось о значительных изменениях в диэлектрических и радиопоглощающих свойствах различных композитных материа-

лов после введения в них углерод-графеновых гибридных наполнителей различного состава; помимо этого, повышалась термостабильность, устойчивость материалов к термоокислительному разложению и понижался порог перколяции [5, 14–16].

Взаимовыгодное влияние ГПМ, таких как оксид графита (ОГ), термовосстановленного оксида графита (ТВОГ) и УНТ было отмечено различными исследователями, а именно сочетание протяженных одномерных УНТ, действующих как разделители между двумерными листами ГПМ (2D-ГПМ), позволяет конструировать электропроводящие 3D-структуры, обладающие синергическим эффектом по сравнению с отдельно использованными УНТ и ГПМ/ОГ [4, 5, 7–10]. Такая гибридная структура предотвращает сжатие графеновых листов и агломерацию УНТ [8–10, 17]. Известно, что листы ОГ могут быть легко диспергированы в водном растворе и это позволяет ему быть популярным прекурсором для изготовления углеродных гибридных материалов на его основе [5, 8–11, 14, 16, 18]. Дополнительное окисление одностенных УНТ (ОУНТ) приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп, снижающих тенденцию к агрегации ОУНТ в воде, и

образующих водородные связи между УНТ и оксидом графита [3, 10, 19], что также может дать возможность УНТ адсорбироваться на базисных плоскостях листов ОГ при сушке [20]. Такой подход улучшает соединение между ОУНТ и оксидом графита перед совместным восстановлением, а устранение агрегации УНТ позволяет увеличить удельную поверхность получаемых гибридных бинарных систем ОУНТ/ГПМ.

Настоящая работа посвящена исследованию электрофизических свойств новых потенциальных наполнителей бинарного состава на основе термовосстановленного оксида графита, функционализированного с помощью одностенных УНТ (ОУНТ), для композиционных РПМ. Измеренные характеристики таких наполнителей могут определять электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графита получали модифицированным методом Хаммерса и Оффемана путем окисления природного графита марки ГК-1 перманганатом калия в смеси концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 [21]. Образцы ТВОГ и ТВОГ-900 (900 °С – температура отжига образца), являющиеся продуктами восстановления ОГ, представляют собой пластины, содержащие от 1 до 5 графеновых слоев площадью 100–200 мкм², были получены по методике, изложенной в работе [15]. Исходными компонентами для приготовления гибридных материалов бинарного состава были ОГ и ОУНТ марки Tuball™ (диаметр – 1.6 ± 0.4 нм, длина – более 5 мкм, удельная поверхность – более 300 м²/г) производства “OCSiAl” (Россия) [5, 22] и окисленные ОУНТ. Для получения окисленных ОУНТ (о-ОУНТ) 1 г исходных ОУНТ добавляли в смесь 210 мл дистиллированной воды и 140 мл HNO_3 и обрабатывали ультразвуком при температуре 343 К в течение 3 ч. Полученную смесь фильтровали с последующим многократным промыванием дистиллированной водой и сушили при температуре 368 К. Для получения исследуемых образцов гибридных углеродных композитов (I, II, III, IV) были созданы прекурсоры – водные смеси на основе ОГ бинарного состава двух типов – с окисленными ОУНТ и с исходными ОУНТ, которые имели следующий состав:

- I – о-ОУНТ 10 мас.% + ОГ,
- II – о-ОУНТ 20 мас.% + ОГ,
- III – ОУНТ 10 мас.% + ОГ,
- IV – ОУНТ 20 мас.% + ОГ.

Далее указанные прекурсоры сушили при 368 К и подвергали последующей термообработке при 1173 К в течение 3 ч. Полученные образцы бинарных гибридных материалов состава ТВОГ + ОУНТ являлись продуктами термического вос-

становления оксида графита в присутствии ОУНТ [5].

Для измерения электрофизических характеристик порошков углеродных наноразмерных материалов (УНМ) (бинарных гибридов, ТВОГ и ТВОГ-900) в низкочастотном и высокочастотном диапазонах были использованы апробированные нами ранее экспериментальные методы. Измерения низкочастотной удельной электропроводности $\sigma_{нч}$ порошков проводили с помощью прибора “Измеритель иммитанса Е7-20” на частоте 1 кГц, при значении которой влияние скин-эффекта можно было не учитывать (см. методику, описанную ранее в работе [15]). Образцы подвергались давлению вплоть до 5 МПа. Комплексная диэлектрическая проницаемость (КДП) порошков измерялась неинвазивным резонаторным методом на частоте 9.8 ГГц [23–28]. Образцы помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2–2.5 мм. Для каждого образца проводилось несколько измерений (4–8 раз) при комнатной температуре и полученные значения диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрических потерь (ϵ'') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) усреднялись. Точность измерений составляла 10 и 20% для ϵ' и ϵ'' соответственно. Исследуемые порошки облучались на универсальной научной установке “Гамма-100” ИПХФ РАН в алюминиевых контейнерах при мощности дозы излучения 390 рад/с, доза γ -облучения всех образцов составляла 14 Мрад.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате водной обработки УНТ и оксида графита с последующей сушкой, и совместного термовосстановления бинарной смеси при температуре 1173 К, как отмечено выше, образуется трехмерная (3D) структура – порошок состава “термовосстановленный оксид графита ТВОГ + ОУНТ” [5, 10, 29] (рис. 1).

На всех полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа изображениях гибридных образцов ТВОГ + ОУНТ с различным содержанием ОУНТ (рис. 1) отчетливо видна слоистая структура образцов со встроенными ОУНТ. Углеродные нанотрубки расположены на поверхности графеновых пластин, образуя структуру типа “сэндвич”. При этом предварительное окисление ОУНТ приводит к более равномерному их распределению по поверхности ТВОГ, тогда как исходные ОУНТ в основном собираются в пучки значительно большего диаметра (рис. 1). Рыхлая, не плотная гибридная структура образца ТВОГ + ОУНТ является следствием термообработки прекурсоров при температуре 1173 К и обеспечивает высокую удельную поверхность материала (для образцов I и II значения удельной

поверхности $S_{уд}$, измеренной по методу БЭТ, составили 570 и 1040 м²/г соответственно).

Электрическая проводимость самого наноразмерного наполнителя играет решающую роль для получения электропроводящих полимерных композитов. Измерение удельного электрического сопротивления является надежным методом получения электрофизических характеристик порошковых материалов. Расчет значений удельной низкочастотной электропроводности проводился по формуле $\sigma_{нч} = h/RS$, где R – электрическое сопротивление, Ом; S – площадь электрода, м²; h – высота образца, м. Малая масса облученных образцов не позволила провести аналогичные измерения.

На рис. 2 приведены результаты измерений низкочастотной электропроводности $\sigma_{нч}$ необлученных образцов при нагрузке $P = 4.5$ МПа для двух групп образцов: 1–3 – образцы, в прекурсорах которых были ОУНТ, 4–6 – образцы, в прекурсорах которых были о-ОУНТ. Видно, что значения $\sigma_{нч}$ сильно зависят от состава бинарных гибридных образцов. Введение ОУНТ в различной концентрации изменило все значения низкочастотной проводимости $\sigma_{нч}$, что продемонстрировало их способность связывать между собой графеновые слои. Независимо от типа ОУНТ в прекурсорах, проводимость образцов увеличивается при возрастании содержания ОУНТ. При этом проводимость гибридов с одним окисленным компонентом в прекурсор (ОГ) больше проводимости с двумя окисленными компонентами в прекурсор (ОГ и о-ОУНТ).

Превышение значений $\sigma_{нч}$ образцов, содержащих в прекурсор 20% неокисленных либо окисленных ОУНТ (IV и II) по сравнению с образцами, содержащими в прекурсор 10% ОУНТ (III и I), можно объяснить с тем, что увеличение содержания ОУНТ в прекурсор приводит к возрастанию удельной поверхности образцов. В частности, для образцов I и II двукратное превышение удельной поверхности образца II по сравнению с образцом I привело к росту значения $\sigma_{нч}$ (II) по сравнению с $\sigma_{нч}$ (I) в 4.5 раза (рис. 2). Мы полагаем, что с возрастанием концентрации ОУНТ и, как следствие, удельной поверхности образцов происходит рост числа контактов между частицами с образованием проводящих цепочек, что ведет к увеличению низкочастотной проводимости.

В результате термообработки образцов I–IV при температуре 1173 К происходит совместное восстановление оксида графита в присутствии неокисленных (образцы III и IV) либо предварительно окисленных ОУНТ (образцы II и I) [5, 10]. Образцы II и I, в отличие от III и IV, в составе прекурсоров имеют два окисленных компонента. Большие значения низкочастотной удельной

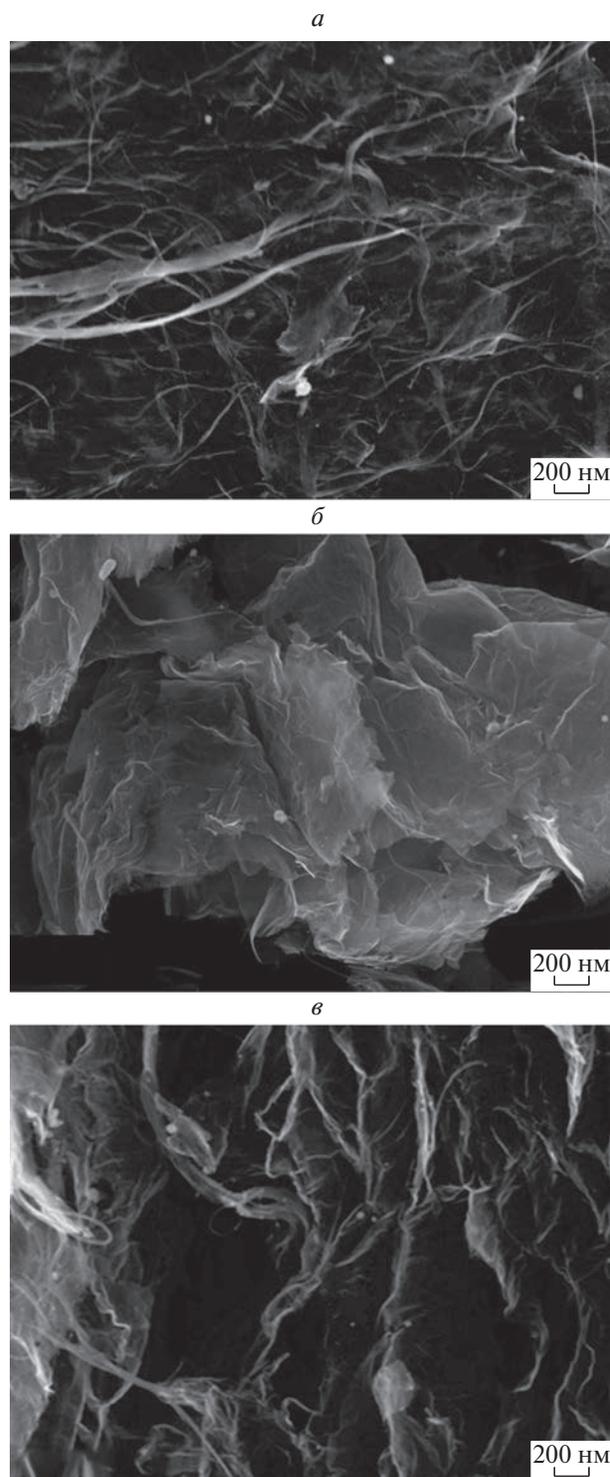


Рис. 1. Полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа изображения образцов II (а), III (б) и IV (е) при разрешении 200 нм.

электропроводимости образцов IV и III, содержащих в прекурсор неокисленные ОУНТ, по сравнению с образцами II и I, содержащими в прекурсор о-ОУНТ, можно объяснить тем, что при тер-

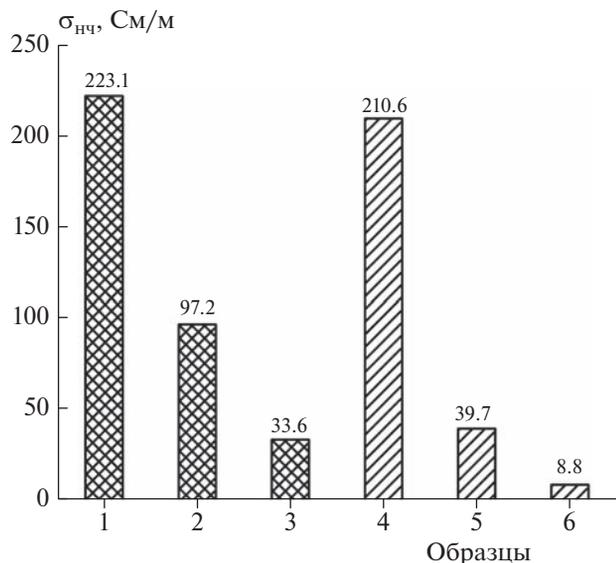


Рис. 2. Значения низкочастотной проводимости образцов углеродных наноразмерных материалов при давлении $P = 4.5$ МПа: 1 – ОУНТ, 2 – IV, 3 – III, 4 – о-ОУНТ, 5 – II, 6 – I.

мообработке происходит неполное восстановление окисленных компонентов гибридных образцов. В результате неполного восстановления ОГ и о-ОУНТ в образцах II и I может остаться больше кислородсодержащих групп, чем в образцах III и IV. Гибридные образцы III и IV, у которых в прекурсорке имеется одна окисленная компонента, в результате термовосстановления могут содержать меньше кислородсодержащих групп и это приводит к превышению значения их проводимости $\sigma_{нч}$ над соответствующими значениями $\sigma_{нч}$ для образцов I и II, содержащих в прекурсорке два окисленных компонента. Наибольшее значение низкочастотной электропроводности среди гибридных образцов зафиксировано у образца IV, морфологи-

чески отличающегося от остальных образцов (рис. 1б).

Полагаем, что более высокое содержание ОУНТ, наличие их пучков, связывающих графеновые листы в этом образце и увеличивающих площадь их контакта, позволяет проявиться собственной проводимости ОУНТ в этом образце в большей степени, чем в остальных образцах. Для более детального объяснения полученных результатов необходимо также учитывать разную степень окисления компонентов прекурсоров и их восстановления в результате термообработки, различие размеров частиц полученных образцов и их разное долевое распределение по размерам, степень их расслоения в результате температурной обработки, и, как следствие, разной удельной поверхности, что сказывается на проводимости.

Диэлектрические свойства потенциального наполнителя – комплексная диэлектрическая проницаемость (КДП) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) – в зависимости от его структуры фактически определяют перспективность его применения для радиопоглощающих и экранирующих материалов. Бесконтактный резонаторный метод определения электрофизических характеристик пористых материалов в СВЧ-диапазоне позволил проследить изменение значений КДП и $\text{tg}\delta$ в зависимости от состава бинарных гибридных композитов на частоте 9.8 ГГц. Величина высокочастотной проводимости порошков определялась по формуле $\sigma_{свч} = \epsilon_0 \omega \epsilon''$, где ω – частота (табл. 1).

Введение в прекурсоры о-ОУНТ и ОУНТ привело к росту значений ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$ и σ у гибридных образцов по сравнению с аналогичными характеристиками ТВОГ и ТВОГ-900, что может свидетельствовать о сильном влиянии ОУНТ. Значения КДП и $\sigma_{свч}$ образцов I и II, в прекурсорке которых были о-ОУНТ, значительно превышают аналогичные значения для образца III, при этом наличие 10 мас.% о-ОУНТ в прекурсорке у образца

Таблица 1. Значения электрофизических характеристик изученных образцов УНМ

Образец	Необлученный образец				Облученный образец			
	ϵ'	ϵ''	$\text{tg}\delta$	$\sigma_{свч}$, См/м	ϵ'	ϵ''	$\text{tg}\delta$	$\sigma_{свч}$, См/м
ОГ	1.98	0.16	0.08	0.09	2.03	0.23	0.11	0.12
ТВОГ	1.29	0.03	0.03	0.02	–	–	–	–
ТВОГ-900	1.63	0.32	0.18	0.17	–	–	–	–
I	6.03	1.23	0.20	0.74	5.30	0.78	0.15	0.41
II	4.76	0.67	0.14	0.35	5.38	0.63	0.12	0.33
III	3.13	0.32	0.10	0.17	–	–	–	–
IV	4.93	0.84	0.17	0.44	–	–	–	–
ОУНТ	7.16	2.46	0.34	1.30	–	–	–	–
о-ОУНТ	9.14	2.03	0.22	1.07	7.36	0.75	0.10	0.39

И привело к максимальным значениям КДП и $\sigma_{\text{свч}}$ среди гибридных композитов. В данном случае резонаторный метод в отличие от низкочастотных измерений, по-видимому, более чувствителен к морфологии образца. Анализ литературных данных [3, 8, 10, 19, 20] позволяет предположить наличие более сильных связей между ОГ и о-ОУНТ по сравнению со связями между ОГ и ОУНТ в прекурсорах образцов, и, соответственно, в гибридных композитах, полученных на их основе после прогрева при температуре 1173 К.

Ранее нами было обнаружено, что после γ -облучения порошка термически восстановленного оксида графита, предварительно насыщенного уксусной кислотой, наблюдалось заметное увеличение интенсивности сигнала ЭПР [30]. В настоящей работе такой эффект не обнаружен, γ -облучение образцов практически не повлияло на значения электрофизических параметров для образцов ОГ и II, и привело к уменьшению значений всех параметров для образцов I и о-ОУНТ. Этот факт требует дополнительных исследований и осмысления.

Полученные экспериментальные данные позволили проследить за ходом зависимостей высокочастотной ($f = 9.8$ ГГц) и низкочастотной ($f = 1$ кГц) проводимости исследованных УНМ при изменении их состава (рис. 3). Соотношение значений $\sigma_{\text{нч}}$ и $\sigma_{\text{свч}}$ для образцов ТВОГ, III, ТВОГ-900, IV и ОУНТ (рис. 3) выявило их симбатный ход, и то, какой из двух компонентов гибридных образцов (графеновый материал или ОУНТ) играет доминирующую роль в проводящих свойствах. Для образца III, содержащего в прекурсор 10 мас.% ОУНТ, главную роль в проводящих свойствах играет графеновая компонента гибридных композитов, так как его значения $\sigma_{\text{нч}}$ и $\sigma_{\text{свч}}$ меньше аналогичных значений для ТВОГ-900. Для образца IV, содержащего в прекурсор 20 мас.% ОУНТ и морфологически отличающегося от остальных образцов (рис. 1б), превалирует влияние одностенных углеродных наноразмерных трубок. Его значения $\sigma_{\text{нч}}$ в 8.6 и 1.7 раза превышают аналогичные значения для ТВОГ и ТВОГ-900, а для $\sigma_{\text{свч}}$ в 22 и 2.6 раз соответственно.

Наличие в прекурсор 10% ОУНТ (III) и 20% о-ОУНТ (II) увеличило высокочастотную электропроводность после термообработки, а добавка 20% ОУНТ (IV) увеличивает значения обоих типов проводимости по сравнению с ТВОГ-900. Это можно объяснить тем, что введенные ОУНТ, участвуя в формировании проводящей сети, способны связывать между собой графеновые слои, что отразилось на увеличении измеренных параметров (табл. 1). Также можем отметить, что более доступные низкочастотные измерения с учетом соотношения значений $\sigma_{\text{нч}}$ и $\sigma_{\text{свч}}$ (рис. 3) позволяют упростить отбор потенциальных эффективных уг-

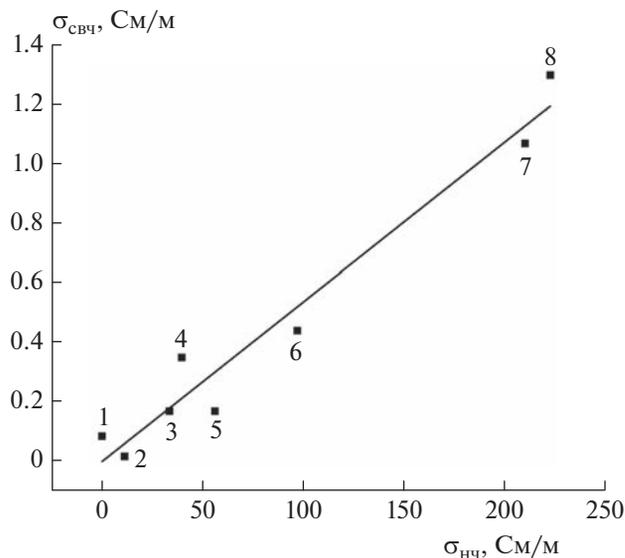


Рис. 3. Влияние состава исследуемых образцов на отношение низкочастотной ($\sigma_{\text{нч}}$) и высокочастотной ($\sigma_{\text{свч}}$) проводимостей: 1 – ОГ, 2 – ТВОГ, 3 – III, 4 – II, 5 – ТВОГ-900, 6 – IV, 7 – о-ОУНТ, 8 – ОУНТ.

леродных наноразмерных наполнителей для радиопоглощающих композиционных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрофизические свойства (низкочастотные и высокочастотные измерения) порошков углеродных гибридных наноматериалов бикомпонентного состава ТВОГ + ОУНТ, рассматриваемых в качестве модельных наполнителей для радиопоглощающих материалов. Показано, что восстановление оксида графита при температуре 1173 К в присутствии одностенных углеродных нанотрубок изменяет значения электрофизических параметров в зависимости от состава углеродного композита. Введенные ОУНТ, участвуя в формировании проводящей сети, способны связывать между собой графеновые слои, что отражается на увеличении проводимости после термообработки. Увеличение содержания ОУНТ в прекурсор с 10 до 20 мас.% приводит к росту значений низкочастотной электропроводности $\sigma_{\text{нч}}$ в 2.9 и 4.5 раза для образцов с ОУНТ и о-ОУНТ соответственно. При этом значения $\sigma_{\text{нч}}$ для образцов III и IV, в прекурсорах которых были ОУНТ, в разы превосходят аналогичные значения для образцов I и II, в прекурсорах которых были о-ОУНТ. Восстановление оксида графита при температуре 1173 К в присутствии 20 мас.% ОУНТ увеличило значения $\sigma_{\text{нч}}$ почти в 1.7 раз по сравнению с оксидом графита, термовосстановленным и отожженным при 1173 К без участия

ОУНТ (ТВОГ-900), и в 8.6 раз по сравнению с термовосстановленным оксидом графита (ТВОГ).

Наибольшие значения комплексной диэлектрической проницаемости и высокочастотной проводимости $\sigma_{\text{свч}}$ среди бинарных композитов обнаружены у образца I (прекурсор которого включал 10 мас.% о-ОУНТ) и составляют: 6.03 для ϵ' , 1.23 для ϵ'' , 0.20 для $\text{tg}\delta$ соответственно и 0.74 См/м для $\sigma_{\text{свч}}$. Сравнение высокочастотных данных выявило максимальное увеличение всех электрофизических параметров для этого образца по сравнению с ТВОГ и ТВОГ-900. Увеличение значений ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$ и $\sigma_{\text{свч}}$ составило 4.7, 41, 6.7 и 37 раз по сравнению с ТВОГ и в среднем в 4 раза по сравнению с ТВОГ-900. Для образцов III и IV выявлено симбатное увеличение обоих типов проводимости ($\sigma_{\text{нч}}$ и $\sigma_{\text{свч}}$) при увеличении содержания ОУНТ в прекурсор. Полученное соотношение между значениями высокочастотной и низкочастотной проводимости позволило определить доминирующую роль компонентов бинарных углеродных композитов в их проводящих свойствах.

Проведенное исследование показало, что функционализация оксида графита одностенными углеродными нанотрубками с последующей термообработкой улучшает электрофизические характеристики изученных материалов как потенциальных наполнителей для радиопоглощающих материалов. Считаем, что полученные данные об углеродных гибридных 3D-материалах полезны при подборе эффективных наноразмерных наполнителей для радиопоглощающих материалов.

Экспериментальные данные, используемые в работе, были получены в рамках программы фундаментальных научных исследований государственной академии наук (регистрационный номер № 122040500074-1). Работа выполнена с использованием УНУ “Гамма-100” при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (регистрационный номер № АААА-А19-119041090087-4). Работа по получению и характеристики УНМ выполнена в рамках государственного задания (регистрационный номер № АААА-А19-119061890019-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 74; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120094>
2. Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 75; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2001015X>
3. Арбузов А.А., Володин А.А., Тарасов Б.П. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 5. С. 760; <https://doi.org/10.31857/S0044453720050039>
4. Zhu Y., Li L., Zhang C. et al. // Nat. Commun. 2012. V. 3. Article 1225; <https://doi.org/10.1038/ncomms2234>
5. Палазник О.М., Недорезова П.М., Польщиков С.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2019. Сер. Б. Т. 61. № 2. С. 144; <https://doi.org/10.1134/S2308113919020086>
6. Zhang X., Zhao Z., Xu J. et al. // Carbon. 2021. V. 177. P. 216; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.085>
7. Chen J., Liu B., Yan L. // Results Phys. 2019. V. 14. 102363; <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102363>
8. Liu Z., Qian Z., Song J. et al. // Carbon. 2019. V. 149. P. 181; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.037>
9. Feng J., Dong L., Li X. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 302. P. 65; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.008>
10. Li J., Tang J., Yuan J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 693. P. 60; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.052>
11. Тарасов Б.П., Арбузов А., Можжухин С.А. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 4. С. 867; <https://doi.org/10.26902/JSC20180411>
12. Laurila T., Sainio S., Caro M.A. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 499; <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.012>
13. Romano M.S., Li N., Antiohos D. et al. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 45. P. 6602; <https://doi.org/10.1002/adma.201301754>
14. Abdalla I., Elhassan A., Yu J. et al. // Carbon. 2020. V. 157. P. 703; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.004>
15. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120146>
16. Zhou E., Xi J., Guo Y. et al. // Carbon. 2018. V. 133. P. 316; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.023>
17. You B., Wang L., Yao L. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 44. P. 5016; <https://doi.org/10.1039/c3cc41949e>
18. Yuan Z., Xiao X., Li J. et al. // Adv. Sci. 2018. V. 5. № 2. Article 1700626; <https://doi.org/10.1002/advs.201700626>
19. Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 11; <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>
20. Lin X., Liu X., Jia J. // Compos. Sci. Technol. 2014. V. 100. P. 166; <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.06.012>
21. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1962.
22. Pliin E.S., Bezrodny A.E., Predtechenskiy M.R. // Tech-Connect Briefs 2016. V. 1. Ch. 2 (Adv. Mater.). P. 65.
23. Бранд А.А. Исследование диэлектриков на сверх-высоких частотах. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963.
24. Shepherd C., Hadzifefzovic E., Shkal F. et al. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 7917; <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02013>

25. *Cuenca J.A., Thomas E., Mandal S. et al.* // Carbon. 2015. V. 81. P. 174;
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.046>
26. *Slocombe D., Porch A., Bustarret E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 24. Article 244102;
<https://doi.org/10.1063/1.4809823>
27. *Hotta M., Hayashi M., Lanagan M.T. et al.* // ISIJ Intern. 2011. V. 51. № 11. P. 1766.
28. *Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д., Кирюхин Д.П.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 32.
29. *Song M., Xu P., Song Y. et al.* // AIP Adv. 2015. V. 5. № 9. Article 097130;
<https://doi.org/10.1063/1.4930966>
30. *Пивень Н.П., Симбирцева Г.В., Арбузов А.А. и др.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 498;
<https://doi.org/10.1134/S0023119319060123>

ЭФФЕКТ СВЕРХМАЛЫХ ДОЗ АНТИОКСИДАНТА РЕСВЕРАТРОЛА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕПЛОВОГО СТРЕСС-ФАКТОРА НА СТРУКТУРУ МЕМБРАН МИТОХОНДРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРОРОСТКОВ ГОРОХА *Pisum sativum* L.

© 2023 г. Н. Ю. Герасимов^{1*}, О. В. Неврова¹, И. В. Жигачева¹,
И. П. Генерозова², А. Н. Голощапов¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: n.yu.gerasimov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2021;

после доработки 17.04.2022;

принята в печать 20.04.2022

Изучено действие растительного антиоксиданта ресвератрола на структуру мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха *Pisum sativum* L., подвергнутых воздействию теплового стресс-фактора. В качестве структурных характеристик мембран использовали температурную зависимость микровязкости. Микровязкость определяли методом электронного парамагнитного резонанса спиновых зондов. Тепловой шок приводил к уменьшению кристалличности мембран митохондрий. Показано, что сверхмалые дозы ресвератрола возвращают структуру липидного бислоя митохондрий после воздействия теплового шока до состояния, свойственного нативным растениям.

Ключевые слова: структура мембран, микровязкость мембран, антиоксидант, ресвератрол, сверхмалые дозы, тепловой шок, стресс-фактор, абиотический стресс, митохондрии, проростки гороха, пероксидное окисление липидов.

DOI: 10.31857/S0207401X23010041, EDN: MOUZSB

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, растения в природе подвергаются воздействиям многих биотических и абиотических факторов. Тепловой шок (ТШ) является одним из наиболее распространенных абиотических стрессовых факторов. Высокая температура может не только задерживать рост всего растения, листьев, корней, но и прорастания семян, а также скорость роста проростков. В ответ на действие любого стресс-фактора резко возрастают синтез и активность белков теплового шока (БТШ) [1]. Последние (БТШ) в клетке, подвергнутой стрессу, интенсивно связываются с белками, препятствуя их денатурации, и поддерживают поврежденные белки в состоянии, способном к последующему восстановлению [2–4], а также участвуют в процессах транспортировки белковых молекул через мембраны митохондрий и ядерную оболочку [5]. Изменение структуры мембранных белков часто приводит к изменению структуры липидного бислоя [6, 7]. Таким образом, тепловой шок, как и любой другой стресс-фактор, может влиять на структуру мембран митохондрий как напрямую, так и через воздействие БТШ.

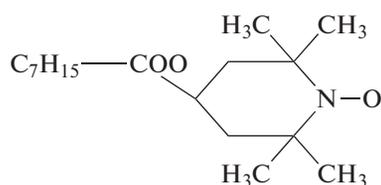
Природный антиоксидант ресвератрол синтезируется в качестве защиты от биотических факторов, таких как паразитическое действие бактерий и грибов, а также от абиотических факторов, таких как окислительный стресс [8]. Ресвератрол как полифенольное соединение может оказывать непосредственное влияние на структуру и функцию митохондрий [9]. Растительные полифенолы взаимодействуют с белками, такими как сигнальные киназы, факторы транскрипции и ионные каналы [6], и регулируют окислительно-восстановительные процессы, аналогичные митохондриальным. На уровень пероксидного окисления липидов (ПОЛ) значительно влияют стресс-факторы, в результате чего могут изменяться структурные характеристики мембран, одной из которых является микровязкость [10, 11]. Действие антиоксидантов также приводит к изменению микровязкости мембран через систему регуляции пероксидного окисления липидов [12–14].

Таким образом, целью нашей работы было исследование влияния ресвератрола на структурные характеристики мембран митохондрий, выделен-

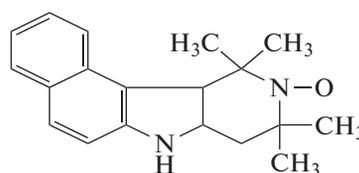
ных из проростков гороха, подвергнутого тепловому шоку.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Работу проводили на митохондриях пятидневных этиолированных проростков гороха *Pisum sativum* L. сорта Флора 2. Семена гороха перед проращиванием промывали мыльной водой (хозяйственное мыло) и 0.01%-ным раствором KMnO_4 , а затем тщательно промывали дистиллированной водой в течение 2 мин. Проростки на 2 ч помещали в термостат при температуре 47°C на влажной фильтровальной бумаге. Для поддержания влажности в термостате находились две чашки Петри с водой. Спустя 2 ч выделяли митохондрии из проростков гороха методом дифференциального центрифугирования в калий-фосфатном буфере, описанным



Зонд I



Зонд II

В работе [16] показано, что зонд I преимущественно локализуется в поверхностном слое липидных компонент мембраны, а зонд II – в липидах, прилегающих к белкам, что позволяет по поведению зондов I и II в липидном бислое судить о липид-белковых взаимодействиях в мембранах. Для удобства изложения мы в последующем будем называть зонд I “липидным”, а зонд II – “белковым”.

Из полученных спектров ЭПР рассчитывали время корреляции вращательной подвижности (τ_c), характеризующее микровязкость компонентов мембраны, по формуле $\tau_c = 6.65 \cdot 10^{-10} \Delta H_+ \times [(I_+/I_-)^{0.5} - 1]$, приведенной в работе [17]. Регистрацию спектров ЭПР проводили в диапазоне температур 285–305 K ($10\text{--}32^\circ\text{C}$) на радиоспектрометре ER 200D-SRC фирмы “Bruker”.

Известное соотношение Стокса–Энштейна (см., например, [18]) связывает параметр τ_c и вязкость среды, окружающей зонд $\tau_c = \eta V/kT$, где V – объем радикала (его можно считать прямо пропорциональным молекулярному весу), η – динамическая вязкость среды, k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. Динамическая вязкость η связана с температурой следующим эмпирическим соотношением: $\eta = A'e^{b/T}$ [19], откуда следует $\ln \tau_c = A'' + b/T + \ln(1/T)$, где A' , A'' , b – константы. Исследуемый нами температурный

в работе [15]. Для приготовления образца митохондрии разбавляли в среде выделения таким образом, чтобы содержание белка в конечном растворе составляло 2 мг белка на 1 мл суспензии митохондрий. Ресвератрол готовили последовательным разбавлением в среде выделения так, чтобы концентрации в образцах с митохондриями при конечном разбавлении составляли $5 \cdot 10^{-6}$ М и $5 \cdot 10^{-14}$ М.

Микровязкость липидного бислоя мембран определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых зондов. В качестве зондов использовали стабильные нитро-сильные радикалы 2,2,6,6-тетраметил-4-каприлоилоксилпиперидин-1-оксил (зонд I) и 5,6-бензо-2,2,6,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидро- γ -карболин-3-оксил (зонд II):

интервал (от 285 до 305 K) достаточно узок, и на его протяжении $\ln(1/T)$ меняется очень незначительно по сравнению со слагаемым b/T , поэтому можно считать $\ln \tau_c = a + b/T$.

Исходя из этой точки зрения, график зависимости $\ln \tau_c$ от $1/T$ для таких структур должен представлять собой ломаную, точки излома которой являются точками структурных переходов [20]. Наклон этих прямых позволяет определить энергию активации перехода $E_a = bR$ [21], где b – угловой коэффициент наклона соответствующего прямого участка, а R – универсальная газовая постоянная. Энергия активации соответствует энергии перестройки одного моля липидов мембран [21].

Статистическая обработка данных осуществлялась методами параметрической статистики с использованием пакетов компьютерных программ Microsoft® Office Excel и Origin® 6.1 при статистической надежности 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе было изучено изменение структуры мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха *Pisum sativum* L., после воздействия на них теплового шока по сравнению с нативными растениями (контроль). Термоиндуцированные структурные переходы в приобластных областях

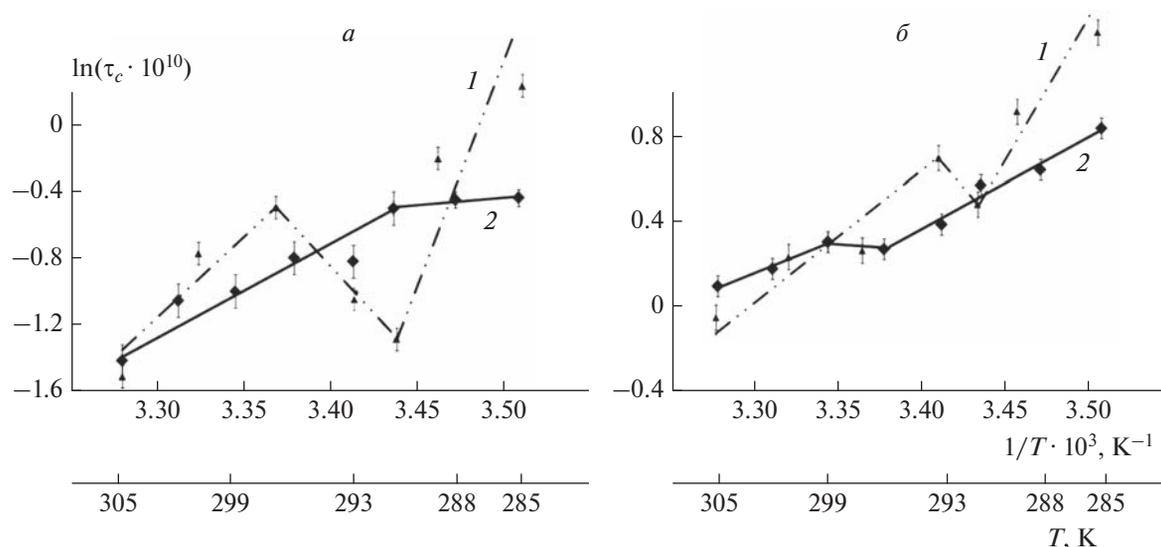


Рис. 1. Температурная зависимость микровязкости мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха *Pisum sativum* L., в аррениусовских координатах ($\ln \tau_c$ от $1/T$, для удобства указана еще и T): 1 – для контрольной группы, 2 – после воздействия теплового шока; а – “липидный” зонд, б – “белковый” зонд.

мембран митохондрий (рис. 1б) наблюдались при температурах от 23 до 26 °С (296–299 К), тогда как в контрольной группе – при температурах от 18 до 20 °С (291–293 К). При температурах свыше 26 °С (>299 К) зависимость $\ln \tau_c$ от $1/T$ для прибелковых областей после воздействия теплового шока лежала выше и имела меньший угол наклона, чем для нативных растений (рис. 1б). То есть с ростом температуры наблюдалась тенденция к увеличению микровязкости после воздействия ТШ по сравнению с нативными растениями.

Графики зависимостей времен вращательной корреляции от температуры для липидной и прибелковой фаз мембран митохондрий после воздействия ТШ в областях температур, меньших 299 К, лежат ниже, чем для нативных растений (рис. 1). Поэтому можно предположить, что в данном диапазоне температур ТШ приводит к увеличению текучести как прибелковой, так и липидной фазы мембран. При этом структурный переход в липидной фазе сдвигается в область более низких температур (рис. 1а): 12–18 °С (285–291 К), относительно контроля. Данную структурную перестройку связывают с переходом липидного бислоя из кристаллического в жидкокристаллическое состояние [22, 23]. Сдвиг структурной перестройки в область более низких температур на фоне повышенной текучести указывает на увеличение “жидкости” мембран (уменьшение кристалличности). Вследствие уменьшения кристалличности липидного бислоя растет подвижность липидных молекул [22] и падает способность мембраны сохранять определенную упорядоченность, структурность.

Это, в свою очередь, может приводить к нарушению функций мембранных белков и ферментов, что неблагоприятно скажется на функционировании митохондрий в целом. Температура фазового перехода и текучесть мембран существенно зависят как от длины углеводородных цепей, наличия и положения двойных связей [23, 24], так и от плотности упаковки липидов в бислой. Тепловой шок может приводить к увеличению размеров митохондрий, а также к уменьшению индекса ненасыщенности жирных кислот из-за увеличения уровня пероксидного окисления липидов [25]. В нашем случае вследствие увеличения размеров митохондрий увеличивалась площадь поверхности мембран, что приводило, по-видимому, к уменьшению плотности упаковки липидов и, следовательно, к увеличению текучести липидного бислоя (рис. 1), несмотря на уменьшение соотношения ненасыщенных к насыщенным жирным кислотам [25]. Затем вырабатываемые при тепловом шоке БТШ изменяли структуру мембранных белков, что, вероятно, приводило к консолидации липидов вокруг белков и ферментов за счет миграции липидов из липидной фазы. В результате этого увеличивалась микровязкость прибелковых областей мембран по сравнению с нативными растениями при температурах свыше 299 К. Вероятно, благодаря таким структурным перестройкам мембраны возможно нормальное функционирование митохондрий при высоких температурах.

Тепловой шок приводит к увеличению уровня пероксидного окисления липидов в мембране [25–27], поэтому было интересным исследовать действие антиоксиданта ресвератрола на структуру мембран митохондрий после воздействия теп-

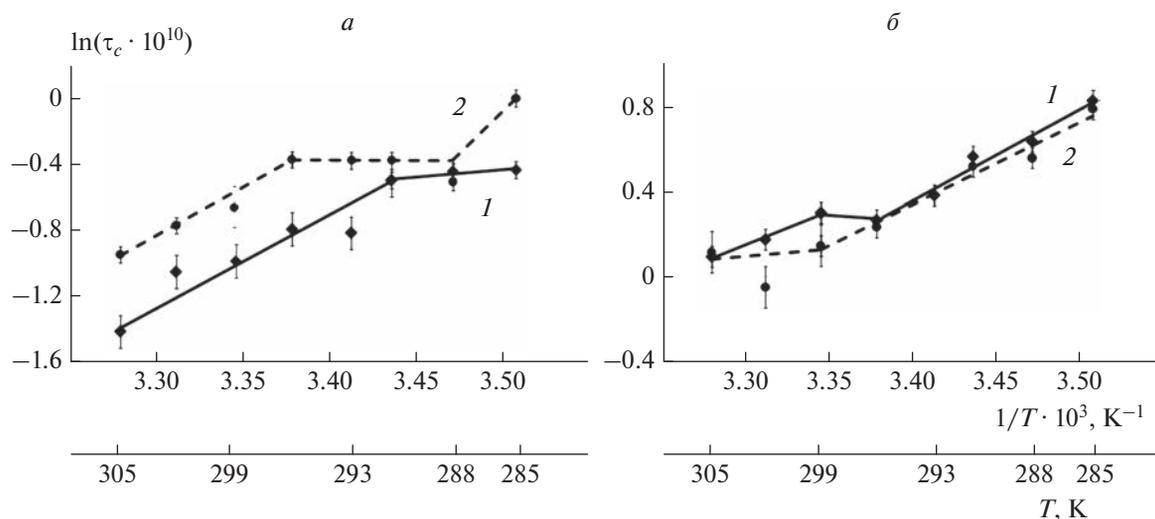


Рис. 2. Температурная зависимость микровязкости мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха *Pisum sativum* L., подвергнутого тепловому шоку, в аррениусовских координатах ($\ln \tau_c$ от $1/T$, для удобства указана еще и T): 1 – без ресвератрола, 2 – в присутствии ресвератрола в концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ М; а – “липидный” зонд, б – “белковый” зонд.

лового шока *in vitro*. Показано, что введение ресвератрола в дозе $5 \cdot 10^{-6}$ М приводило к сдвигу термоиндуцированных структурных переходов в липидной и прибелковой фазе мембран в область более высоких температур относительно мембран митохондрий после воздействия ТШ (рис. 2). При этом структурные перестройки в липидных областях (15–23°C) возвращались к состоянию, свойственному нативным растениям (табл. 1).

Стоит отметить, что энергии активации структурных состояний при высоких температурах

(>296 К) в липидной фазе и при низких температурах (<296 К) в прибелковой фазе мембран оставались такими же, как и при ТШ (табл. 1). Кроме того, ресвератрол увеличивал микровязкость мембран после воздействия ТШ в липидной фазе (рис. 2а). По-видимому, тепловой шок приводил к окислительному стрессу, из-за чего жирнокислотные хвосты липидов мембран митохондрий окислялись. В результате окисления образовывались более короткие липиды, альдегиды и диеновые конъюгаты, которые, оставаясь в мембране, не да-

Таблица 1. Термоиндуцированные структурные переходы в мембранах митохондрий проростков гороха *Pisum sativum* L. и энергии активации (E_a) соответствующих структурных состояний

T, K	$E_a \pm \Delta E_a$, кДж/моль							
	К	ТШ	ТШ + ФД	ТШ + СМД	К	ТШ	ТШ + ФД	ТШ + СМД
	липидные области				прибелковые области			
285	170 ± 50		90 ± 30	70 ± 30	90 ± 20	36 ± 5	32 ± 2	100 ± 30
288								
291		47 ± 5						
293								
296	60 ± 10		49 ± 5	140 ± 30	40 ± 7	27 ± 7		25 ± 5
299								
302								
305								

Примечание: К – контроль (нативные растения), ТШ – после воздействия теплового шока, ТШ + ФД – после воздействия теплового шока и ресвератрола в физиологической дозе $5 \cdot 10^{-6}$ М, ТШ + СМД – после воздействия теплового шока и ресвератрола в сверхмалой дозе $5 \cdot 10^{-14}$ М. Серые зоны соответствуют структурным перестройкам. Белые зоны – мембрана находится в определенном структурном состоянии с соответствующими E_a .

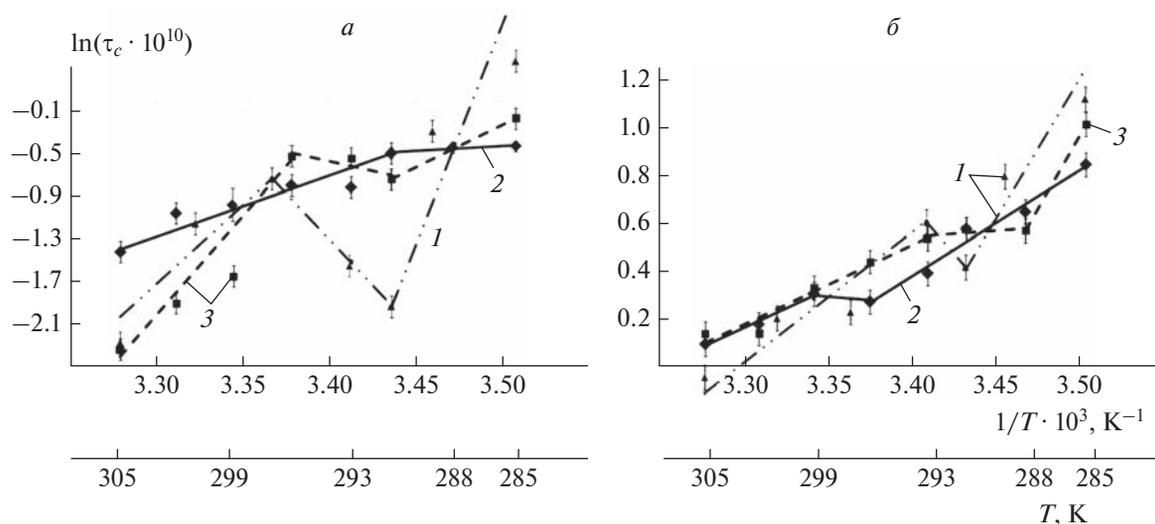


Рис. 3. Температурная зависимость микровязкости мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха *Pisum sativum* L., подвергнутого тепловому шоку, в аррениусовских координатах ($\ln \tau_c$ от $1/T$, для удобства указана еще и T): 1 – для нативных растений (контроль), 2 – без ресвератрола, 3 – в присутствии ресвератрола в концентрации $5 \cdot 10^{-14}$ М; а – “липидный” зонд, б – “белковый” зонд.

вали липидам образовывать связанные структуры. Вследствие этого увеличивалась текучесть мембран. Ресвератрол, будучи антиоксидантом, значительно уменьшал скорость окисления липидов, не давая тем самым липидам распадаться на короткие фрагменты. Это приводило к увеличению структурированности мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха, подвергнутого ТШ, вместе с тем – и к увеличению микровязкости липидной фазы. Введение физиологической дозы ресвератрола практически не изменяло микровязкость прибрежковых областей мембран митохондрий после воздействия ТШ (рис. 2б) и лишь немного (на 2–4°C) смещало структурный переход в область более высоких температур: 26–32°C (299–305 К). Это означает, что кристалличность прибрежковых областей мембран повышается. Такое смещение может оказаться полезным для функционирования митохондрий в условиях длительного воздействия высоких температур (свыше 32 °С).

Особый интерес представляло изучение действия биологически активных веществ в сверхмалых дозах (СМД). Эффект СМД в изменении микровязкости мембран может носить бимодальный и гетерогенный характер [28]. Бимодальность проявляется в том, что при уменьшении дозы, от физиологической ($>10^{-8}$ М) до очень низкой (10^{-8} – 10^{-11} М), эффект от препарата исчезает, сменяясь так называемой “мертвой зоной”, где он отсутствует, и вновь усиливается при концентрациях ниже $\sim 10^{-12}$ М (СМД-эффект) [23]. Этот СМД-эффект часто носит гетерогенный характер, т.е. отличается от действия биологически активных веществ в фи-

зиологических доз [28]. Поэтому было также исследовано действие ресвератрола в концентрации $5 \cdot 10^{-14}$ М на структурные характеристики мембран митохондрий проростков гороха, подвергнутых тепловому шоку (рис. 3). Введение *in vitro* ресвератрола в сверхмалой дозе в митохондрии после воздействия ТШ приводило к сдвигу термоиндуцированных структурных переходов как в липидной, так и прибрежковой фазе мембран до состояния нативных растений. При этом характер зависимости времен вращательной корреляции “липидного” и “белкового” зондов от температуры при введении антиоксиданта в сверхмалой дозе в митохондрии после ТШ был схожим с соответствующими зависимостями для контрольных групп (рис. 3). Следовательно, ресвератрол в сверхмалой дозе восстанавливал структуру мембран митохондрий, выделенных из проростков гороха, подвергнутого ТШ, до нормального состояния, свойственного нативным растениям. Таким образом, ресвератрол в концентрации $5 \cdot 10^{-14}$ М способен защищать растения от теплового шока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тепловой шок приводил к уменьшению кристалличности мембран митохондрий проростков гороха, о чем свидетельствует сдвиг термоиндуцированных структурных перестроек на фоне повышенной текучести мембран. Ресвератрол в сверхмалых дозах способен возвращать структурное состояние мембран митохондрий проростков гороха, подвергнутого тепловому шоку, к состоянию, свойственному нативным растениям. По-

этому мы предполагаем, что ресвератрол в сверхмалых дозах может защищать проростки гороха от теплового шока. В физиологических концентрациях исследуемый антиоксидант приводил к сдвигу термоиндуцированных структурных перестроек в мембранах митохондрий проростков гороха после воздействия теплового шока в сторону более высоких температур, что, вероятно, может оказаться полезным для нормальной работы митохондрий при длительном воздействии высоких температур (свыше 32°C).

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1201253310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feder M.E., Parsell D.A., Lindquist S.L.* The stress response and stress proteins. *Cell Biology of Trauma*. Boca Raton: CRC Press, 1995. P. 177; <https://doi.org/10.1201/9781003067801>
2. *Li Z., Srivastava P.K.* // *EMBO J.* 1993. V. 12. № 8. P. 3143; <https://doi.org/10.1002/j.1460-2075.1993.tb05983.x>
3. *Miyata Y., Yahara I.* // *J. Biol. Chem.* 1992. V. 267. № 10. P. 7042; [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)50533-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)50533-6)
4. *Муранов К.О., Полянский Н.Б., Клейменов С.Ю. и др.* // *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 12. С. 33; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120148>
5. *Horst M., Opplige W., Rospert S. et al.* // *EMBO J.* 1997. V. 16. P. 1842; <https://doi.org/10.1093/emboj/16.8.1842>
6. *Геннис Р.* Биомембраны: Молекулярная структура и функции. М.: Мир, 1997.
7. *Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Повх А.Ю. и др.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 9. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090089>
8. *Жигачева И.В., Бинюков В.И., Русина И.Ф. и др.* // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 7. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070122>
9. *Okada S., Brennicke A.* // *Mol. Genet. Genomics*. 2006. V. 276. № 1. P. 71; <https://doi.org/10.1007/s00438-006-0119-7>
10. *Laczko-Dobos H., Szalontai B.* // *Biochemistry*. 2009. V. 48 № 42. P. 10120; <https://doi.org/10.1021/bi9011034>
11. *Никоноров А.А. мл., Никоноров А.А.* // *Вестн. Ур. Мед. АН*. 2011. Т. 1. № 2. С. 54.
12. *Аристархова С.А., Архипова Г.В., Бурлакова Е.Б. и др.* // *Докл. АН СССР*. 1976. Т. 228. С. 215.
13. *Бурлакова Е.Б., Храпова Н.Г.* // *Успехи химии*. 1985. Т. 54. № 9. С. 540; <https://doi.org/10.1070/RC1985v054n09ABEN003121>
14. *Бурлакова Е.Б.* Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты. Т. 2. М.: Химия, 2005. С. 10.
15. *Прохорова М.И.* Методы биохимических исследований. Л.: ЛГУ, 1982.
16. *Бинюков В.И., Борунова С.Ф., Гольдфельд М.Г. и др.* // *Биохимия*. 1971. Т. 36. № 6. С. 1149.
17. *Вассерман А.М., Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Нейман И.Б.* // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 1968. Т. 10. С. 1930.
18. *Кузнецов А.Н.* Метод спинного зонда. М.: Наука, 1976.
19. *Кухлинг Х.* Справочник по физике. М.: Мир, 1983.
20. *Шарпман Д.* // *Quart. Rev. Biophys.* 1975. V. 8. № 2. P. 185; <https://doi.org/10.1017/S0033583500001797>
21. *Shinitzky M., Inbar M.* // *Biochim. Biophys. Acta*. 1976. V. 433. № 1. P. 133; [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(76\)90183-8](https://doi.org/10.1016/0005-2736(76)90183-8)
22. *Комов В.П.* Биохимия: учебник для вузов. М.: Юрайт, 2021.
23. *Гендель Л.Я., Гольдфельд М.Г., Кольтовер В.К. и др.* // *Биофизика*. 1968. Т. 13. № 6. С. 1114.
24. *Панасенко О.О., Ким М.В., Гусев Н.Б.* // *Успехи биол. химии*. 2003. Т. 43. С. 59.
25. *Жигачева И.В., Бинюков В.И., Генерозова И.П. и др.* // *Физиология растений*. 2022. Т. 69. № 1. С. 1; <https://doi.org/10.31857/S0015330322010225>
26. *Веселов А.П.* Дис. ... д-ра биол. наук. Н. Новгород: ННГУ, 2001.
27. *Смирнова А.Н., Швыдкий В.О., Шишкина Л.Н.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 7. С. 43; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070104>
28. *Бурлакова Е.Б.* // *Вестн. РАН*. 1994. Т. 64. № 5. С. 425.

УДК 544.02:577.3

СТРУКТУРНЫЕ ГРУППЫ ПРИРОДНЫХ ФОСФОЛИПИДОВ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ С ФЛАВОНОИДАМИ

© 2023 г. Л. Н. Шишкина^{1*}, М. В. Козлов¹, Т. В. Константинова¹,
А. Н. Смирнова¹, В. О. Швыдкий¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: shishkina@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 16.02.2022;

после доработки 04.04.2022;

принята в печать 20.04.2022

Определены параметры УФ-спектров кверцетина, дигидрокверцетина, генистеина, препаратов природных фосфолипидов и смесей флавоноидов с фосфолипидами в хлороформе путем математической обработки этих спектров по методу Гаусса. Показано, что положение максимума полосы II в УФ-спектрах исследованных флавоноидов не зависит от природы растворителя, а зависимость оптической плотности полос II и I растворов этих флавоноидов от их концентрации подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера. Обнаружено, что параметры УФ-спектров природных липидов существенно зависят от полярности растворителя и состава фосфолипидов. На примере генистеина показано, что флавоноид взаимодействует с сопряженными двойными связями жирных кислот фосфолипидов, а в образовании комплексов участвуют также азот- и фосфорсодержащие группировки фосфолипидов.

Ключевые слова: кверцетин, дигидрокверцетин, генистеин, состав фосфолипидов, комплексообразование.

DOI: 10.31857/S0207401X23010107, **EDN:** HNJTEF

Флавоноиды, являющиеся природными полифенолами, широко распространены в растительном мире и пищевых продуктах и характеризуются огромным спектром биологической активности, которую связывают с наличием у них антиоксидантных свойств [1–3]. Показано, что антиоксидантная активность (АОА) любых биологически активных веществ (БАВ) в сложных системах, в том числе и антиоксидантов, зависит от их гидрофобности и способности влиять на структурное состояние биологических мембран [4–6]. Так, флавоноиды могут адсорбироваться в мембранных порах, взаимодействовать с липидами, вызывать перестройку структуры мембран и образовывать комплексы с фосфолипидами (ФЛ) [7–12]. При этом образование комплексов существенно снижает эффективность ингибирования флавоноидов в процессах окисления независимо от скорости зарождения радикалов в системе [8, 13].

Для оценки содержания флавоноидов в растительных объектах, как правило, используют УФ-спектрометрию, осуществляя экстракцию сырья водно-спиртовыми смесями в различных соотношениях и проводя регистрацию УФ-спектров в метаноле или этаноле. Поскольку полярность элюента существенно изменяет как набор БАВ,

так и количественное соотношение экстрагируемых фракций ФЛ и АОА выделенных липидов [14, 15], возникает необходимость детального анализа УФ-спектров самих флавоноидов в хлороформе и выявления структурных компонентов ФЛ, принимающих участие в образовании комплексов с флавоноидами.

Цель работы – изучение параметров УФ-спектров кверцетина, дигидрокверцетина, генистеина, препаратов природных липидов с разным количественным соотношением фракций фосфолипидов и их смесей в хлороформе путем математической обработки спектров по методу Гаусса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись кверцетин производства компании Sigma-Aldrich (USA), дигидрокверцетин (ДГК), генистеин производства НИЦ “Фармзащита” ФМБА (Россия). В качестве природных ФЛ были взяты два образца соевого лецитина-стандарта в 10%-ном водно-этанольном растворе фирмы “БИОЛЕК” (Харьков) и смесь липидов, выделенных из сердца быка в этаноле, среди ФЛ которых преобладает фосфатидная кислота (ФК). В образцах лецитина среди ФЛ

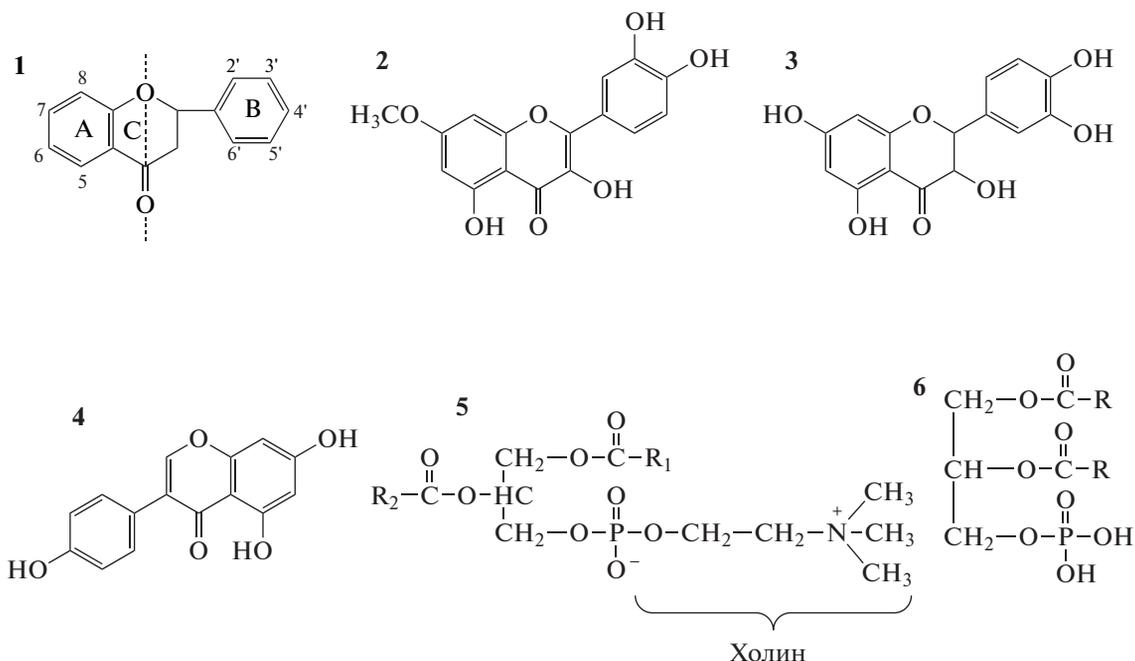


Рис. 1. Структурные формулы соединений: 1 – общая формула флавоноидов, 2 – кверцетин, 3 – дигидрокверцетин, 4 – генистеин, 5 – фосфатидилхолин, 6 – фосфатидная кислота.

преимущественно содержится фосфатидилхолин (ФХ). Рабочие растворы в хлороформе готовили непосредственно перед экспериментом. Общая формула флавоноидов и структурные формулы использованных в работе препаратов, ФХ и ФК, представлены на рис. 1.

После отгонки исходных растворителей и приготовления растворов природных липидов в хлороформе качественный и количественный состав их ФЛ определяли методом тонкослойной хроматографии, используя силикагель типа Н компании Sigma-Aldrich (USA), стеклянные пластинки размером 90 × 120 мм и смесь “хлороформ – метанол – ледяная уксусная кислота – дистиллированная вода” в объемном соотношении 12.5 : 7.5 : 2 : 1 в качестве мобильной фазы [16]. Количественный анализ состава ФЛ после удаления пятен с пластинки и их сжигания до неорганического фосфата (Р) хлорной кислотой проводили спектрофотометрически при длине волны $\lambda = 815$ нм по образованию фосфорномолибденового комплекса в присутствии аскорбиновой кислоты на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ группы компаний “ЭКРОС” (Россия). Для каждой пробы анализировали не менее 4–5 хроматографических дорожек. Подробности методики анализа состава ФЛ представлены в работе [15].

Ультрафиолетовые спектры растворов флавоноидов, липидов и их смесей в хлороформе регистрировали на спектрофотометре UV-1700 PharmaSpec производства компании Shimadzu (Japan) в диапазоне длин волн от 240 до 500 нм в кварце-

вой кювете толщиной 10 мм. Полученные УФ-спектры подвергали математической обработке по методу Гаусса с разложением их на гауссианы, соблюдая следующие условия: совпадение контура исходного спектра с расчетным после аппроксимации на уровне $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$.

Экспериментальные данные обрабатывали стандартными статистическими методами, используя программный продукт MS Excel и пакет компьютерных программ KINS [17]. В приведенных ниже таблицах данные представлены в виде средних арифметических значений с указанием их средних квадратичных ошибок ($M \pm m$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кверцетин и ДГК широко представлены в самых разных растительных объектах, а генистеин является одним из основных флавоноидов сои. Это обусловило выбор данных флавоноидов в качестве объектов исследования. В УФ-спектрах флавоноидов в спиртовых растворах обычно присутствуют две полосы поглощения с максимумами в диапазоне длин волн 240–285 нм (полоса II) и 300–400 нм (полоса I). Поглощение полосы II связывают с наличием в молекуле бензоильной группировки, включающей кольцо А и прилегающую к нему часть кольца С, а поглощение полосы I – с присутствующей в структуре молекул цианоильной группировкой, включающей кольцо В и прилегающую к нему часть кольца С (рис. 1) [18]. Ультрафиолетовые спектры изученных в ра-

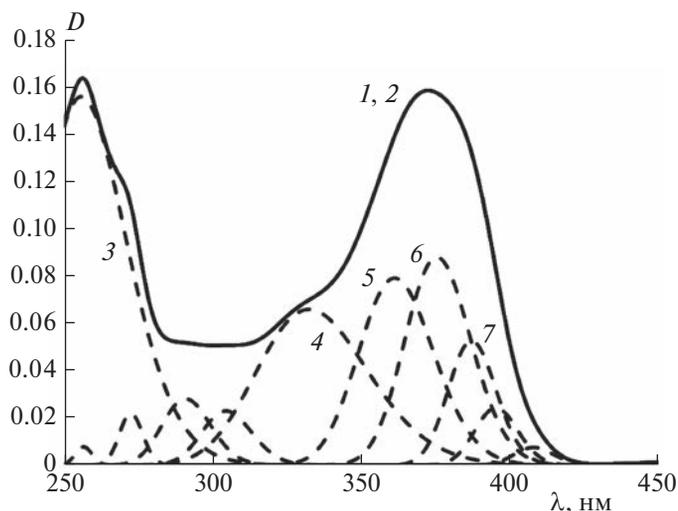


Рис. 2. УФ-спектр кверцетина и его гауссианы: 1 и 2 – исходный и расчетный спектры, 3 – 255.9 нм, 4 – 332.6 нм, 5 – 361.4 нм, 6 – 375.6 нм, 7 – 387.3 нм; $[Q] = 7.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

боте флавоноидов и их гауссианы приведены на рис. 2–4.

Кверцетин, являющийся самым известным и наиболее изученным флавоноидом, относится к классу флавонолов. В его УФ-спектре в растворе метанола имеются полосы поглощения с максимумами при 255 и 269 нм и два плеча при 301 и 370 нм [18]. В этанольных растворах кверцетина обнаружены три полосы поглощения с максимумами при 256, 303 и 328 нм [19]. Общий УФ-спектр раствора кверцетина в хлороформе характеризуется двумя полосами поглощения с максимумами при 256 и (374 ± 0.7) нм (рис. 2).

Можно было ожидать, что близкие по структуре кверцетин и ДГК (флаванол), различающиеся наличием или отсутствием только одной двойной связи C_2-C_3 (рис. 1), будут иметь и близкие характеристики УФ-спектров. Однако отсутствие двойной связи C_2-C_3 в кольце С в молекуле ДГК вызывает существенный bathochromic сдвиг максимума полосы II (289.6 нм) и проявление полосы I в виде плеча при (322.0 ± 0.7) нм (рис. 3). Необходимо отметить, что и АОА кверцетина в реакции автоокисления метилолеата в тонком слое в 1.6 раза выше, чем у ДГК [3].

Генистеин является одним из представителей изофлавонов. В УФ-спектрах его раствора в мета-

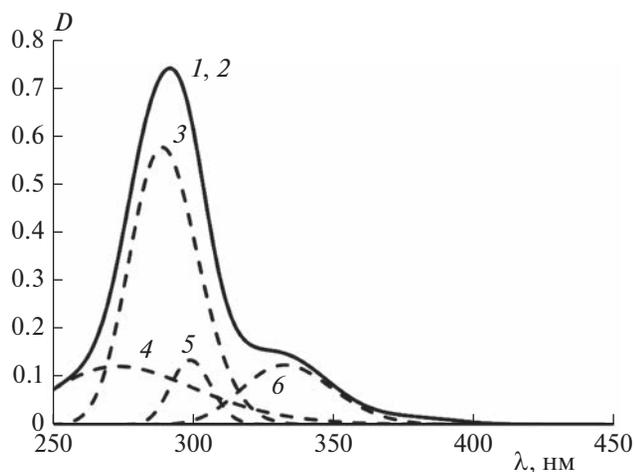


Рис. 3. УФ-спектр дигидрокверцетина и его гауссианы: 1 и 2 – исходный и расчетный спектры, 3 – 289.6 нм, 4 – 274.0 нм, 5 – 299.6 нм, 6 – 333.3 нм; $[QH_2] = 1.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

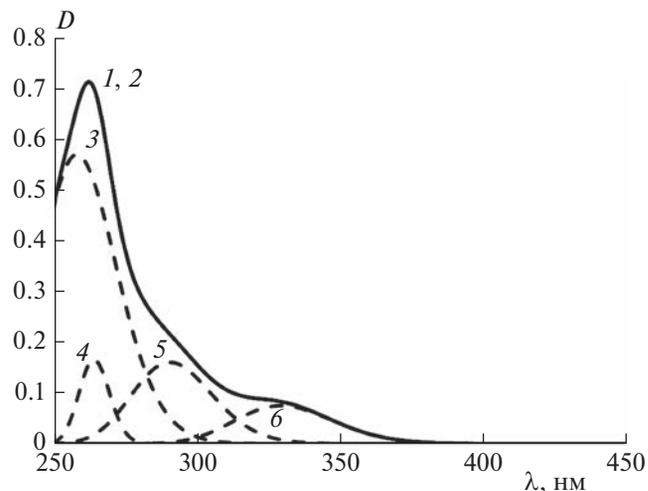


Рис. 4. УФ-спектр генистеина и его гауссианы: 1 и 2 – исходный и расчетный спектры, 3 – 258.5 нм, 4 – 264.5 нм, 5 – 291.0 нм, 6 – 329.9 нм; $[G] = 1.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

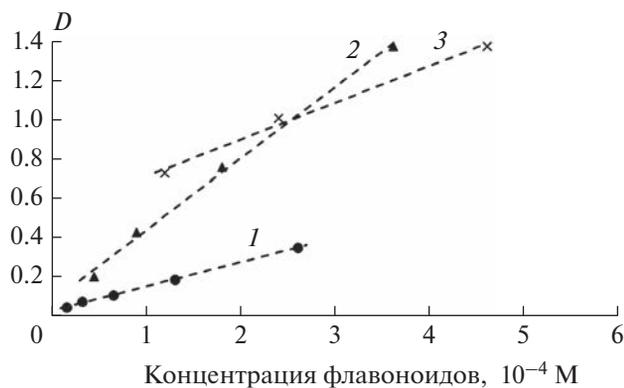


Рис. 5. Зависимость оптической плотности D максимума полосы поглощения II от концентрации флавоноидов: 1 – кверцетин, 2 – дигидрокверцетин, 3 – генистеин.

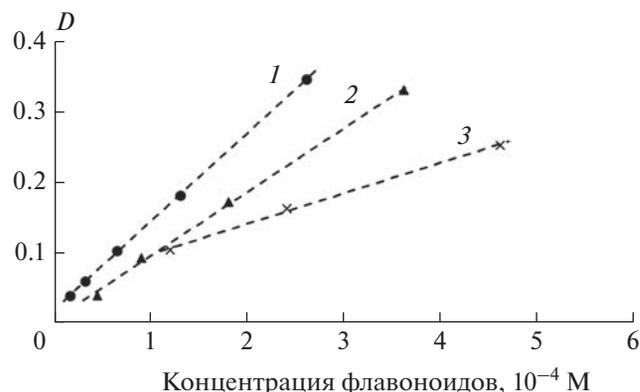


Рис. 6. Зависимость оптической плотности максимума полосы поглощения I от концентрации флавоноидов. Обозначения те же, что и на рис. 5.

ноле максимум полосы поглощения II проявляется при 261 нм и имеет плечо при 328 нм [18]. В УФ-спектрах генистеина в хлороформе максимум полосы поглощения II наблюдается при 263 нм, а плечо немного сдвигается в область меньших длин волн – κ (321.5 ± 1.5) нм (рис. 4). Таким образом, на положение максимума полосы II в УФ-спектрах флавоноидов более сильное влияние оказывает структура молекулы, а не полярность растворителя.

Для изучения механизма взаимодействия флавоноидов с ФЛ необходимо проанализировать зависимость оптической плотности максимумов полос поглощения от их концентрации. Данные, представленные на рис. 5 и 6, свидетельствуют о том, что зависимость оптической плотности D в максимумах обеих полос поглощения всех изученных в работе флавоноидов от концентрации последних четко следует закону Бугера–Ламберта–Бера с коэффициентами корреляции $R = 0.996–1.0$. Рассчитанные величины коэффициентов молярной экстинкции (ϵ) приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что самое большое значение ϵ растворов флавоноидов в хлороформе для полосы II наблюдается у ДГК, а для полосы I – у кверцетина.

Математическая обработка УФ-спектров с использованием метода Гаусса позволила выявить как общность, так и существенные различия в

тонкой структуре спектров. Наиболее интенсивной у всех флавоноидов является полоса поглощения II, но относительно исходного спектра величина ее максимума несколько смещается в сторону меньших длин волн у генистеина и ДГК и практически не изменяется у кверцетина. Максимум полосы поглощения I проявляется при большей длине волны у кверцетина и ДГК, но его значение сдвигается в сторону существенно меньших длин волн у генистеина. Самое большое число полос поглощения при разложении выявлено в УФ-спектре кверцетина (рис. 2), в то время как в УФ-спектрах ДГК (рис. 3) и генистеина (рис. 4) их значительно меньше.

Следующим этапом работы стало изучение УФ-спектров растворов природных липидов в хлороформе, данные о которых в литературе практически отсутствуют, что обусловлено сложностью состава липидов и большим набором молекулярных видов фракций ФЛ в природных объектах. В работе были использованы два образца лецитина, различающиеся как долей ФЛ в составе общих липидов: (42.7 ± 1.6)%, $n = 8$ и (64.8 ± 5.0), $n = 6$ для образцов № 1 и № 2, соответственно, так и количественным соотношением фракций ФЛ (табл. 2).

В УФ-спектрах растворов лецитина в гексане и дистиллированной воде ранее было выявлено три полосы поглощения с максимумами в областях 195–200, 225–230 и 280–285 нм, обусловленных

Таблица 1. Величины коэффициентов молярной экстинкции (ϵ) максимумов полос поглощения флавоноидов в растворе хлороформа

Флавоноид	ϵ полосы II, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	ϵ полосы I, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹
Кверцетин	1235 ± 15	1255 ± 10
Дигидрокверцетин	3630 ± 35	910 ± 10
Генистеин	1870 ± 20	555 ± 5

Таблица 2. Количественное соотношение (*P*) фракций фосфолипидов в природных препаратах

Фракция фосфолипидов	<i>P</i> , %		
	образец лецитина № 1	образец лецитина №2	липиды из сердца быка
Лизоформы ФЛ	3.71 ± 0.21	2.79 ± 0.21	–
СЛ	4.19 ± 0.19	4.34 ± 0.06	–
ФХ	88.7 ± 0.8	84.55 ± 0.60	5.75 ± 1.30
ФИ + ФС	1.18 ± 0.12	2.29 ± 0.23	–
ФЭ	0.93 ± 0.41	1.84 ± 0.25	2.90 ± 0.29
КЛ	0.04 ± 0.005	2.93 ± 0.48	10.90 ± 0.50
ФК	1.23 ± 0.06	1.25 ± 0.16	80.45 ± 1.10

Примечание: СЛ – сфинголипиды, ФС – фосфатидилсерин, ФЭ – фосфатидилэтаноламин, ФИ – фосфатидилинозитол, КЛ – кардиолипин.

Таблица 3. Длины волн λ (в нм) и оптическая плотность (*D*) максимумов полос поглощения УФ-спектров растворов природных липидов в хлороформе

Природные липиды	λ/D			
Лецитин, образец № 1	249/0.167	253/0.335	269/0.167	284/0.122
Лецитин, образец № 2	218/0.195	241/0.143	244/0.219	284/0.052
Липиды из сердца быка	231/0.623	259/0.075	283/0.099	307/0.073

Примечание: концентрации липидов в растворах равна $8.5 \cdot 10^{-4}$, $9.6 \cdot 10^{-4}$ и $9.65 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно.

наличием в составе ФЛ лецитина сложных эфиров и несопряженных двойных связей, сопряженных двойных связей и кетодиенов соответственно [20, 21]. Анализ результатов обработки УФ-спектров раствора лецитина в хлороформе (табл. 3) свидетельствует о существенном влиянии природы растворителя и состава ФЛ лецитина на их характеристики.

Во-первых, независимо от состава ФЛ и полярности растворителя только для кетодиенов выявлено совпадение максимумов полос поглощения для всех изученных образцов природных липидов.

Во-вторых, наличие в составе ФЛ более высокой доли фракций, содержащих преимущественно насыщенные жирные кислоты (лизоформы ФЛ, СЛ и ФХ), вызывает батохромный сдвиг максимумов полос поглощения в их УФ-спектрах.

В-третьих, в УФ-спектрах смеси липидов из сердца быка, в составе ФЛ которой преимущественно присутствуют наиболее легкоокисляемые фракции КЛ и ФК (табл. 2), выявлен интенсивный максимум полосы поглощения в области длин волн сопряженных двойных связей (230 нм). Необходимо также отметить следующее: при наличии в составе ФЛ лецитина высокой доли азотсодержащих фракций (СЛ, ФХ, ФС и ФЭ) в их УФ-спектрах выявлены полосы поглощения с максимумами в диапазоне длин волн 240–255 нм, а присутствие в смеси природных ФЛ более 90% только фосфорсодержащих фракций обуславли-

вает появление полосы поглощения с максимумом при 307 нм. Кроме того, при двукратном уменьшении концентрации лецитина (образец № 1) в его УФ-спектрах наблюдается падение интенсивности максимумов полос поглощения при 249 и 284 нм в 2.2–2.25 раза. Это позволяет предполагать, что и для растворов природных липидов в хлороформе соблюдается линейная зависимость их оптической плотности от концентрации.

Для выявления структурных группировок ФЛ, участвующих в образовании комплексов с флавоноидами, были исследованы УФ-спектры смесей генистеина с лецитином (образец № 2) и смесью природных липидов из сердца быка (рис. 7 и 8). Как видно из этих данных, наблюдаются сдвиг максимумов и/или исчезновение ряда полос поглощения в спектрах ФЛ, существенный рост интенсивности полосы II генистеина и появление новых максимумов в области длин волн 315–325 нм. Это соответствует литературным данным о способности флавоноидов образовывать комплексы с ФЛ и встраиваться в фосфолипидный бислой мембран [8–12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, положение максимума полосы поглощения II в УФ-спектрах флавоноидов практически не зависит от полярности растворителя и определяется строением их молекулы. Зависимость оптической плотности максимумов полос поглощения I и II от концентрации флаво-

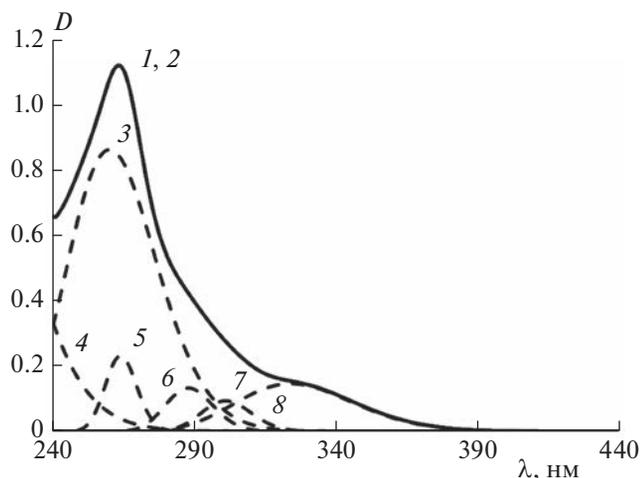


Рис. 7. УФ-спектр и его гауссианы смеси генистеина с лецитином (образец № 2): 1 и 2 – исходный и расчетный спектры, 3 – 260.9 нм, 4 – 211.3 нм, 5 – 264.7 нм, 6 – 288.6 нм, 7 – 324.7 нм, 8 – 301.7 нм; $[G] = [Lецитин] = 4.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

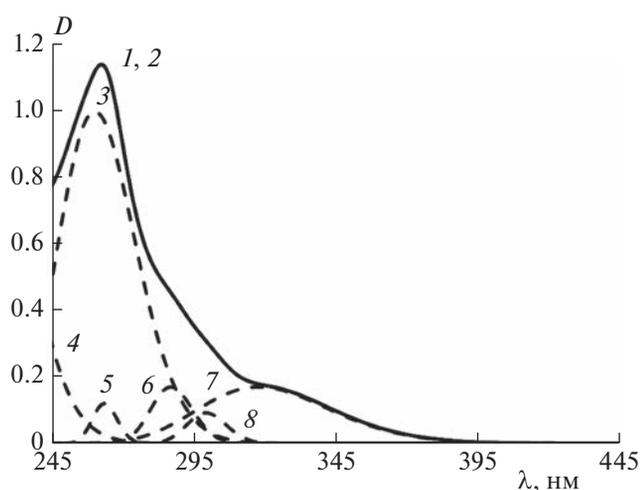


Рис. 8. УФ-спектр и его гауссианы смеси генистеина со смесью природных липидов из сердца быка: 1 и 2 – исходный и расчетный спектры, 3 – 260.7 нм, 4 – 222.1 нм, 5 – 264.1 нм, 6 – 287.5 нм, 7 – 318.5 нм, 8 – 299.9 нм; $[G] = [природные\ липиды] = 4.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ноидов четко следует закону Бугера–Ламберта–Бера, что важно для выявления их способности образовывать комплексы с ФЛ. Параметры УФ-спектров растворов природных липидов в хлороформе существенно отличаются от ранее полученных в растворе гексана и дистиллированной воды [20, 21] и обусловлены набором ФЛ в их составе. Экспериментальные данные, полученные на примере лецитина, позволяют предположить, что оптическая плотность их растворов в хлороформе тоже линейно зависит от концентрации.

Выявление способности структурных компонентов ФЛ образовывать комплексы с флавоноидами, проведенное на примере смесей генистеина с лецитином или смесью природных липидов из сердца быка, путем математической обработки спектров по методу Гаусса, позволило сделать следующие заключения. Образование комплекса подтверждается как сдвигами максимумов полос поглощения или существенными изменениями их оптической плотности, так и исчезновением или появлением дополнительных полос поглощения. Значительный рост интенсивности полосы II генистеина и изменение параметров УФ-спектров лецитина и смеси природных липидов в области длин волн сопряженных двойных связей и кетодиенов (280–285 нм) свидетельствует о проникновении генистеина в гидрофобный бислой ФЛ и образовании рафтов, что было показано ранее для других флавоноидов и с использованием других модельных систем [9, 10, 12]. Анализ характеристик УФ-спектров природных липидов в зависимости от их состава позволяет предположить, что исчезновение максимумов полос поглощения в УФ-спектрах смесей генистеина с лецитином и появление дополнительной полосы поглощения в УФ-спектре его смеси с природными липидами из сердца быка при 318.5 нм обусловлено участием азот- и фосфорсодержащих фрагментов ФЛ в образовании комплекса с генистеином.

Работа выполнена в рамках госзадания Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН по теме 44.4 (регистрационный номер 0084-2019-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдралилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушкино: Synchrobook, 2013.
2. Семенов А.А., Карцев В.Г. Биологическая активность природных соединений. М.: Международный благотворительный фонд “Научное Партнерство”, 2012.
3. Mazaletskaia L.I., Sheludchenko N.I., Shishkina L.N. // Chemical Reactions in Gas, Liquid and Soil Phases: Synthesis Properties and Application / Eds. Zaikov G.E., Kozlowski R.M. N.Y.: NSP, 2012. P. 11–20.
4. Кривандин А.В., Фаткуллина Л.Д., Шаталова О.В. и др. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 5. С. 91; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13050075>
5. Жигачева И.В., Бинюков В.И., Русина И.Ф. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070122>
6. Русина И.Ф., Вепринцев Т.Д., Васильев Р.Ф. // Хим. физика. 2022. Т. 41 № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
7. Xu K., Liu B., Ma Yu. et al. // *Molecules*. 2009. V. 14. P. 3486.

8. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. // Прикл. биохимия и микробиол. 2010. Т. 46. № 2. С. 148.
9. Tarahovsky Yu.S., Muzafarov E.N., Kim Yu.A. // Mol. Cell. Biochem. 2008. V. 314. P. 65; <https://doi.org/10.1007/s11010-008-9766-9>
10. Остроумова О.С., Ефимова С.С., Шагина Л.В. // Биофизика. 2013. Т. 58. № 3. С. 474.
11. Rich G.T., Buchweitz M., Winterbone M.S. et al. // Nutrients. 2017. V. 9 <https://doi.org/10.3390/nu9020111>
12. Leite N.B., Martin D.B., Alvares D.S. et al. // Chem. Phys. Lipids. 2022. V. 242. 105160; <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2021.105160>
13. Mazaletskaia L., Sheludchenko N., Shishkina L. // Chem. and Chem. Technol. 2012. V. 6. № 1. P. 35.
14. Шишкина Л.Н., Мазалецкая Л.И., Смирнова А.Н., Шведкий В.О. // Биофизика. 2021. Т. 66. № 3. С. 482.
15. Смирнова А.Н., Шведкий В.О., Шишкина Л.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 43.
16. Биологические мембраны: методы / Под ред. Финдлея Дж. Б.С., Эванза В.Х. М.: Мир, 1990.
17. Брин Э.Ф., Травин С.О. // Хим. физика. 1991. Т.10. № 6. С. 830.
18. Markham K.N., Merby T.J. // The Flavonoids. Boston: Springler, 1975. P. 45.
19. Георгиевский В.Г., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. Ростов н/Д.: Ростовский гос. ун-т, 1988.
20. Маракулина К.М., Крамор Р.В., Луканина Ю.К. и др. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 2. С. 182.
21. Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Повх А.Ю., Шведкий В.О. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 57.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СТРУКТУРУ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕН–ПОЛИЛАКТИД И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕН – ПОЛИЛАКТИД – ОКИСЛЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

© 2023 г. М. В. Подзорова^{1, 2*}, Ю. В. Тертышная^{1, 2}, А. В. Храмова³

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

³Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci, Milan, Italy

*E-mail: mariapdz@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022;

после доработки 31.03.2022;

принята в печать 20.04.2022

В работе изучено влияние воды на двойные композиции полиэтилен–полилактид различных составов и тройные смеси с добавлением термически состаренного (в присутствии кислорода) полиэтилена как аналога вторично переработанного полимера. Установлено, что состав смеси напрямую влияет на ее характеристики, особенно при воздействии агрессивного фактора – воды. Композиции полиэтилен–полилактид имеют максимальную степень водопоглощения около 7,5%, а в присутствии третьего компонента – окисленного полиэтилена в количестве 40 и 50 мас.% степень водопоглощения увеличивается до 10%. Методом ИК-спектроскопии показано, что после действия воды разрушаются структурные элементы, принадлежащие ПЛА, что обусловлено более активным взаимодействием молекул воды с молекулами ПЛА, в то время как характеристики матрицы полиэтилена практически не изменяются.

Ключевые слова: смеси полимеров, полилактид, полиэтилен низкой плотности, состаренный полиэтилен, гидролитическая деструкция.

DOI: 10.31857/S0207401X23010090, EDN: HNFZGH

ВВЕДЕНИЕ

При добавлении небольшого количества полимера в матрицу основного компонента в последней образуется его дисперсия. Если изменить количество добавляемого полимера до значения, значительно большего половины, то этот полимер уже будет представлять собой матрицу, а исходный полимер – непрерывную фазу [1].

Химические и физико-механические свойства зависят в большей степени от природы вещества, которое является непрерывной фазой [2, 3]. Таким образом, в результате обращения фаз в смеси полимеров можно добиться желаемых свойств полимерной смеси, изменяя соотношение компонентов.

Добавление эластомера в количестве 30–50 мас.% в матрицу кристаллизующегося полимера [4] может существенно повлиять на структуру и свойства композиционного материала. В смесях, содержащих 30–50 мас.% второго компонента, часто происходит инверсия фаз. В этом случае у полимеров диэлектрические, механиче-

ские и реологические свойства будут определяться характеристиками второго компонента.

Что касается смесей полиэтилен (ПЭ)–полилактид (ПЛА), то они термодинамически несовместимы из-за различий в молекулярной химии ПЭ и ПЛА [5–7]. В таких смесях целесообразно применение сополимера-компатибилизатора, чтобы уменьшать межфазное натяжение и, следовательно, размеры доменов для повышения морфологической стабильности и межфазной адгезии. В работе [5] исследовали межфазную адгезию ПЭ с полукристаллическим ПЛА с использованием различных типов полиэтилена. При использовании линейного ПЭ низкой плотности (ПЭНП) сильная межфазная адгезия улучшила ударную вязкость, тогда как при использовании ПЭ высокой плотности (ПЭВП) показатель ударной вязкости ухудшался.

Рассматривая влияние факторов окружающей среды на полимеры и полимерные композиты, стоит отметить наиболее агрессивные факторы, такие как вода, УФ-излучение, озон, температура и кислород [8, 9]. Влияние воды на полимеры изучается с середины прошлого века [10]. Вода играет

решающую роль в биологических процессах, но может отрицательно повлиять на характеристики полимеров. Установлено, что гидролиз ПЛА начинается с диффузии молекул воды в аморфные области. После этого деградация продолжается в пограничных слоях кристаллических доменов [11]. Гидролитическая деградация ПЛА изучена довольно широко [12–14].

Также известно, что повышение температуры способно ускорять процесс гидролитической деструкции. Температура, ниже которой скорость гидролитической деструкции ПЛА замедляется, составляет 60 °С [15]. Данный эффект связан с переходом полилактида из стеклообразного в высокоэластическое состояние, температура стеклования ПЛА находится в пределах 58–65 °С. Кроме того, такие изменения в скоростях гидролитической деструкции также происходят в системах смесей ПЛА с другим компонентами. Например, в смеси полилактида и полимолочногликолевой кислоты в массовом соотношении 50 : 50 скорость гидролитической деструкции в нейтральных условиях значительно возрастает при температуре процесса выше температуры стеклования [15–17].

Немаловажной проблемой на сегодняшний день является не просто разработка новых био-разлагаемых материалов, но и поиск путей применения вторичного полимерного сырья. Полимерные отходы только 20–30 лет назад стали относить к вторичному сырью. В целом стоимость полимерных материалов достаточно высока, поэтому и полимерные отходы рассматриваются сегодня как ценный продукт, подлежащий рециклингу.

В связи с этим исследование материалов с применением вторичного полимерного сырья является крайне важной экономической и экологической задачей. В данной работе рассматриваются композиции с применением термически состаренного полиэтилена в присутствии кислорода как аналога вторсырья. Поскольку в зависимости от конкретного применения полимерные материалы подвергаются либо постоянному и непрерывному воздействию влажности, либо кратковременному воздействию этого фактора, данная работа посвящена изучению процесса гидролитической деструкции смесей, в состав которых входит полилактид, полиэтилен низкой плотности и состаренный полиэтилен низкой плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

Для получения композиций были использованы полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 (Россия), полилактид (ПЛА) марки 4032D производства компании Nature works (USA),

а также ПЭНП, подвергшийся термическому старению при $T = 90^\circ\text{C}$ в присутствии кислорода воздуха в течение 250 ч и $p = 750$ Торр. После процесса старения ПЭНП методом ИК-спектроскопии показано появление полос функциональных карбонильных групп на ИК-спектрах. Физико-механические характеристики ПЭ тоже меняются: относительное удлинение при разрыве снижается с 620% до 506%, величина прочности при растяжении уменьшается на 10% [18].

Полимерные композиции получали путем предварительного смешения в смесителе Brabender (Germany) при $T = (180 \pm 2)^\circ\text{C}$. Измельченный материал подвергали прессованию при $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ с помощью гидравлического пресса ПРГ-10 (Россия) с электронным блоком для нагрева плит. Содержание ПЛА в смеси составляло 30, 40, 50 мас.%. Состаренный полиэтилен низкой плотности (ПЭНПс) вводили в смеси с содержанием ПЛА, равным 30 мас.%, количество ПЭНПс составляло 30, 40 и 50 мас.%.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения теплофизических характеристик полученных смесей использовался дифференциальный сканирующий калориметр POLYMA 214 компании Netzsch (Germany). Основной температурный диапазон составлял 30–200 °С, скорость сканирования – 10 град/мин. Навеска образца составляла (5 ± 0.3) мг. Точность измерения температуры составила 0.1 град.

Величину степени кристалличности ($\chi_{\text{кр}}$) рассчитывали по формуле

$$\chi_{\text{кр}} (\%) = 100\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93.1$ Дж/г – теплота плавления идеального кристалла ПЛА [19], у полиэтилена $\Delta H_{\text{пл}}^* = 293$ Дж/г [20].

Метод оценки водопоглощения и гидролитической деструкции

Кинетику поглощения образцами дистиллированной воды исследовали в течение 240 ч до достижения материалами равновесного водопоглощения. Для испытания применяли пленочные образцы квадратной формы со стороной 30 мм. Испытание было проведено минимум на трех образцах каждого состава. Перед проведением испытания образцы были высушены при $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, а затем охлаждены в эксикаторе над осушителем – хлоридом кальция при $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ и взвешены не более чем через 5 мин после извлечения из эксикатора. Далее образцы помещали в сосуд с дистиллированной водой, взятой в количестве не менее 8 см³ на 1 см² поверхности образ-

ца. Испытуемые образцы не должны были соприкасаться друг с другом, а также со стенками сосуда и должны быть полностью покрыты водой. Жидкость перемешивали, вращая сосуд не менее одного раза в сутки. Анализ структуры образцов после гидrolитической деструкции проводили после 120 дней нахождения образца в дистиллированной воде.

По достижению равновесного количества воды в образце его вынимали из воды, просушивали фильтровальной бумагой и не более чем через 1 мин взвешивали на электронных весах Acculab Atl-220d4-I (Germany). Степень водопоглощения рассчитывали по формуле

$$W = [(m_2 - m_1)/m_1] \cdot 100\%,$$

где m_1 – исходная масса образца, m_2 – масса образца после воздействия воды.

Метод инфракрасной спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии используют для химического анализа состава смесей. С его помощью можно идентифицировать состав смеси, а также зафиксировать его изменения после воздействия влаги, кислорода, ультрафиолета и экспонирования в почве.

Эксперимент проводили с помощью ИК-фурье-спектрометра Lumos компании Bruker (Germany). Спектры снимали при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне длин волн $4600 \leq \lambda \leq 650 \text{ см}^{-1}$ в отраженном свете методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию пленочных образцов смесей изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S-570 (Japan).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Системы на основе несовместимых полимерных пар – богатый источник экспериментальных исследований структуры полимерных смесей [21–26]. Большая площадь межфазной поверхности в смесях используется для изучения межфазных явлений, связанных с совместимостью полимеров [27–29].

Безусловно наличие границы раздела фаз влияет на структуру и свойства полимерных смесей. Известно, что межфазная граница или межфазный слой определенной толщины характерны для контактирующих тел любой природы. В области контакта несовместимых полимеров межфазная граница (слой) может иметь толщину от 10–20 нм до 1–7 мкм. Наличие межфазного слоя в смесях составов, близких к инверсии фаз, отражается на

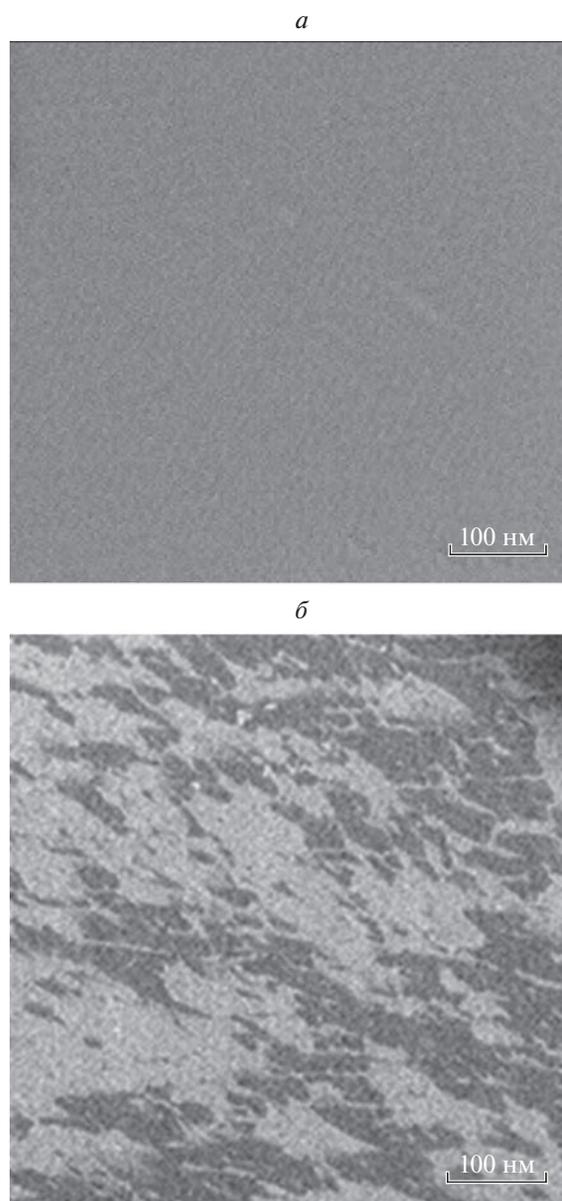


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов пленок ПЛА/ПЭНП, мас. %: *a* – 100/0 (увеличение 215×), *б* – 30/70 (увеличение 215×).

структуре и свойствах таких смесей при воздействии факторов окружающей среды.

На рис. 1 представлены СЭМ-микрофотографии образцов ПЛА/ПЭНП. На рис. 1*a* представлена микрофотография чистого ПЛА с характерной для него структурой: гладкая поверхность без пор и углублений. Морфология смесевых композиций отличается от морфологии чистого ПЛА. На микрофотографии образца, содержащего 30 мас. % ПЛА, отчетливо наблюдается наличие двух фаз с их распределением, близким к равномерному, а какие-либо явные дефекты отсутствуют [30].

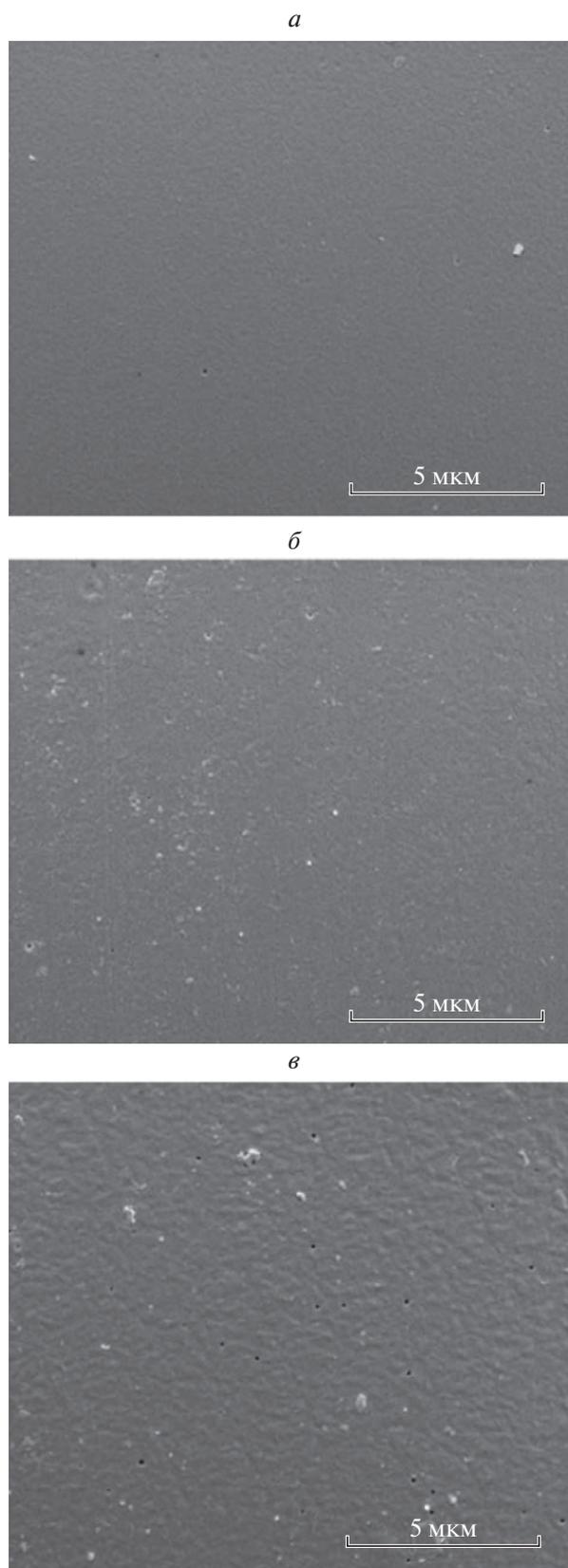


Рис. 2. Фотографии СЭМ поверхностей смеси ПЛА при различном времени гидролиза: исходный (*а*), 9 дней (*б*), 20 дней (*в*) [29].

При эксплуатации полимерные материалы подвергаются действию агрессивных факторов, в том числе воды. В зависимости от различных характеристик водной среды могут изменяться те или иные свойства материалов. Скорость гидролитического разложения ПЛА сильно зависит от рН, который может влиять как на механизм разложения, так и на кинетику процесса. В частности, при нейтральном и основном рН отмечается, что деградация происходит преимущественно в результате реакций обратного расщепления, хотя может наблюдаться незначительный вклад гидролиза случайного расщепления [31].

Так, в работе [32] было показано, как гидролиз влияет на морфологию ПЛА с течением времени. У исходного ПЛА (рис. 2*а*) поверхность гладкая. Однако по мере увеличения времени гидролиза поверхность становится все более шероховатой (рис. 2*б* и *в*). Кроме того, авторами отмечается появление микропористости после 20-дневной экспозиции в воде.

Влияние воды на матрицу ПЛА можно оценить визуально. В работе [33] представлены фотографии образцов ПЛА до и после экспозиции в воде течение 120 сут, на которых заметна потеря прозрачности, помутнение ПЛА, что связано с образованием олигомеров и мономеров в процессе гидролиза.

В целом деградация гидрофобных и высококристаллических полимеров происходит медленнее, чем аморфных. С другой стороны, пористость материала и высокая удельная площадь поверхности увеличивают вероятность гидролиза из-за большей доступности сложноэфирных групп и более легкого проникновения воды, а также способствуют легкому удалению продуктов разложения [34].

В работе [33] было показано влияние водной среды на композиции ПЛА/ПЭНП. Установлено, что по сравнению с полилактидом и полиэтиленом низкой плотности сорбционная способность у смесевых образцов выше. По-видимому, данный эффект связан с наличием межфазного слоя, плотность которого ниже по сравнению с плотностью полимерных матриц, входящих в состав смеси [1]. В работе [33] представлено также влияние раствора NaCl на степень водопоглощения. В композиции, содержащей 50 мас.% ПЛА, наблюдается повышение степени водопоглощения в 1.5 раза по сравнению с композициями с меньшим содержанием ПЛА в матрице.

Стоит отметить, что при изучении методом ИК-спектроскопии композиции, содержащей 50 мас.% ПЛА, наблюдается структурно-чувствительная полоса 720 см^{-1} , принадлежащая колебаниям —C—C— связей полиэтилена (рис. 3), которая становится более отчетливой после воздействия дистиллированной воды на образец, т.е. после частичного разрушения полилактидной матрицы в те-

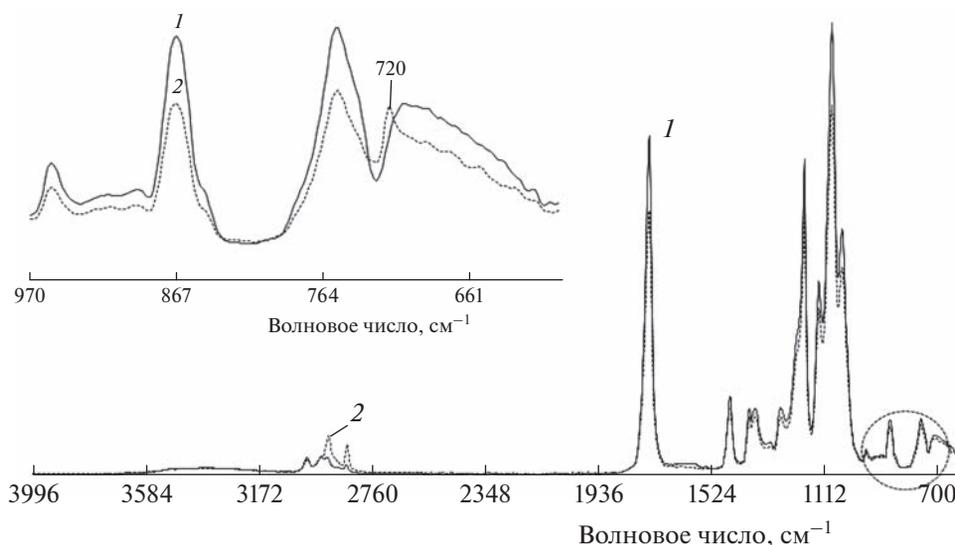


Рис. 3. ИК-спектры (МНПВО) образца состава 50ПЛА/50ПЭНП: 1 – исходный и 2 – после 120 дней экспозиции в воде.

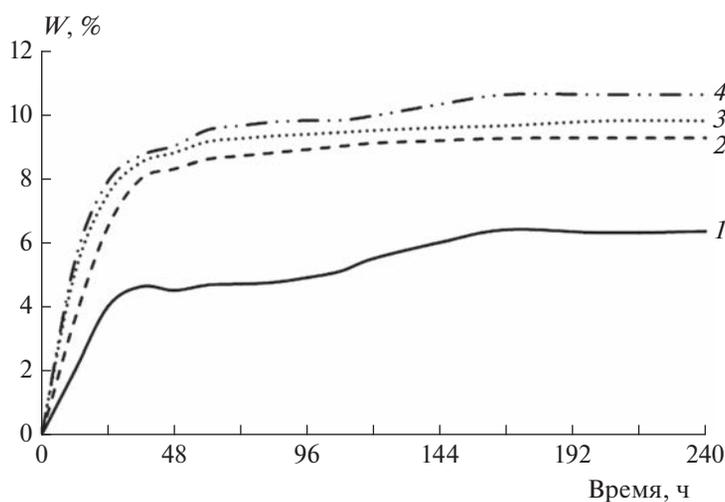


Рис. 4. Зависимость степени водопоглощения (W) от содержания термически состаренного ПЭНП, мас. %: 1 – 30 ПЛА/70 ПЭНП, 2 – 30 ПЛА/40 ПЭНП/30 ПЭНПс, 3 – 30 ПЛА/30 ПЭНП/40 ПЭНПс, 4 – 30 ПЛА/20 ПЭНП/50 ПЭНПс.

чение 120 дней. Возможно, предположение о том, что увеличение интенсивности полос в области $2968\text{--}2820\text{ см}^{-1}$ связано с асимметричными и симметричными валентными колебаниями —C—N— в алифатической части, может быть объяснено разрушением полилактидной матрицы и вкладом колебаний связей —C—N— полиэтилена [33].

Гидролиз сложных полиэфиров, в том числе ПЛА, происходит по механизму автокатализа [35]. В полиэфирах под действием водной среды происходит элиминация эфирных групп основной цепи полимера, что приводит к снижению молекулярной массы и образованию раствори-

мых олигомеров и мономеров [11]. В результате проведенного эксперимента были получены кинетические кривые степени водопоглощения для каждого образца. На основе этих данных был построен график зависимости степени поглощения воды от содержания состаренной фракции ПЭНП (рис. 4).

Согласно рис. 4 наименьшую степень поглощения имеет образец, не содержащий термически состаренного ПЭНП. Степень водопоглощения образца, содержащего 30 мас. % ПЭНПс, достигла значения, близкого к 9%. Наибольшую степень поглощения имеют образцы, в состав ко-

Таблица 1. Теплофизические характеристики смесей ПЛА/ПЭНП/ПЭНПс до и после действия воды в течение 120 дней

Состав смеси, мас.%	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ПЛА)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ПЛА/ПЭНП)	$\chi_{кр}, \%$ (ПЛА/ПЭНП)
	Исходные		
30 ПЛА/70 ПЭНП	63	164/108	52/16
30 ПЛА/40 ПЭНП/30 ПЭНПс	64	165/108	45/16
30 ПЛА/30 ПЭНП/40 ПЭНПс	64.5	164.5/107	40/19
30 ПЛА/20 ПЭНП/50 ПЭНПс	64	164/107	41/20
После воздействия воды в течение 120 дней			
30 ПЛА/70 ПЭНП	62	163/107	53/16
30 ПЛА/40 ПЭНП/30 ПЭНПс	63	163/106.5	47/16
30 ПЛА/30 ПЭНП/40 ПЭНПс	63	163/106.5	44/19
30 ПЛА/20 ПЭНП/50 ПЭНПс	62.5	163.5/106	43/20

торых входит 40 и 50 мас.% состаренного ПЭНП. Значение степени водопоглощения для этих образцов составило около 10–10.5%. Установлено, что степень водопоглощения увеличивается с ростом содержания ПЭНПс, что, по-видимому, связано с наличием межфазных взаимодействий при наличии третьего компонента, а также с образованием функциональных групп в матрице ПЭНПс в процессе окисления кислородом воздуха при $T = 90^\circ\text{C}$. Такие группы способны взаимо-

действовать с молекулами воды и увеличивать гидрофильность полимера.

В табл. 1 представлены численные данные теплофизических характеристик смесей ПЛА/ПЭНП/ПЭНПс до и после действия воды. Анализ смесей методом ДСК подтверждает, что за время воздействия воды на образцы смесей изменяются их структура и теплофизические свойства. Согласно табл. 1 температура плавления ($T_{пл}$) ПЛА понижается на 1–2 $^\circ\text{C}$, что связано с началом разрушения аморфной фазы. Образцом,

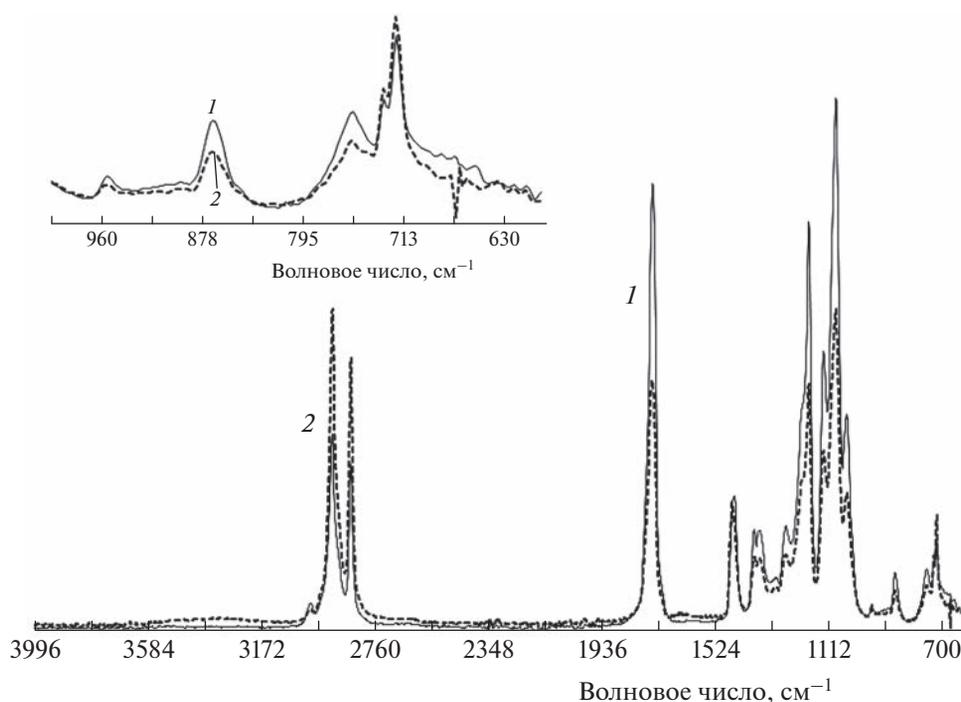


Рис. 5. ИК-спектры (МНПВО) смеси полилактида и полиэтилена состава 30 ПЛА/20 ПЭНП/50 ПЭНПс до (1) и после (2) воздействия воды.

чи теплофизические характеристики наиболее изменились после действия воды, является смесь, содержащая 30 мас.% ПЭНПс. Температуры стеклования (T_g) всех образцов понизились незначительно: на 1–1.5°C. Степень кристалличности ПЛА, соответственно, увеличилась на 1–4% за счет влияния воды на аморфную фазу полилактида.

Для оценки изменений в структуре смеси до и после действия воды были использованы ИК-спектры образцов. На рис. 5 представлены ИК-спектры композиций с содержанием 50 мас.% ПЭНПс.

Исследование показало, что в результате гидролитической деструкции смесей наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в областях, характерных для структурных фрагментов ПЛА: при 755 и 870 см⁻¹, которые относятся к колебаниям связи –С–С– кристаллической и аморфной фаз полилактида соответственно [36, 37]. Данным фактом подтверждается протекание процесса гидролитической деструкции. Интенсивность полосы в области 720 см⁻¹ немного увеличивается. Последнее, возможно, указывает на то, что молекулы воды более активно взаимодействуют с молекулами ПЛА, чем с молекулами ПЭНП. Таким образом, при разрушении ПЛА отчетливее проявляются структурно-чувствительные полосы ПЭНП. Это подтверждается усилением интенсивности полос в области 2968–2820 см⁻¹, т.е. вкладом колебаний связей –С–Н– полиэтилена. При этом происходит снижение интенсивности полосы при 1720 см⁻¹. Данная полоса соответствует валентным колебаниям карбонильной группы –С=О в предельных алифатических эфирах и карбоновых кислотах, она также присутствует и в образце состаренного ПЭНП [18]. Однако в представленном исследовании уменьшение интенсивности вышеуказанной полосы, скорее всего, связано с разрушением матрицы полилактида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована структура смесевых композиций ПЛА/ПЭНП и ПЛА/ПЭНП/ПЭНПс после действия воды в течение 120 дней. Показано, что после действия воды разрушаются структурные элементы, принадлежащие ПЛА, что обусловлено активным взаимодействием молекул воды с молекулами ПЛА, в то время как вода не оказывает влияния на ПЭНП. Теплофизические свойства смесей после воздействия воды изменяются в большей степени в фазе ПЛА.

Определено, что с увеличением содержания в смесевых композициях термически состаренного полиэтилена до 50 мас.% значение степени водопоглощения возрастает до 10%, что связано с увеличением гидрофильности матрицы ПЭНПс за счет образования функциональных групп в про-

цессе окисления и, возможно, с межфазными взаимодействиями между ПЛА и ПЭНП.

В работе показано, что введение в композицию с ПЛА состаренного полиэтилена, аналога вторично переработанного полимера, приводит к созданию перспективных полимерных материалов, способных к ускоренной гидролитической деструкции в окружающей среде.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) “Новые материалы и технологии” и Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Монахова Т.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 80; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030105>
3. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
4. Тертышная Ю.В., Ольхов А.А., Шибряева Л.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 2043.
5. Anderson K.S., Lim S.H., Hillmyer M.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 3757; <https://doi.org/10.1002/app.12462>
6. Anderson K.S., Hillmyer M.A. // Polymer. 2004. V. 45. P. 8809; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.047>
7. Kim F., Choi C.N., Kim Y.D., Lee K.Y., Lee M.S. // Fiber Polym. 2004. V. 5. P. 270; <https://doi.org/10.1007/bf02875524>
8. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010173>
9. Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Подзорова М.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 50; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090090>
10. Rowland S.P. Water in Polymers; ACS Symp Series 127. Washington, DC, USA: ACS Publishing Center, 1980.
11. Auras R., Lim L.-T., Selke S., Tsuji H. Poly(Lactic Acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications: Hydrolytic Degradation. New Jersey, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 345; <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch21>
12. Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 84; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060140>
13. Huang Y., Zhang C., Pan Y., Zhou Y., Jiang L., Dan Y. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 9. P. 943; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.018>
14. Avinc O., Khoddami A. // Fibre Chem. 2009. V. 41. P. 391; <https://doi.org/10.1007/S10692-010-9213-Z>
15. Gorassi G., Pantani R. // Adv. Polym. Sci. 2016. V. 279. P. 119; https://doi.org/10.1007/12_2016_12

16. Tomihata K., Suzuki M., Ikada Y. // J. Biomed. Mater. Res. 2001. V.58. № 5. P. 511–518.
<https://doi.org/10.1002/jbm.1048>
17. Olewnik-Kruszkowska E. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 87–95.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009>
18. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2021. № 9. С. 1791–1797.
19. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820;
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
20. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 6. С. 737;
<https://doi.org/10.1134/S0044461819060069>
21. Matta A.K., Umataheswara Rao R., Suman K.N.S., Rambabu V. // Proc. Mater. Sci. 2014. V. 6. P. 1266;
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.201>
22. Wachirahuttapong S., Thongpin C., Sombatsomporn N. // Energy Procedia. 2016. № 89. P. 198;
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.05.026>
23. Graupner N.A., Müssig J. // Composites: Part A. 2011. V. 42. P. 2010;
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.09.007>
24. Reddy N., Nama D., Yang Y. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 233;
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.09.005>
25. Poon B., Dias P., Ansems P. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. P. 489;
<https://doi.org/10.1002/APP.25243>
26. Poon B.C., Chum S.P., Hiltner A., Baer E. // Polymer. 2004. V. 45. P. 893;
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.018>
27. Pollock G., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 163;
<https://doi.org/10.1002/app.1994.070520205>
28. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2009. Т. 51. № 10. С. 1783.
29. Stepanov E.V., Shuman T.L., Nazarenko S. et al. // Macromol. 1998. V. 31. P. 4551.
30. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 377.
31. de Jong S.J., Arias E.R., Rijkers D.T.S. et al. // Polymer. 2001. V. 42. № 7. P. 2795;
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00646-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00646-7)
32. Huang Y., Zhang Ch., Pan Y. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. № 5. P. 943;
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.018>
33. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 5. С. 638;
<https://doi.org/10.31857/S0044461821050121>
34. Odelius K., Hoglund A., Kumar S. et al. // Biomacromol. 2011. V. 12. № 4. P. 1250;
<https://doi.org/10.1021/bm1015464>
35. Holland S.J., Jolly A.M., Yasin M., Tighe B.J. // Biomaterials. 1987. V. 8. № 4. P. 289;
[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(87\)90117-7](https://doi.org/10.1016/0142-9612(87)90117-7)
36. Jorda-Vilaplana A., Fombuena V., Garcia-Garcia D., Samper M.D., Sánchez-Nácheret L. // Eur. Polym. J. 2014. V. 58. P. 23;
<https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2014.06.002>
37. Paula E., Mano V., Pereira F.V. // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. P. 1631;
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.006>

УДК 544.02

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА И ИЗ РАСТВОРА

© 2023 г. Ю. В. Тертышная^{1, 2*}, А. В. Кривандин¹, О. В. Шаталова¹¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: terj@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.02.2022;

после доработки 13.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

В работе изучены морфология и структура пленочных образцов полилактида, полученных из расплава и из раствора в хлороформе. Процесс кристаллизации полилактида протекал в неизотермических условиях. Определено, что температуры плавления и кристаллизации образца полилактида, полученного из раствора, ниже соответственно на 2 и 4 °С, чем образца, полученного из расплава. Методом оптической поляризационной микроскопии показано, что образец, полученный из раствора, имеет сферолитную структуру, а в образце полилактида, полученном из расплава, сферолиты не выявляются. Рентгеновские дифрактограммы образцов полилактида, полученных из раствора и расплава, различны. На дифрактограмме образца, полученного из раствора, присутствуют четкие рефлексы, характерные для кристаллической α -формы. Полилактид, полученный из расплава, имеет изначально рентгеноаморфную структуру, которая частично переходит в кристаллическую при отжиге (90 °С, 60 мин). Методом рентгенодифракционного анализа выявлены различия в степени кристалличности по толщине образца полилактида, полученного из раствора.

Ключевые слова: кристаллизация из раствора, кристаллизация из расплава, полилактид, температура плавления, рентгеновская дифракция, степень кристалличности.

DOI: 10.31857/S0207401X23010120, **EDN:** HQUUOV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время линейный полиэфир полилактид (ПЛА) исследуется для большого числа товарных применений в качестве экологически разлагаемого полимера и доступности возобновляемого сырья [1–3]. Полилактид нетоксичен, прозрачен, биосовместим с организмом человека, что делает его одним из самых перспективных полимеров для применения в области биотехнологии и медицины [4, 5].

Известно, что свойства полимерных материалов зависят от структуры полимеров, входящих в состав композиции [6, 7]. Прочность, эластичность, модуль упругости, ударная вязкость и многие другие характеристики зависят от структурных особенностей полимера. Для характеристики физических свойств ПЛА его поведение при плавлении и кристаллизации было изучено различными экспериментальными методами [8].

Процесс упорядочения и кристаллизации ПЛА может протекать по различным кинетически определенным путям. Многие исследователи изучали процессы изотермической кристаллизации ПЛА. В работах [9, 10] была измерена ско-

рость роста радиуса сферолитов (G) образцов пленок ПЛА в зависимости от температуры изотермической кристаллизации с помощью оптической микроскопии. Полученная зависимость величины G от температуры кристаллизации имела вид колоколообразной кривой.

Для ПЛА известны четыре кристаллические модификации: α -, β -, γ - и δ -формы (δ -форму также называют α' -формой) [11–17]. Наиболее распространенными полиморфами являются α - и δ -формы [11, 15, 17]. α -Форма образуется при кристаллизации из разбавленных растворов или при достаточно высокой температуре кристаллизации (больше ~110–120 °С) образцов, получаемых из расплава. При более низкой температуре кристаллизации (~80–110 °С) обычно образуется δ -форма, которая структурно близка к α -форме, но имеет более низкую степень упорядоченности полимерных цепей [17]. β -Форма [13, 15] наблюдается при высоком коэффициенте и высокой температуре вытяжки. γ -Форма была получена путем эпитаксиальной кристаллизации на гексаметилбензоле [16].

В работе [18] методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеновской дифракции было проведено исследование ПЛА разных производителей и пленок, полученных из расплавов этих ПЛА, как непосредственно после охлаждения расплава, так и после проведенного впоследствии отжига.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование формирования кристаллических структур из раствора и из расплава полилактида термическим, оптическим и рентгенодифракционным методами и оценка корреляции этих методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

В работе исследованы пленочные образцы ПЛА, полученные из гранулированного ПЛА марки 4032D фирмы Nature Works (USA) с молекулярной массой $1.7 \cdot 10^5$ г/моль и плотностью 1.24 г/см³. Пленки ПЛА из расплава (ПЛА1) были получены на полиамидной подложке на лабораторном прессе ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева смыкающихся плит при $T = 185–190$ °С с последующим охлаждением на воздухе при комнатной температуре. Отжиг образцов проводили при 90 °С в течение 60 мин. При получении пленок ПЛА из раствора (ПЛА2) в качестве растворителя использовали хлороформ. Концентрация ПЛА в растворе хлороформа составляла 5 мас.%. Полученный раствор поливали в чашки Петри, оставляли при $T = (22 \pm 2)$ °С на 48 ч. Толщина полученных пленочных образцов ПЛА из расплава и из раствора составляла 150–200 мкм.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследование теплофизических характеристик пленочных образцов методом ДСК осуществляли на приборе DSC 204 F1 компании Netzsch (Germany) в инертной среде аргона со скоростью нагрева 10 град/мин. Точность определения температуры составляла 0.1 °С.

Величину степени кристалличности, $\chi_{кр}$, рассчитывали по формуле

$$\chi_{кр} (\%) = 100 (\Delta H_{пл} - \Delta H_{хол.кр}) / \Delta H_{пл}^* \quad (1)$$

где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{хол.кр}$ – полученные экспериментально значения теплоты плавления и теплоты холодной кристаллизации ПЛА, $\Delta H_{пл}^*$ – теплота плавления идеального кристалла ПЛА, равная 93.1 Дж/г [19].

Оптическая микроскопия

Микрофотографии исследуемых образцов были получены с помощью оптического микроско-

па Carl Zeiss Z2m (Germany) в режиме пропускания с эффектом поляризации. Для эксперимента использовалась линза с кратностью увеличения 100×.

Рентгенодифракционный анализ

Структуру пленок ПЛА исследовали на просвет и на отражение на рентгеновском дифрактометре с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным координатным детектором ($\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучение, расстояние образец–детектор равно 140 или 90 мм). Описание дифрактометра приведено в работах [20, 21]. Измерения по методу отражения проводили на низкофоновой монокристаллической кремниевой подложке при падении рентгеновского пучка на образец под углом 5–6 град и полном поглощении рентгеновского пучка подложкой с образцом, т.е. без рассеяния воздухом между образцом и детектором. Такие измерения были проведены при установке пленок нижней и верхней стороной к рентгеновскому пучку, что позволило сравнить структуру нижних и верхних слоев пленок (нижняя сторона пленки – сторона, обращенная к подложке при получении пленки).

Для поправки на интенсивность фонового рассеяния при съемке на просвет значения экспериментальной интенсивности рассеяния образцом умножали на коэффициент поглощения рентгеновского излучения, измеренный для этого образца, и вычитали значения интенсивности фонового рассеяния, измеренное без образца. При измерениях по методу отражения из значений экспериментальной интенсивности рассеяния образцом вычитали значения интенсивности фонового рассеяния, измеренное с кремниевой подложкой при полном поглощении рентгеновского пучка. Интенсивность рентгеновского рассеяния на дифрактограммах представляли как функцию от $S = 2\sin\theta/\lambda$ (θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения).

Степень кристалличности образцов рассчитывали по дифрактограммам (обоснование метода расчета см. в [22]) как

$$\chi_{кр} = \frac{\int I_{кр}(S) dS}{\int [I_{кр}(S) + I_{ам}(S)] dS} \cdot 100\%, \quad (2)$$

проводя численное интегрирование интенсивностей рентгеновского рассеяния кристаллической и аморфной частями образца, $I_{кр}(S)$ и $I_{ам}(S)$, в интервале $S = 1–3$ нм⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология полученных образцов ПЛА1 и ПЛА2 была исследована методом оптической по-

ляризационной микроскопии. Согласно рис. 1 структура образцов, полученных из расплава и из раствора, различна. Круговая кольцевая морфология сферолитов отчетливо наблюдается в образце, полученном из раствора (рис. 1б), и совершенно не фиксируется в образце, полученном из расплава (рис. 1а). Такие сферолиты наблюдаются при изотермической кристаллизации [23], а морфология сферолитов может меняться в зависимости от условий процесса плавления—кристаллизации [24].

Кристаллизация — процесс укладки цепей полимера выпрямленной конформации в упорядоченные образования — ламели, которые потом формируют сферолиты. В растворе макромолекулы не связаны друг с другом, как в расплаве, и образуют полимерные клубки. При испарении растворителя происходят увеличение концентрации полимера, взаимодействие между цепями и, как итог, кристаллизация. Цепи полимера в разбавленном растворе (в данном случае — 5%-ном) имеют большую подвижность, чем в расплаве, и образование упорядоченных структур более вероятно. Очевидно, что различия, связанные с условиями кристаллизации, должны отражаться на теплофизических характеристиках полимера.

Теплофизические характеристики образцов ПЛА, полученных при неизотермической кристаллизации из раствора и из расплава, представлены в табл. 1, а термограммы плавления — на рис. 2. По данным разных исследователей температура стеклования (T_g) ПЛА находится в интервале 55–65 °С. Температура стеклования обоих исследованных нами образцов ПЛА входит в указанный интервал и составляет 60 °С (табл. 1). Температуры плавления ($T_{пл}$) ПЛА1 и ПЛА2 различаются на ~2 °С, а температура холодной кристаллизации ($T_{кр}$) образца, полученного из раствора, ниже на ~4 °С (табл. 1). Процесс упорядочения и кристаллизации ПЛА может протекать по различным кинетически определенным путям. Как известно, снижение $T_{кр}$ свидетельствует о более быстром процессе образования кристаллических структур. Чем ниже $T_{кр}$, тем менее равновесно идет процесс кристаллизации, тем шире разброс по размерам кристаллитов и интервал плавления. Чем ниже $T_{кр}$, тем меньше средний радиус сферолитов и $T_{пл}$ полимера. Снижение температуры плавления с понижением температуры кристаллизации наблюдается в проведенном эксперименте.

Самое значимое различие наблюдается в величине степени кристалличности: 30% для образца, полученного из раствора, и 2% для образца, полученного из расплава (табл. 1). Для более детального изучения структуры кристаллических образований в пленочных образцах ПЛА1 и ПЛА2 был использован метод рентгеновской дифракции.

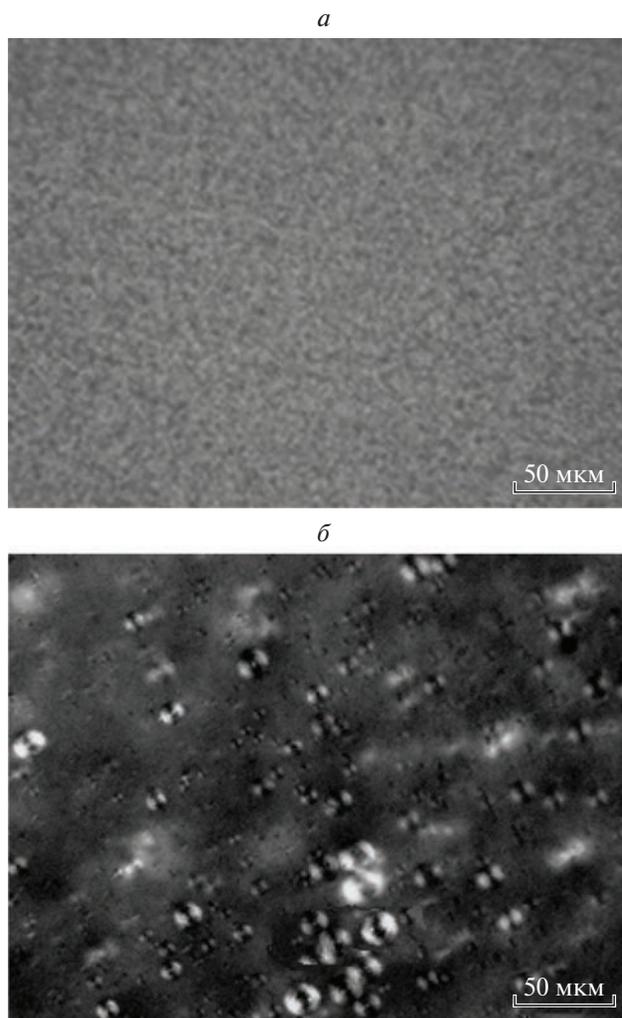


Рис. 1. Микрофотографии образцов ПЛА, полученных из расплава (а) и из раствора (б).

На дифрактограмме пленки ПЛА1, полученной из расплава (рис. 3, кривая 1), отсутствуют дифракционные максимумы (рефлексы) кристаллической фазы ПЛА и наблюдается только очень широкий (диффузный) дифракционный максимум в интервале $S \approx 1-3 \text{ нм}^{-1}$, который свидетельствует о рентгеноаморфной структуре такого образца. Аналогичная рентгеноаморфная структура ПЛА была получена при быстром охлаждении расплава ПЛА и в других работах, напри-

Таблица 1. Теплофизические характеристики пленочных образцов полилактида, полученных из расплава (ПЛА1) и из раствора (ПЛА2)

Образец ПЛА	T_g , °С	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	$\chi_{кр}$, %
ПЛА1	60	167.5	97.8	2
ПЛА2	60	165.3	93.4	30

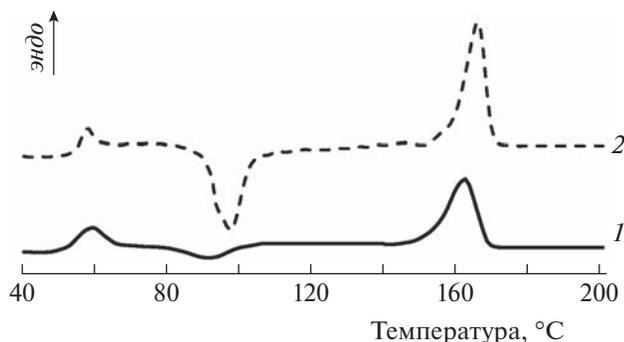


Рис. 2. Термограммы плавления образцов ПЛА, полученных из раствора (1) и из расплава (2).

мер в работе [14]. Эта структура является метастабильной. После отжига образца с такой структурой (90°C, 60 мин) на его дифрактограмме появились рефлексы кристаллической фазы (рис. 3, кривая 2). Степень кристалличности этого образца после отжига, рассчитанная по формуле (2), составляет ~40%.

Образцы, полученные из расплава, имеют рентгеноаморфную метастабильную структуру по той причине, что без участия каких-либо внешних сил полимерные цепи ПЛА не обладают достаточной сегментарной подвижностью для того, чтобы при охлаждении расплава могла образовываться кристаллическая структура. При температуре выше T_c подвижность сегментов полимерных цепей возрастает, что позволяет им при отжиге образовывать завершённую кристаллическую структуру. Появление дифракционных максимумов в результате отжига образца, полученного из расплава ПЛА, подтверждает факт такой кристаллизации жесткоцепного полимера.

На дифрактограмме отожженного образца ПЛА (рис. 3, кривая 2) присутствует четыре рефлекса кристаллической фазы: рефлекс высокой интенсивности при $S = 1.89 \text{ нм}^{-1}$ ($2\theta = 16.7^\circ$), рефлекс средней интенсивности при $S = 2.14 \text{ нм}^{-1}$ ($2\theta = 19.0^\circ$) и два рефлекса низкой интенсивности при $S = 2.75$ и $S = 3.25 \text{ нм}^{-1}$ ($2\theta = 24.5^\circ$ и 29.0°). Аналогичные дифрактограммы были получены авторами работ [18, 25–27] для образцов ПЛА после кристаллизации при температурах от ~80 до ~110°C. Максимумы на этих дифрактограммах в работах [18, 25] были интерпретированы как рефлексы кристаллической β -формы ПЛА. Ошибочность такой интерпретации была признана авторами работы [25] в публикации [26]. К настоящему времени накоплено значительное количество экспериментальных данных [26–30], которые показывают, что при температурах кристаллизации ПЛА ~80–110°C обычно образуется δ -форма, а не β -форма этого полимера.

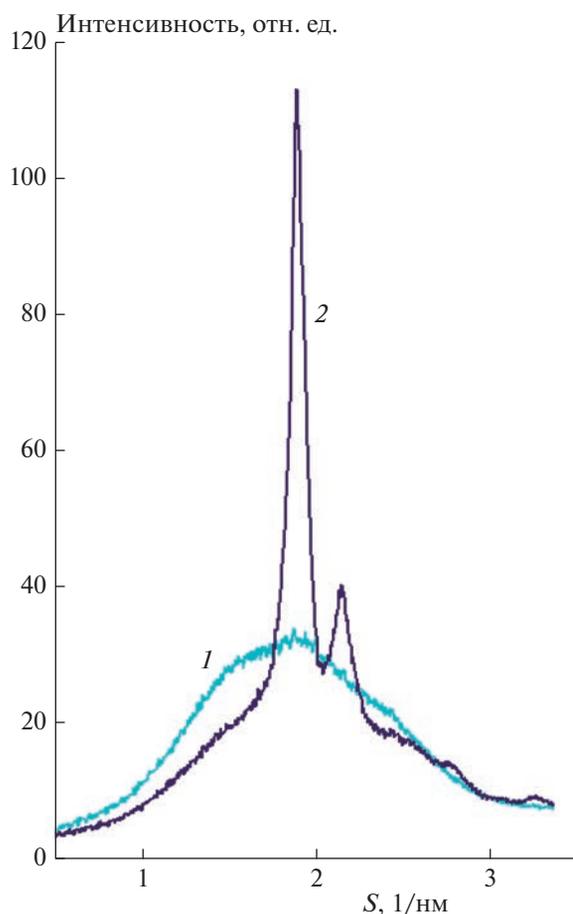


Рис. 3. Дифрактограммы образца ПЛА, полученного из расплава (1) и затем отожженного при 90°C в течение 60 мин (2). Измерения на просвет.

Но надо отметить, что несмотря на общее сходство (по числу и относительной интенсивности рефлексов кристаллической фазы) дифрактограммы исследованного образца ПЛА1 (рис. 3, кривая 2) с дифрактограммами образцов ПЛА, содержащих кристаллическую δ -форму [25–30], положение двух основных рефлексов на дифрактограмме исследуемого образца ближе к положению рефлексов α -формы, чем δ -формы. Это видно как из результатов проведенных расчетов (табл. 2), так и из сравнения с результатами работ [25–30]. Возможность роста кристаллитов α -формы ПЛА при температурах отжига 80–90°C была недавно показана для образцов ПЛА с низкой молекулярной массой (1700 и 5500 г/моль) [29] и образца с молекулярной массой $9.3 \cdot 10^4$ г/моль после его предварительной непродолжительной выдержки при 130°C [30], которая, по-видимому, привела к образованию большого количества кристаллических зародышей α -формы. Не исключено, что в условиях получения образцов ПЛА1 из расплава при их сравнительно медленном охлаждении на воздухе также могло появиться достаточ-

ное количество подобных зародышей, благодаря чему при последующем отжиге образовывалась кристаллическая α -форма ПЛА. Следует еще раз подчеркнуть, что число рефлексов на дифрактограмме образца ПЛА1 (рис. 3, кривая 2) соответствует дифрактограммам образцов ПЛА с кристаллической δ -формой, и это число значительно меньше, чем обычно наблюдается на дифрактограммах образцов ПЛА с кристаллической α -формой полилактида [25–30]. По-видимому, если после отжига при 90°C образцов ПЛА1 действительно образуется кристаллическая α -форма ПЛА, то она, скорее всего, имеет весьма несовершенную кристаллическую структуру.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что вопрос о том, какую кристаллическую форму (α - или δ -форму) имеют образцы ПЛА1, полученные из расплава и отожженные при 90°C в течение 60 мин, пока нельзя считать решенным. Параметры кристаллических решеток α - и δ -форм ПЛА очень близки [11, 31], что затрудняет идентификацию этих форм по положению рефлексов на дифрактограммах.

Структура кристаллических образований в пленке ПЛА2, полученной из раствора, была изучена методом рентгеновской дифракции при съемке на просвет и на отражение. Как видно из полученных дифрактограмм (рис. 4, 5), такая пленка имеет аморфно-кристаллическое строение. На дифрактограммах пленки ПЛА2, полученных при съемке на просвет (рис. 4) и на отражение (рис. 5), присутствуют одни и те же дифракционные максимумы, характерные для кристаллической α -формы ПЛА [25–30]. При этом дифрактограммы, полученные при съемке на отражение верхней и нижней сторонами пленки ПЛА2, существенно различаются по соотношению интенсивностей рефлексов кристаллической части и диффузного рассеяния аморфной составляющей (рис. 5). На дифрактограммах, полученных при съемке на отражение нижней стороной пленки, соприкасающейся при ее формировании с дном чашки Петри (рис. 5, кривая 2), интенсивность рефлексов кристаллической части значительно выше, чем на дифрактограммах, полученных для верхней стороны пленки (рис. 5, кривая 1). Это показывает, что содержание кристаллической фазы в нижней части пленки существенно выше, чем в ее верхней части. При расчете степени кристалличности по дифрактограммам, полученным при съемке на отражение верхней и нижней стороной пленки ПЛА2 (рис. 5), были найдены значения, равные ~18 и ~38%. Средняя величина этих значений (~28%) коррелирует с объемной степенью кристалличности этого образца (~30%), рассчитанной по дифрактограмме, полученной при съемке на просвет (рис. 4).

Таблица 2. Экспериментальные положения основных дифракционных максимумов, S_{exp} , на дифрактограмме отожженного (90°C, 60 мин) образца ПЛА, полученного из расплава, и положения S_{calc} соответствующих дифракционных максимумов, рассчитанные для α - и δ -форм ПЛА по параметрам элементарных ячеек, определенных для этих форм в работах [11, 31]

S_{exp} , нм ⁻¹	Индексы дифракции hkl	S_{calc} , нм ⁻¹	
		α -форма	δ -форма
1.89	110	1.8716	1.8598
	200	1.8721	1.8519
2.14	014	2.1326	2.1285
	113	2.1409	2.1316
	203	2.1414	2.1247

Значения степени кристалличности, рассчитанные для образца ПЛА2 по данным ДСК и рентгеновской дифракции, совпадают и составляют 30%. Следует отметить, что при термических методах исследования в процессе плавления–кристаллизации фиксируется тепловой эффект не только высокоорганизованных кристаллических структур, но и менее упорядоченных кристаллитов в метастабильном состоянии, поэтому может наблюдаться некоторая разница в величинах степени кристалличности, полученных двумя этими методами.

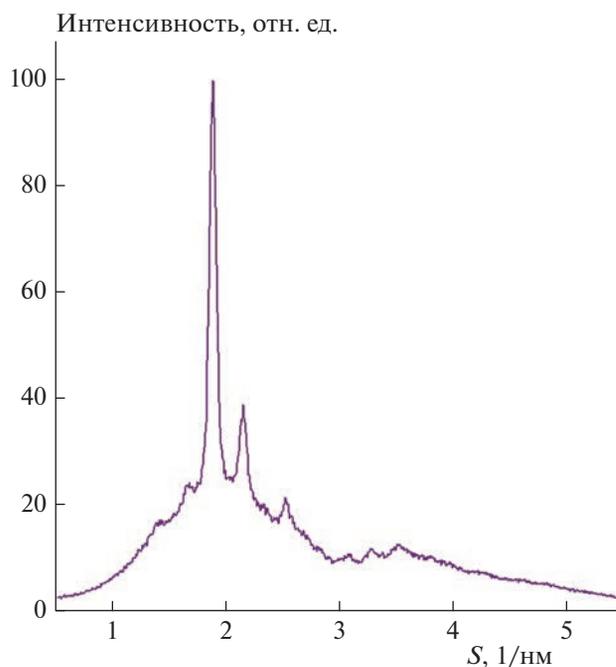


Рис. 4. Дифрактограмма образца ПЛА, полученного из раствора. Измерение на просвет.

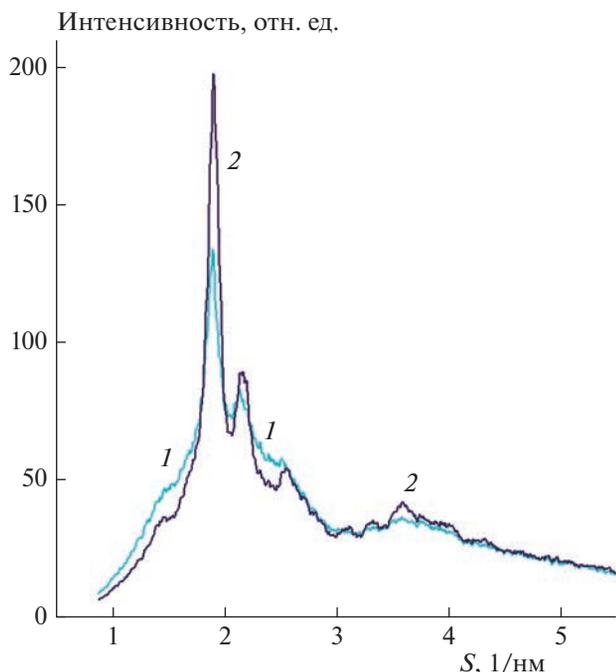


Рис. 5. Дифрактограммы образца ПЛА, полученного из раствора, измеренные на отражение верхней (1) и нижней (2) стороны пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы особенности формирования кристаллических структур при неизотермической кристаллизации полилактида из расплава и из раствора. Методом оптической поляризационной микроскопии показано различие в морфологии полученных образцов. В отличие от ПЛА, полученного из расплава, образец ПЛА, полученный из раствора, имеет сферолитную структуру.

Температуры плавления и холодной кристаллизации образца, полученного из расплава, выше на несколько градусов по сравнению с ПЛА, полученным из раствора. При этом степень кристалличности образцов ПЛА1 и ПЛА2 составляет по данным ДСК 2% и 30% соответственно. Данные вышеуказанных методов коррелируют с результатами рентгенодифракционного исследования, которое показало, что образец ПЛА, полученный из раствора, содержит кристаллическую α -форму и имеет степень кристалличности $\sim 30\%$, а образец ПЛА, полученный из расплава, имеет метастабильную рентгеноаморфную структуру, которая при отжиге (90°C , 60 мин) частично переходит в кристаллическую α - или δ -форму. Для образца ПЛА, полученного из раствора, выявлены различия в степени кристалличности по толщине пленки.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП

ИБХФ РАН) “Новые материалы и технологии” и Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P.* // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. P. 8493; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
2. *Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 2. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
3. *Xiao L., Wang B., Yang G., Gauthier M.* *Biomedical Science, Engineering and Technology* / Ed. Ghista D.N. London, UK: Intech Open, 2012. Ch. 11. P. 247; <https://doi.org/10.5772/1020>
4. *Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19090097>
5. *Тертышная Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 11. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110138>
6. *Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 6. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060096>
7. *Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 12. С. 42; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120153>
8. *Yasuniwa M., Iura K., Dan Y.* // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 5398; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.012>
9. *Vasanthakumari R., Pennings A.J.* // *Ibid.* 1983. V. 24. P. 175.
10. *Miyata T., Masuko T.* // *Ibid.* 1998. V. 39. P. 5515.
11. *Wasanasuk K., Tashiro K., Hanesaka M. et al.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 6441.
12. *Kobayashi J., Asahi T., Ichiki M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 2957.
13. *Puiggali J., Ikada Y., Tsuji H., Lotz B.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 8921.
14. *Ohtani Y., Okumura K., Kawaguchi A.* // *J. Macromol. Sci. Phys.: B.* 2003. V. 42. P. 875; <https://doi.org/10.1081/MB-120021612>
15. *Hoogsten W., Postema A.R., Pennings A.J., Brinke G., Zugenmaier P.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. P. 634.
16. *Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 8909.
17. *Wang H., Zhang J., Tashiro K.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 3285.
18. *Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Шибрѐва Л.С.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2016. Т. 58. № 1. С. 54; <https://doi.org/10.7868/S2308112016010119>
19. *Lim L.-T., Auras R., Rubino M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
20. *Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L.* // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 5789.

21. *Кривандин А.В., Фаткуллина Л.Д., Шаталова О.В., Голощапов А.Н., Бурлакова Е.Б.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 5. С. 91.
22. *Вайнштейн Б.К.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
23. *Lorenzo M.L.* // Europ. Polym. J. 2005. V. 41. P. 569; <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.020>
24. *Xu J., Guo B.-H., Zhou J.-J., Li L., Wu J., Kowalczyk M.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 9176.
25. *Yasuniwa M., Tsubakihara S., Iura K. et al.* // Ibid. 2006. V. 47. P. 7554; <https://doi.org/>. *Yasuniwa M., Sakamoto K., Ono Y., Kawahara W.* // Ibid. 2008. V. 49. P. 1943; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.08.054>
26. *Yasuniwa M., Sakamoto K., Ono Y., Kawahara W.* // Ibid. 2008. V. 49. P. 1943; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.034>
27. *Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A.J.* // Macromolecules. 2008. V. 4. P. 1352; <https://doi.org/10.1021/ma0706071>
28. *Huang Z., Zhong M., Yang H. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. 3377; <https://doi.org/10.3390/polym13193377>
29. *Zhang L., Zhao G., Wang G.* // Ibid. 2021. V. 13. 3280; <https://doi.org/10.3390/polym13193280>
30. *Hu C., Lv T., Li J., Huang S. et al.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2019. V. 1. P. 2552; <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00722>
31. *Wasanasuk K., Tashiro K.* // Polymer. 2011. V. 52. P. 6097; <https://doi.org/10.3390/polym13193280>

УДК 678

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВОЙ СМЕСИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУРФУРИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ

© 2023 г. Т. В. Петрова^{1*}, И. В. Третьяков¹, В. И. Солодилов¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tyara.2312@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022;

после доработки 11.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Исследовано эпоксиполисульфоновое связующее, модифицированное активным разбавителем – фурфурилглицидиловым эфиром (ФГЭ). Добавление ФГЭ значительно улучшает температурные технологические параметры высоковязкого связующего. Температура переработки модифицированных связующих изменяется в интервале 80–120 °С в зависимости от концентрации ФГЭ. Фазовый распад связующего при его приготовлении не наблюдался, а происходил во время отверждения. Температура стеклования матриц на основе полученного связующего остается на высоком уровне: 100–107 °С. Тип фазовой структуры, образованной в процессе отверждения гибридного связующего, зависит от концентрации ФГЭ и полисульфона марки ПСК-1.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, гибридное связующее, переработка, активный разбавитель, полисульфон, вязкость, температура стеклования.

DOI: 10.31857/S0207401X23010089, EDN: MWXDZF

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) применяются в различных областях техники. Для придания им новых свойств используют разные виды модифицирования [1–4]. Один из путей модифицирования направлен на увеличение трещиностойкости матриц армированных пластиков для предотвращения преждевременного выхода из эксплуатации изделий на их основе [5–8]. Для увеличения сопротивляемости ПКМ к образованию трещин их матрицы изготавливают из полимерной смеси, которая содержит реактопласт и теплостойкий термопластичный полимер. Трещиностойкость как матриц, так и армированных пластиков повышается с ростом концентрации термопластичного модификатора [9–12]. Однако с увеличением содержания реактопласта повышается вязкость связующего, что существенно ухудшает технологические свойства полимерной смеси и влияет на условия переработки [13–15].

Для снижения вязкости полимерных смесей на основе реактопласта, модифицированного термопластичным полимером, применяют летучие растворители и активные разбавители [8, 15–17]. Добавление летучего растворителя в гибридное связующее приводит к повышению пористости

композиционного материала, так как при испарении растворителя в матрице образуются поры, что снижает прочность армированного пластика. Использование активных разбавителей предпочтительнее. Тем не менее не все активные разбавители полностью совместимы с системами реактопласт–термопласт, так как при переработке трехкомпонентной системы может происходить фазовый распад, который не позволит получить материал с требуемой микроструктурой. В работе [18] нами была исследована система эпоксидный олигомер (ЭО) – полисульфон марки ПСК-1 – изометилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА), который модифицировали активным разбавителем – фурфурилглицидиловым эфиром (ФГЭ). Было установлено, что в зависимости от содержания ФГЭ вязкость гибридного связующего значительно снижается и температура переработки изменяется в интервале от 40 до 80 °С. В работе [19] были исследованы трещиностойкость и морфология поверхности разрушения матрицы на основе этой системы. Было показано, что значения трещиностойкости гибридных матриц выше по сравнению с немодифицированной матрицей. Концентрация активного разбавителя ФГЭ влияло на фазовую структуру матрицы, которая образовывалась при отверждении связующего.

Таблица 1. Состав полимерных смесей

Обозначение смеси, содержащей ПСК-1 (П) и ФГЭ (Ф)	Содержание компонентов, мас. %			
	ЭД-20	ПСК-1	ФГЭ	ТЭАТ
П20/Ф0	100	20	—	10
П10/Ф20	100	10	20	12
П20/Ф20	100	20	20	12
П20/Ф10	100	20	10	11
П15/Ф20	100	15	20	12

Значения трещиностойкости менялись в зависимости от фазовой структуры гибридных матриц.

Данная работа – продолжение ранее проводившихся исследований и отличается от последних типом использованного отвердителя. Таким образом, цель работы состоит в исследовании температурных технологических свойств гибридных связующих и структуры матриц на их основе.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве эпоксидного олигомера использовали смолу марки CHS EPOXY 520 производства компании Spolchemie (Чехия). Для модифицирования ЭО использовали активный разбавитель ФГЭ производства ООО “ДОРЭС” (Россия) и полисульфон марки ПСК-1 производства АО “НИИПМ” (Россия) с молекулярной массой 35000 г/моль.

Эпоксиполисульфоновую систему получали путем растворения ПСК-1 в ЭО при температуре 100–120 °С. Перемешивание продолжали до получения гомогенной смеси, в которую добавляли активный разбавитель ФГЭ. При добавлении

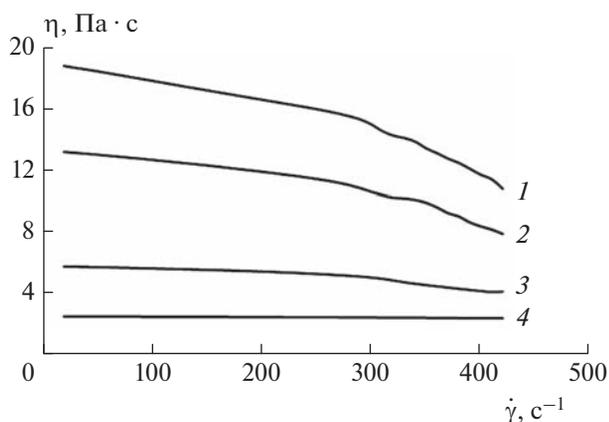


Рис. 1. Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для эпоксидных связующих с разным соотношением модификаторов ПСК-1 (П) и ФГЭ (Ф) при температуре 80 °С: 1 – П20/Ф0, 2 – П20/Ф10, 3 – П20/Ф20, 4 – П15/Ф20.

ФГЭ в систему ЭО–ПСК-1 получали прозрачную смесь, что свидетельствовало об отсутствии фазового распада во время приготовления связующего. Содержание ФГЭ и ПСК-1 в эпоксидном связующем составляло от 10 до 20 мас. % от массы ЭО. В качестве отвердителя использовали триэтаноламинтитанат марки ТЭАТ-1 производства АО “ХИМЭКС Лимитед” (Россия), который вводили в количестве 10 мас. % от массы ЭО и ФГЭ. Составы полимерных смесей приведены в табл. 1.

Динамическую вязкость связующих (η) измеряли с помощью реометра MCR 702 производства компании Anton Paar GmbH (Austria) на измерительной системе конус–плоскость без добавления отвердителя. Температурный интервал испытания составлял от 40 до 120 °С, скорость сдвига $\dot{\gamma}$ изменяли от 20 до 420 с⁻¹.

Отвержденные образцы получали методом свободного литья приготовленных связующих в силиконовые формы с последующей термообработкой в течение 8 ч при 160 °С. Перед термообработкой полимерную смесь дегазировали в вакуумном термощкафу при температуре 60–70 °С в течение 15–20 мин.

Температуру стеклования T_g полимерных матриц определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix производства компании Netzsch (Germany). Температурный интервал измерения составлял от 25 до 250 °С, скорость нагрева – 10 К/мин⁻¹.

Морфологию поверхности разрушения матриц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX (Netherlands).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 приведены кривые вязкости для эпоксиполисульфоновых систем, модифицированных ФГЭ. Так же как для смесевых композиций, содержащих изо-МТГФА [18], исследованные смеси проявляют неньютоновский характер течения. При этом, чем выше температура, тем характер течения смесевых композиций ближе к неньютоновскому.

Значения вязкости многокомпонентных эпоксидных связующих при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100$ с⁻¹ приведены в табл. 2. Как говорилось ранее, добавление ПСК-1 в ЭО значительно повышает вязкость полученных систем. При концентрации ПСК-1 в ЭО 20 мас. % значение η возрастает на два порядка при 80 °С по сравнению с немодифицированным ЭО. Повышение температуры снижает вязкость системы ЭО + 20 мас. % ПСК-1.

Добавление активного разбавителя ФГЭ в систему ЭО + ПСК-1 приводит к снижению вязкости связующего. Вязкость эпоксиполисульфонового связующего, содержащего 20 мас. % ПСК-1,

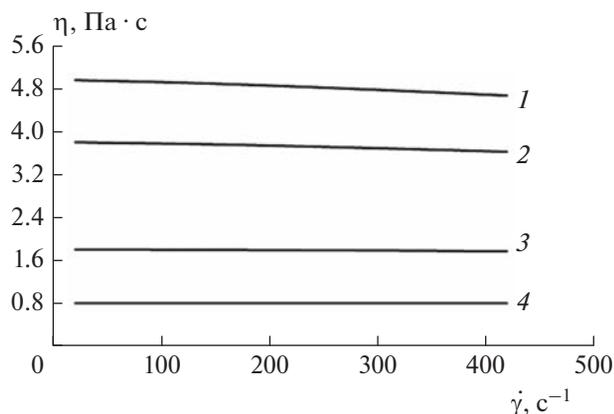


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но при температуре 100°C.

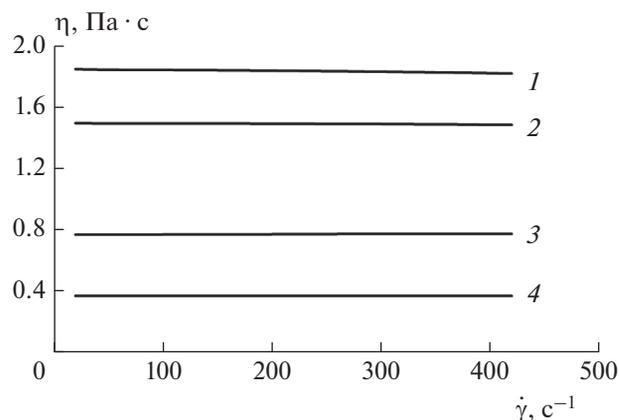


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, но при температуре 120°C.

снижается на 30% при введении 10 мас.% ФГЭ при температуре 80°C. Увеличение концентрации ФГЭ до 20 мас.% в системе ЭО + 20 мас.% ПСК-1 уменьшает вязкость на ~70%.

Как видно из табл. 2, добавление ФГЭ и повышение температуры позволяют снизить вязкость эпоксиполисульфоновых смесей до значений, сопоставимых с вязкостью немодифицированного ЭО при температурах 40–60°C. Известно [20], что для изготовления композиционных материалов традиционными методами формования используют связующие с максимальной вязкостью, равной 3–5 Па·с. В табл. 2 значения вязкости, подходящие под это требование, отмечены звездочкой. Выше 100°C могут перерабатываться все исследованные композиции. При 80°C переработке подвергается система ЭО + 15 мас.% ПСК-1 + 20 мас.% ФГЭ.

Полученные методом ДСК кривые температуры стеклования эпоксидных матриц, модифицированных ПСК-1 и ФГЭ, показаны на рис. 4. Переход из застеклованного в высокоэластическое состояние хорошо виден для всех исследованных систем и находится при температуре около 100°C. Из полученных кривых были определены значения температуры стеклования матриц, которые приведены в табл. 3. По данным ДСК значения

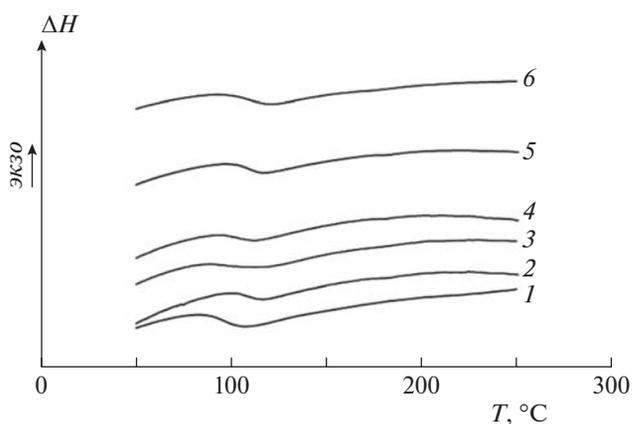


Рис. 4. Термограммы отвержденных эпоксидных связующих, модифицированных ПСК-1 и ФГЭ: 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П10/Ф20, 4 – П20/Ф20, 5 – П20/Ф10, 6 – П15/Ф20.

температуры стеклования меняются незначительно. При введении ПСК-1 значения T_g повышаются. Добавление 20 мас.% ПСК-1 в немодифицированную систему приводит к увеличению температуры стеклования с 98 до 107°C. При увеличении концентрации ФГЭ в системе ЭО + 20 мас.% ПСК-1

Таблица 2. Вязкость модифицированных эпоксидных систем при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$

Содержание ПСК-1, мас.%	Содержание ФГЭ, мас.%	Вязкость, Па·с				
		40°C	60°C	80°C	100°C	120°C
0	0	1.48	0.23	0.07	—	—
20	0	—	—	17.79	4.92*	1.85*
20	20	38.95	17.05	5.60	1.82*	0.77*
20	10	11.34	—	12.64	3.77*	1.50*
15	20	25.89	10.44	2.44*	0.83*	0.37*

*Значения вязкости, при которых связующее может быть переработано традиционными методами.

Таблица 3. Температура стеклования эпоксидных матриц, модифицированных ПСК-1 и ФГЭ, полученная методом ДСК

Маркировка образца	Температура стеклования, °С		
	начало	середина	конец
П0/Ф0	88	98	106
П20/Ф0	99	107	116
П10/Ф20	84	100	117
П20/Ф20	94	103	112
П20/Ф10	98	106	116
П15/Ф20	94	108	120

(образец П20/Ф0) температура стеклования снижается. Значение T_g эпоксиполисульфоновой матрицы с содержанием 20 мас.% ПСК-1 снизилось на 4°С при добавлении 20 мас.% ФГЭ.

Микрофотографии поверхности сколов эпоксиполисульфоновых матриц, модифицированных активным разбавителем, приведены на рис. 5. Из анализа микрофотографий видно, что отвержденные системы представляют собой гетерогенную структуру типа “матрица–дисперсия”. Добавле-

ние 20 мас.% ПСК-1 в эпоксидную матрицу приводит к образованию структуры, где полисульфон представляет собой непрерывную фазу, а ЭО – дисперсную фазу с размером частиц от 3 до 20 мкм (рис. 5а). Введение в эту систему ФГЭ усложняет морфологию поверхности. При содержании 10 мас.% ФГЭ видны крупные фазы ЭО с размером частиц 32.5–133 мкм (рис. 5б). В непрерывной “сетке из термопластичной фазы” наблюдаются включения дисперсной фазы ЭО с размером частиц 0.6–3.8 мкм.

При увеличении концентрации ФГЭ до 20 мас.% образуется еще более сложная структура (рис. 5в). На ней видны разного размера области эпоксидной матрицы с мелкодисперсной фазой ПСК-1 и разной густоты непрерывной сетка из термопластичной фазы, содержащей дисперсную фазу ЭО (2–7 мкм). Снижение содержания ПСК-1 в гибридной матрице уменьшает развитость поверхности разрушения образца. При концентрации ПСК-1 10 мас.% образуется структура, которая представляет собой эпоксидную матрицу с мелкодисперсной фазой ПСК-1 с размером частиц 1–2.7 мкм (рис. 5г).

На микрофотографии системы ЭО + 15 мас.% ПСК-1 + 20 мас.% ФГЭ видны две области

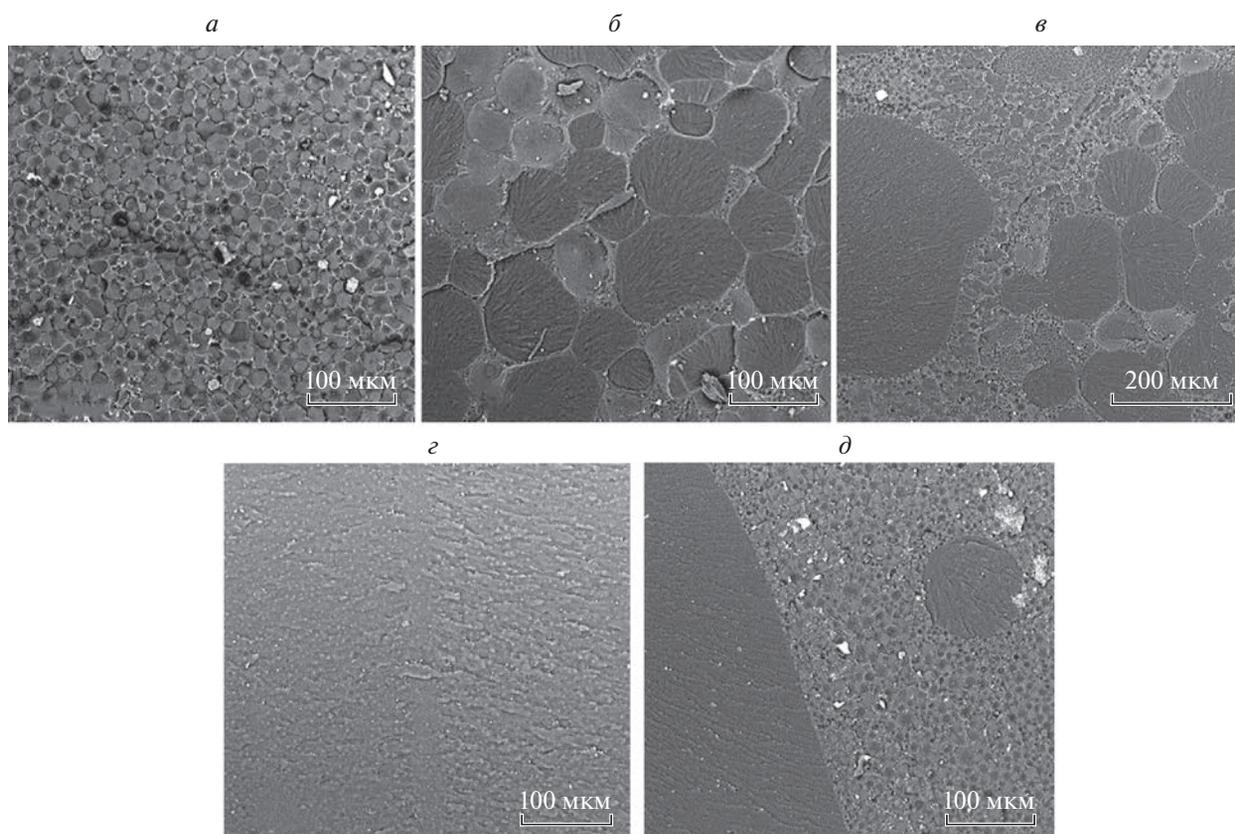


Рис. 5. Микрофотографии сколов эпоксидной матрицы, модифицированных ПСК-1/ФГЭ (мас.%): а – 20/0, б – 20/10, в – 20/20, г – 10/20, д – 15/20.

(рис. 5д). Первая область представляет собой эпоксидную матрицу с распределенной мелко-дисперсной термопластичной фазой, вторая область – непрерывную фазу, обогащенную ПСК-1, и дисперсную фазу ЭО с размером частиц 1.6–16.6 мкм.

Ранее было установлено [19], что трещиностойкость матриц на основе смесевых связующих увеличивается при образовании непрерывной фазы ПСК-1 или взаимопроникающих фаз. Для гибридных связующих, отвержденных триэтаноламинтитанатом, получены похожие структуры эпоксидной матрицы. На основании этого можно ожидать высокие значения трещиностойкости исследованных полимерных систем (матриц) и армированных пластиков на их основе.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, введение ФГЭ в систему ЭО + ПСК-1 + ТЭАТ приводит к значительному снижению вязкости связующих. Фазовый распад, в свою очередь, происходит в процессе отверждения систем. Полученные гибридные связующие могут перерабатываться в диапазоне температур от 80 до 120 °С в зависимости от содержания ФГЭ.

Температура стеклования отвержденных эпоксиполисульфоновых смесей практически не изменяется при введении активного разбавителя ФГЭ и составляет около 100–108 °С.

Структура гибридных матриц зависит не только от концентрации ПСК-1, но и от количества ФГЭ. Полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения вязкости связующего с высоким содержанием ПСК-1 в несколько раз для обеспечения высокой трещиностойкости матриц и армированных пластиков на их основе.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90311.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муранов А.Н., Александров И.А., Капитанов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010106>
2. Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 75; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2001015X>
3. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т.39. № 5. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050106>
4. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмеева Н.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010021>
5. Солодилов В.И., Корохин Р.А., Горбаткина Ю.А. и др. // Механика композита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 1.
6. Петрова Т.В., Слободянюк И.О., Кирейнов А.В. и др. // Полимеры 2020: Сб. тр. XXI научн. конф. отдела полимеров и композиц. материалов. ФИЦ ХФ РАН. М.: Торус Пресс, 2020. С. 67; <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2020-27>
7. Jing H., Yang B., Jin F.L. et al. // J. Industr. Eng. Chem. 2015. V. 25. P. 9.
8. Копицына М.Н., Бессонов И.В., Котомин С.В. // Инж. журн.: наука и инновации. 2016. Т. 12. № 60. С. 1.
9. Lobanov M.V., Gulyaev A.I., Babin A.N. // Polym. Sci. Ser B. 2016. № 58. P. 1.
10. Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A., Korokhin R.A. et al. // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. № 3. P. 247; <https://doi.org/10.1134/S1995421218030176>
11. Huang M., Shen Z., Wang Y. et al. // J. Polym. Res. 2019. V. 26. № 96. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1750-4>
12. Amirova L., Schadt F., Grob M. et al. // Polym. Bull. 2022. V. 79. P. 213; <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03493-w>
13. Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю., Иванова-Мумжиева В.Г. и др. // Механика композиц. материалов и конструкций. 2014. Т. 20. № 2. С. 207.
14. Arinina M.P., Ilyin S.O., Makarova V.V. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2015. V. 57. № 2. P. 177.
15. Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. // Механика композит. материалов. 2003. Т. 39. № 6. С. 745.
16. Wang Y., Lakho D.A., Yao D. // J. Silic. Based and Compos. Mat. 2015. V. 67. № 4. P. 132; <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2015.21>
17. Rahman M.M., Hosur M., Zainuddin S. et al. // Polym. Testing. 2012. V. 31. № 8. P. 1083; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.08.010>
18. Петрова Т.В., Кирейнов А.В., Полежаев А.В., Солодилов В.И. // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 9. С. 10; <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2021-0-9-10-17>
19. Петрова Т.В., Кирейнов А.В., Полежаев А.В. и др. // Полимеры 2021: сб. тр. XXII науч. конф. отдела полимеров и композиц. материалов. ФИЦ ХФ РАН. М.: Торус Пресс, 2021. С. 108; <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2021-30>
20. Солодилов В.И., Бессонов И.В., Кирейнов А.В. и др. // Композиты и наноструктуры. 2016. Т. 8. № 2(30). С. 77.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА С ХЛОРИДОМ ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЯ

© 2023 г. М. В. Базунова^{1*}, Р. А. Мустакимов¹, Е. И. Кулиш¹

¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: mbazunova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022;

после доработки 12.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Статья посвящена изучению структурно-механических свойств полимерных гидрогелей на основе полиэлектролитных комплексов N-сукцинилхитозана с хлоридом поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмония в зависимости от состава реакционной смеси и условий получения комплексов. Методом ИК-спектроскопии исследованы типы межмолекулярного взаимодействия между компонентами комплексов. Проанализированы причины набухания коацерватов на основе полиэлектролитных комплексов N-сукцинилхитозана с хлоридом поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмония. Установлена взаимосвязь состава коацерватов со структурно-механическими и транспортными свойствами формируемых из них гелей. Разработанный подход к созданию упруго-вязких систем может быть реализован при создании гелеобразных полимерных материалов, способных к самоорганизации в системы с регулируемыми характеристиками структуры.

Ключевые слова: N-сукцинилхитозан, полимерные гели, полиэлектролитные комплексы, вязкоупругие свойства, предел текучести.

DOI: 10.31857/S0207401X23010028, **EDN:** MORFKF

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогелевые матрицы природных и синтетических полимеров, а также их смесей, представляют собой пористые и пластичные материалы, которые на сегодняшний день находят широкое применение в качестве основы для трансдермальной направленной доставки лекарств, ранозаживляющих материалов, термочувствительных тканеинженерных конструкций [1–5]. Гидрогели относят к структурно-сложным системам, изучение принципов формирования которых позволяет целенаправленно регулировать набор физико-химических и деформационно-прочностных свойств получаемых полимерных форм лекарственных средств. К одному из простейших и эффективных приемов создания гелевых материалов можно отнести непосредственное смешение двух и более разнозаряженных полиэлектролитных компонентов с формированием полиэлектролитного комплекса (ПЭК). Согласно фундаментальным работам В.А. Кабанова, А.Б. Зезина и коллег [6–8] варьирование условий проведения интерполиэлектролитной реакции позволяет получать частицы нерастворимых в водной среде (стехиометрических) комплексов, от свойств которых будут

зависеть характеристики получаемых на их основе материалов, в том числе и гелей. Так, в работах [9, 10] подбор условий получения ПЭК (соотношение ионогенных групп полиэлектролитов, порядок их смешения, концентрации исходных растворов и др.) позволяет формировать системы, в которых с течением времени могут развиваться процессы агрегации с образованием ограничено-набухаемых в гели коацерватов. Такой подход позволяет использовать способность макромолекул и их агрегатов к спонтанной межмолекулярной ассоциации через нековалентные связи, тем самым формировать трехмерные сетчатые структуры, способные упруго деформироваться в значительных пределах [11]. Структурно-механические свойства таких гелей будут напрямую зависеть от условий их получения, параметров полиэлектролитов (природа функциональных групп, плотность заряда, жесткость и длина цепи и др.) и характеристик среды (ионная сила, pH), что позволит получить материал с необходимым набором реологических и деформационно-прочностных свойств [12–14].

Композиции на основе ПЭК биополимеров привлекают внимание большого количества ис-

следователей, занимающихся вопросами применения полимерных материалов в биомедицинских целях, причем существенное число работ посвящено композициям на основе полисахарида хитозана и его сукцинированных производных [15]. В частности, такому производственному, как натриевая соль N-сукцинилхитозана (СХТЗ), которая благодаря оптимальному набору эксплуатационных и биологически активных свойств (растворимость в нейтральных водных средах, биосовместимость, гидрофильность, антибактериальная активность и пр.) находит применение в системах направленной доставки противоопухолевых препаратов при лечении онкологических заболеваний [16–19].

В настоящей работе полимерные гели формировали на основе комплекса СХТЗ с синтетическим полимером – поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмония хлоридом (ПДАДМАХ), выбор которого обусловлен его нетоксичностью, бактерицидным, противогрибковым действием и гемосовместимостью [20, 21]. Цель работы – изучение изменения реологических свойств полимерных систем на основе ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ в зависимости от состава реакционной смеси и условий получения ПЭК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие полимеры: СХТЗ с молекулярной массой 200 кДа (“Биопрогресс”, Шелково) и изоэлектрической точкой при $pH = 5.72$, имеющий структурные фрагменты (количество звеньев, мольн.%): $R-NH_2$ (~21%), $R-NHCOCH_3$ (~14%), $R-NHCOONa$ (~65%), где R-остаток звена СХТЗ; ПДАДМАХ с молекулярной массой 47 кДа (“Башкирская содовая компания”, Стерлитамак). Очистка ПДАДМАХ от избыточного содержания хлорида натрия и мономера проводилась методом диализа следующим образом: в емкость из целлофановой мембраны помещали водный 32%-ный раствор ПДАДМАХ, затем емкость опускали в бидистиллированную воду и оставляли на 24 ч при комнатной температуре. Далее раствор ПДАДМАХ сливали в отдельную тару и удаляли растворитель постепенным выпариванием ($T = 60^\circ C$).

Растворы с концентрациями полимеров 1 и 2 г/дл были приготовлены путем растворения предварительно высушенной навески полимера в определенном растворителе: в бидистиллированной воде, или в растворе NaCl (0.05 М, 0.25 М), или в фосфатном ($pH = 6.86$) буферном растворе. ПЭК получали постепенным добавлением по каплям раствора СХТЗ к раствору ПДАДМАХ при непрерывном перемешивании. Состав электро-

литных комплексов выражали через мольные соотношения исходных полиэлектролитов z :

$$z = \frac{[ПДАДМАХ]V_{ПДАДМАХ}}{[СХТЗ]V_{СХТЗ}},$$

где [ПДАДМАХ] и [СХТЗ] – молярные концентрации ионогенных звеньев ПДАДМАХ, СХТЗ (моль/л); $V_{ПДАДМАХ}$ и $V_{СХТЗ}$ – объемы растворов соответствующих компонентов (л).

Мольное соотношение ионогенных звеньев, начиная с которого система СХТЗ–ПДАДМАХ теряет седиментационную устойчивость и происходит выпадение осадка, равно 0.5 [22]. Доля ионогенных групп ПДАДМАХ, вступивших в электростатическое взаимодействие, определена по количеству выделившихся контрионов с помощью аргентометрического титрования в присутствии индикатора – хромата калия [23].

Выпавшие осадки ПЭК с мольными соотношениями $z = 0.5$ (ПЭК-0.5) и 1.0 (ПЭК-1) набухали в течение 180 мин, набухшие коацерваты отделяли декантацией от жидкой фазы и высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы. Затем высушенные образцы помещали в дисперсионную среду, в которой получали осадок. Через определенные промежутки времени фиксировали объем поглощенного растворителя и находили объемную степень набухания α по формуле [24]

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V_0 – объем исходного полимера, V – объем набухшего полимера.

Значение константы скорости набухания $k_{наб}$ определяли как тангенс угла наклона зависимости $\ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_t}$ (α_{max} – равновесная степень набухания) от времени t .

Инфракрасные спектры поглощения исходных полимеров и ПЭК исследовали с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) в диапазоне $500-4000 \text{ см}^{-1}$. Реологические исследования растворов полимеров и полимерных комплексов проводили на модульном динамическом реометре “Haake Mars III” (Thermo Fisher, Германия) при температуре $(25 \pm 1)^\circ C$ с использованием системы типа “плоскость–конус” с диаметром 35 мм и углом при вершине конуса 2° в двух режимах – непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига $0.1-100 \text{ с}^{-1}$ и в осцилляционном режиме. Тесты с частотной разверткой проводили при значении напряжения сдвига, входящего в диапазон линейной вязкоупругости (LVR-диапазон), равном при 1 Па. Пределы теку-

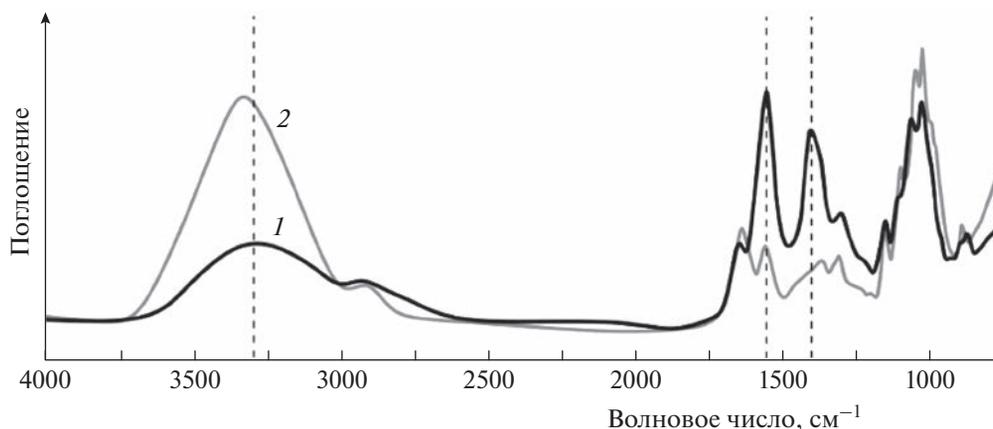


Рис. 1. ИК-спектры СХТЗ (1) и ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ (2).

чести гелей определяли в режиме с установленной линейной скоростью сдвига с расчетом по методу Хершеля–Бакли и Кассона [25].

Также из рассчитанных значений равновесного модуля накоплений G'_p [26] были вычислены: концентрация эластически активных цепей сетки на единицу объема (v_e , м³) и расстояние между двумя точками сшивания в полимерном геле (ξ , нм) согласно уравнениям [27]

$$v_e = \frac{G'_p N_A}{RT},$$

$$\xi = \left(\frac{G'_p N_A}{RT} \right)^{-\frac{1}{3}},$$

где G'_p – равновесный модуль упругости, N_A – постоянная Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, T – температура измерения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что добавление небольших порций полиэлектролита с меньшей молекулярной массой (блокирующего полиэлектролита (БПЭ)) к более длинноцепному компоненту (лиофилизующий полиэлектролит) приводит к образованию водорастворимых комплексов (нестехиометрических ПЭК или НПЭК). С увеличением количества БПЭ до некоторой критической концентрации в системе происходит образование достаточного числа солевых связей между макромолекулами, и наравне с НПЭК образуется нерастворимый в водной среде стехиометричный комплекс (СПЭК) [5].

Для макромолекул СХТЗ характерно наличие изоэлектрической точки при рН = 5.72, характеризующей отсутствие заряда на поверхности мак-

ромолекул. В настоящей работе изучение систем на основе СХТЗ проводили при рН выше изоэлектрической точки, т.е. в условиях, когда происходит ионизация карбоксилатных групп. Наличие взаимодействия между разнозаряженными компонентами ПЭК на основе СХТЗ и ПДАДМАХ можно наблюдать невооруженным глазом, так как при смешении небольших порций растворов наблюдается визуально различимая опалесценция, которая усиливается при увеличении концентрации компонентов комплексов. Для анализа возможных типов межмолекулярного взаимодействия, которые могут возникать между компонентами ПЭК наряду с ионными связями, были проведены спектроскопические исследования образцов комплексов. Об образовании ионных связей свидетельствует тот факт, что в ИК-спектре ПЭК по сравнению со спектром СХТЗ (рис. 1) не наблюдается полосы деформационных колебаний карбоксилат-аниона в области 1400 см⁻¹. В области 1593–1600 см⁻¹ присутствует полоса деформационных колебаний аминогруппы, интенсивность которой, вероятно, уменьшается в результате взаимодействия с ионами Cl⁻. Увеличение интенсивности и смещение уширенного сигнала в области 3600–3000 см⁻¹ может свидетельствовать о формировании в системе внутри- и межмолекулярных водородных связей, которые могут способствовать дополнительной стабилизации трехмерных сеток.

В данной работе исследуемые гели получены набуханием осадков СПЭК на основе СХТЗ и ПДАДМАХ (рис. 2). Установлено, что набухание с дальнейшим формированием гелей происходило именно для осадков ПЭК, полученных путем добавления СХТЗ к ПДАДМАХ, а не в обратном порядке. Подобную закономерность можно связать с тем, что СХТЗ играет в комплексе роль лиофилизующего компонента в связи с его большей



Рис. 2. Внешний вид геля ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ с мольным соотношением ионогенных звеньев, равным единице.

молекулярной массой по сравнению с ПДАДМАХ. Набухание в этой полимерной системе может быть объяснено следующими причинами:

во-первых, наличием в трехмерной структуре комплекса ионогенных групп, не участвующих в образовании ионных связей, дефектных гидрофильных областей (“петель” и “хвостов”) и незамещенных остатков 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозы в структуре N-сукцинилхитозана. Действительно, доля ионогенных групп ПДАДМАХ, вступивших в электростатическое взаимодействие в среде дистиллированной воды, для ПЭК-0.5 и ПЭК-1 составляет 56% и 61% соответственно;

во-вторых, так как интерполиэлектролитная реакция является обратимой, при формировании частиц комплекса происходит выделение низкомолекулярных ионов, которые присутствуют в супернатанте образуемых коацерватов. Установление равновесия в системе сопровождается изменением конформации макромолекул, и цепи ПДАДМАХ могут свободно мигрировать вдоль каркаса лиофилизующего полианиона;

в-третьих, присутствие низкомолекулярных ионов может приводить к сольватации ионной пары, что дополнительно сказывается на “разворачивании” полимерной структуры и формировании дефектных гидрофильных областей, что позволяет молекулам дисперсионной среды проще проникать в трехмерную сетку коацервата;

в-четвертых, ввиду неравномерного распределения низкомолекулярных ионов на границе раздела осадок–растворитель осмотическое давле-

ние в коацервате ПЭК может увеличиваться (особенно в средах с малой ионной силой), что также приведет к набуханию осадка. Формируемые коацерваты из агрегатов частиц ПЭК, по всей видимости, не являются равновесными системами, и с течением времени данное равновесие устанавливается с образованием геля.

Осадки ПЭК аналогичного состава, полученные путем добавления ПДАДМАХ к СХТЗ, не набухают, так как интерполимерная реакция в данном случае идет в избытке блокирующего полиэлектролита, что приводит к образованию большого количества ионных связей, о чем свидетельствует большее количество выделившихся хлорид-ионов (79% и 91% для ПЭК-0.5 и ПЭК-1, соответственно) и высокой плотности коацервата, что затрудняет диффузию молекул растворителя в полимерную матрицу.

С ростом мольного соотношения ионогенных звеньев способность к набуханию получаемых осадков ПЭК снижается, что отражается на значениях $k_{\text{наб}}$ и α (табл. 1). Так, для системы с $z = 0.5$ значение константы скорости набухания в 2 раза выше, чем для ПЭК с эквимольным соотношением функциональных групп, участвующих в формировании комплекса. Данный факт обусловлен увеличением количества межмолекулярных связей в структуре получаемых осадков и формированием более плотной сетки зацеплений. Чем плотнее структура, тем более затруднена диффузия молекул растворителя в матрицу ПЭК. Также стоит отметить, что набухание образуемых коацерватов наиболее интенсивно происходит в течение первых 180 мин после их формирования, затем кривые зависимости α выходят на плато (рис. 3). В целом, значения равновесных объемных степеней набухания гораздо выше единицы, что свидетельствует о том, что исследуемые системы являются гидрогелями.

Исходя из значений расстояния между двумя точками сшивания в полимерном геле (ξ) и концентрации эластически активных цепей на единицу объема (ν_e), можно подтвердить формирование более плотной сетки геля с ростом мольного соотношения (табл. 1). Кроме того, из полученных значений видно, что характер среды оказывает влияние на формирование трехмерной сетки.

Для определения критической деформации гидрогелей был проведен амплитудный тест с определением LVR-диапазона, позволивший приблизительно оценить интервал значений деформации, в котором структура исследуемого образца не разрушается. Как правило, гидрогели демонстрируют постоянную зависимость модуля накоплений (G') и модуля потерь (G'') при сравнительно низких значениях деформации; с уве-

Таблица 1. Значения расстояния между двумя точками сшивания в полимерном геле, ξ , концентрации эластически активных цепей сетки на единицу объема, ν_e , и константы набухания $k_{\text{наб}}$ полимерных гелей на основе ПЭК СХТЗ и ПДАДМАХ

Растворитель	z	$\nu_e \cdot 10^{-22}, \text{М}^3$	$\xi, 10^{-8} \text{М}$	$k_{\text{наб}}$
Бидистиллированная вода	0.5	14.6 ± 0.7	4.1 ± 0.4	0.0351 ± 0.02
	1.0	29.7 ± 1.5	3.2 ± 0.2	0.0174 ± 0.01
0.05 М раствор NaCl	0.5	12.6 ± 0.6	4.1 ± 0.4	0.0242 ± 0.01
	1.0	25.4 ± 1.2	3.0 ± 0.2	0.0121 ± 0.01
0.25 М раствор NaCl	0.5	7.3 ± 0.4	5.2 ± 0.5	0.0096 ± 0.01
	1.0	16.5 ± 0.8	3.9 ± 0.4	0.0098 ± 0.01
Буферный раствор (pH = 6.86)	0.5	29.4 ± 1.8	2.7 ± 0.3	0.0162 ± 0.02
	1.0	43.5 ± 2.7	1.8 ± 0.1	0.0167 ± 0.02

личением напряжения сдвига структурно-механическое поведение систем может отклоняться от линейной зависимости [10]. Такая закономерность объясняется тем, что в области LVR-диапазона структура материала не нарушается, что характеризуется линейной зависимостью. При достижении критических значений структура гелевого материала разрушается, и образец необратимо деформируется (течет). Для полимерного геля ПЭК-0.5 линейная область уже, чем для системы с большим молярным соотношением (рис. 4), что может быть связано с меньшей механической прочностью вследствие образования комплекса с большим числом дефектов и не вступивших в кооперативное взаимодействие гидрофильных групп.

Также зависимости, приведенные на рис. 4, позволяют оценить, каким образом изменение свойств среды при формировании ПЭК влияет на структуру получаемых гелей. Гели, полученные в водной среде и фосфатном буфере, имеют наибольшие значения модуля G' , что связано с образованием более прочной и устойчивой к приложенным деформациям трехмерной структуры, а для гелей, полученных в солевых средах, значения G' уменьшаются в 2–3 раза. При увеличении ионной силы раствора равновесие интерполиэлектrolитной реакции смещается в сторону диссоциации ионных связей, что приводит к формированию менее плотной сетчатой структуры с большим числом дефектных областей. Присутствие противоионов в системе обеспечивает полимерному гелю дополнительную гидрофильность из-за их взаимодействия с остатками незамещенных в СХТЗ аминогрупп 2-амино-2-дезоксид-глюкозы, которые не вступают в межмолекулярную ионообменную реакцию.

Кислотность среды, как видно из представленных зависимостей (рис. 4а и 4б, кривые 1, 1", 2 и

2"), достаточно сильно влияет на прочностные характеристики получаемых систем. В случае использования в качестве растворителя фосфатного буфера (pH = 6.86) ионогенные группы полиэлектролитов в максимальной степени ионизированы и вовлечены в образование полиэлектролитного комплекса. Также нельзя исключать влияния на упругие свойства системы других типов межмолекулярного взаимодействия (водородных, гидрофобных). Поэтому за счет большего числа межмолекулярных связей формируется более плотная сетка зацеплений, что отражается на значениях G' . Взаимодействие фосфат-анионов с остатками аминогрупп СХТЗ в системе приводит к уплотнению надмолекулярной структуры, и, как следствие, увеличению модуля G' гидрогеля [11].

Известно, что предел текучести (τ_r) гелей определяется таким напряжением сдвига, при котором силы внешнего воздействия становятся больше, чем силы взаимодействий в трехмерной сетке, и гель начинает течь. Другими словами, при достижении τ_r обратимая упругая деформация переходит в пластическую. Для гелей СХТЗ–ПДАДМАХ на величину τ_r влияет не только характер среды и соотношение компонентов, но и концентрации полиэлектролитов (табл. 2). Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации используемых для приготовления гелей полиэлектролитов приводит к росту значений τ_r примерно в 1.6 раз, а при увеличении z с 0.5 до 1 предел текучести увеличивается в среднем в 2.7 раз.

Для оценки динамических свойств геля, а именно стабильности трехмерной сшитой сети гидрогелей при постоянном напряжении, был проведен колебательный тест с линейной частотной разверткой. Гидрогели подвергали воздействию осцилляции с частотами от 1 до 50 Гц. Про-

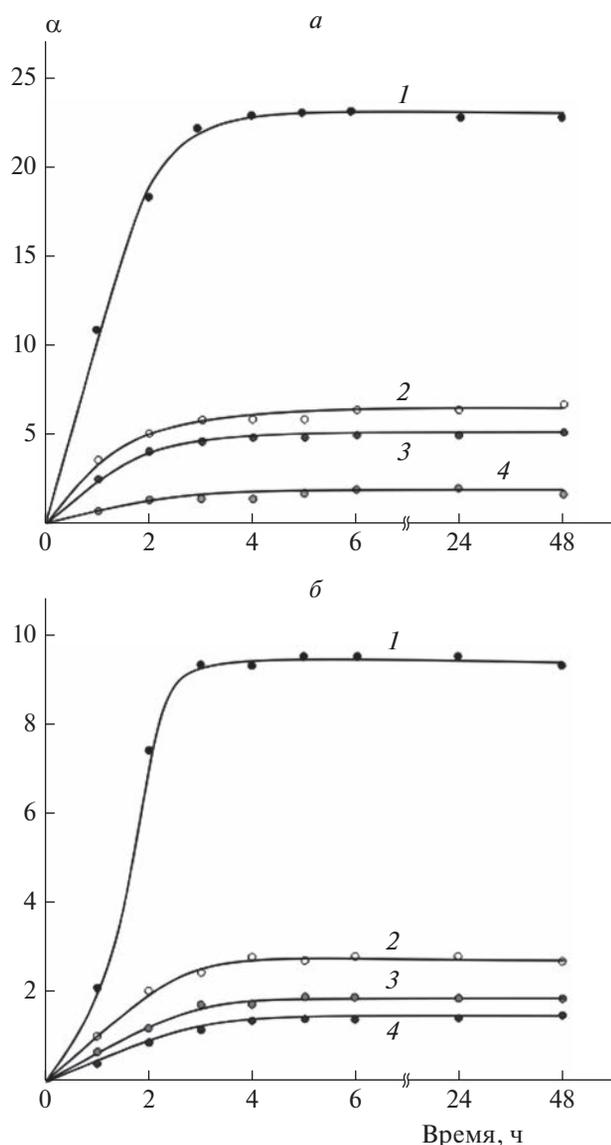


Рис. 3. Зависимость степени набухания коацерватов ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ с мольными соотношениями ионогенных звеньев 0.5 (а) и 1 (б), полученных в различных средах: бидистиллированная вода (1), 0.5 М раствор NaCl (2), 0.25 М раствор NaCl (3), фосфатный буфер с pH = 6.86 (4).

фили частотной развертки модулей G' и G'' показаны на рис. 5.

Упругое поведение преобладает над вязкостным для всех приведенных систем ($G'' < G'$), что говорит о формировании вязкоупругого тела, но для гелей различных составов имеет место разница в механической прочности. На представленных кривых видно, что при небольших частотах осцилляции (до ~ 30 Гц) происходит резкий рост значений модуля G' , а при достижении частоты ~ 32 Гц для всех систем наблюдается линейный ход кривой, что может указывать на преимуще-

ственно упругое поведение при сравнительно небольшой диссипации энергии. Для водных и солевых растворов рост модуля потерь происходит постепенно, а для систем, полученных в фосфатном буфере, наблюдается наибольший рост G'' , что может свидетельствовать о развитии пластической деформации в исследуемой области напряжений сдвига.

Для геля на основе ПЭК, содержащего эквивалентное количество заряженных групп, происходит формирование более прочной сетки, что отражается в значениях модуля накоплений и согласуется с данными теста амплитудной развертки. В ПЭК-1 наибольшее значение G' наблюдалось для комплекса, образованного в среде фосфатного буферного раствора, что обусловлено ионизацией максимального числа ионогенных групп. Из приведенных на рис. 5 результатов ацилляционного теста видно, что механическая прочность гидрогелей с $z = 1$ меняется в ряду G' (буферный раствор с pH = 6.86) $> G'$ (H_2O) $> G'$ (0.05 М раствор NaCl) $> G'$ (0.25 М раствор NaCl).

В случае положительно заряженного ПЭК-0.5 лиофилизирующий полиэлектролит (СХТЗ) находится в системе в недостаточном для полного взаимодействия ионогенных групп количестве, тем самым число гидрофильных областей в виде структурных дефектов сетки и непрореагировавших функциональных групп (аминогрупп остатков 2-амино-2-дезоксид-глюкозы и четвертичных аммониевых групп) больше, чем в геле с $z = 1$. Введение низкомолекулярного электролита приводит к уменьшению прочностных свойств материала, что согласуется со значениями пределов текучести и тестом амплитудной развертки. Однако с увеличением количества хлорида натрия в системе не происходит ожидаемого уменьшения модуля G' , а наоборот, величина его растет. Такую закономерность можно связать с тем, что высокая концентрация низкомолекулярных ионов в дисперсионной среде приводит к их неравномерному распределению на межфазной границе с гелем, в результате чего, согласно мембранному равновесию Доннана, осмотическое давление внутри геля уменьшается, и поэтому гель приобретает более плотную структуру. Также вероятную причину роста модуля накоплений при увеличении концентрации хлорида натрия может объяснить тот факт, что добавление низкомолекулярной соли может делать образующиеся ионные связи более лабильными, что приведет к “залечиванию” дефектов структуры в отличие от сред с низкой ионной силой, где образующиеся дефекты фиксированы. Изменение прочностных свойств для данных гелей в водной среде с pH = 6.86 аналогично системам состава ПЭК-1.

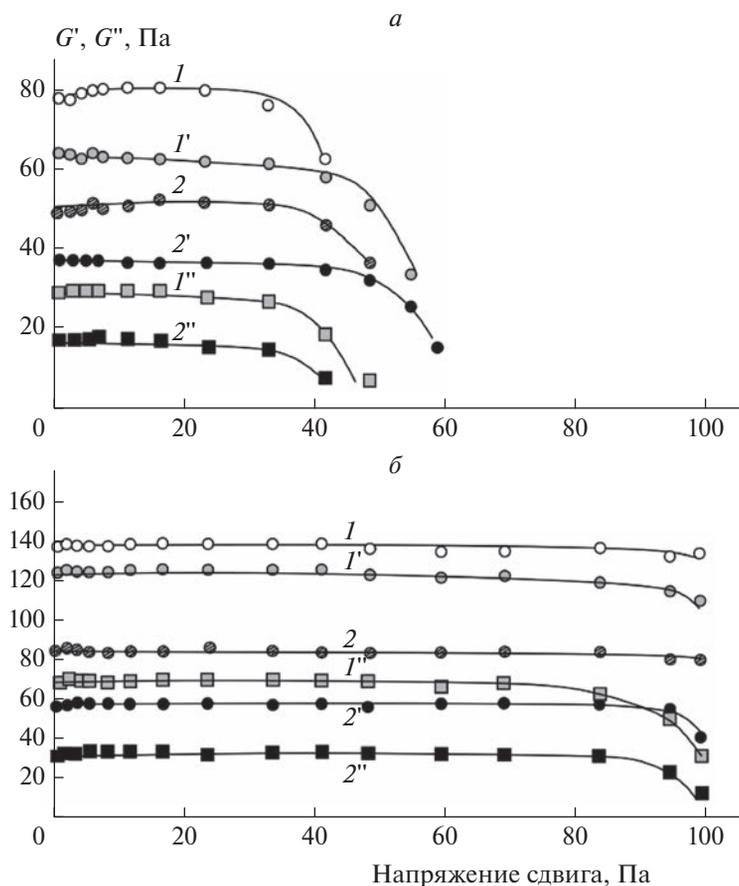


Рис. 4. Зависимость модулей накоплений (G' , G'') и потерь (2 , $2'$, $2''$) от напряжения сдвига для гелей на основе ПЭК-0.5 (а) и ПЭК-1 (б). Частота осциллирующего напряжения – 1 Гц; амплитуда напряжения – 1 Па; 1, 2 – буферный раствор (рН = 6.86); 1', 2' – H_2O ; 1'', 2'' – 0.25 М раствор NaCl.

Таким образом, полученные на основе ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ с эквимольным количеством заряженных групп гидрогели характеризуются формированием прочной трехмерной сетки, и их вязкоупругое поведение в большей степени зависит от присутствия низкомолеку-

лярного электролита. Разработанный подход к созданию упруго-вязких систем может быть реализован при создании гелеобразных полимерных материалов, способных к самоорганизации в системы с регулируемыми характеристиками структуры.

Таблица 2. Значения предела текучести τ_T для гелей СХТЗ–ПДАДМАХ

Концентрации полимерных растворов, г/дл	Среда раствора	τ_T , Па	
		$z = 0.5$	$z = 1.0$
1.0	бидистиллированная вода	58.32 ± 1.9	144.81 ± 2.2
	0.05 М раствор NaCl	34.12 ± 1.1	132.74 ± 2.7
	0.25 М раствор NaCl	46.63 ± 1.6	108.3 ± 2.7
	буферный раствор (рН = 6.86)	56.04 ± 1.9	137.41 ± 4.1
2.0	бидистиллированная вода	99.34 ± 3.6	229.1 ± 7.6
	0.05 М раствор NaCl	60.24 ± 2.2	214.79 ± 7.1
	0.25 М раствор NaCl	73.76 ± 2.8	104.64 ± 4.7
	буферный раствор (рН = 6.86)	115.89 ± 4.5	242.08 ± 7.8

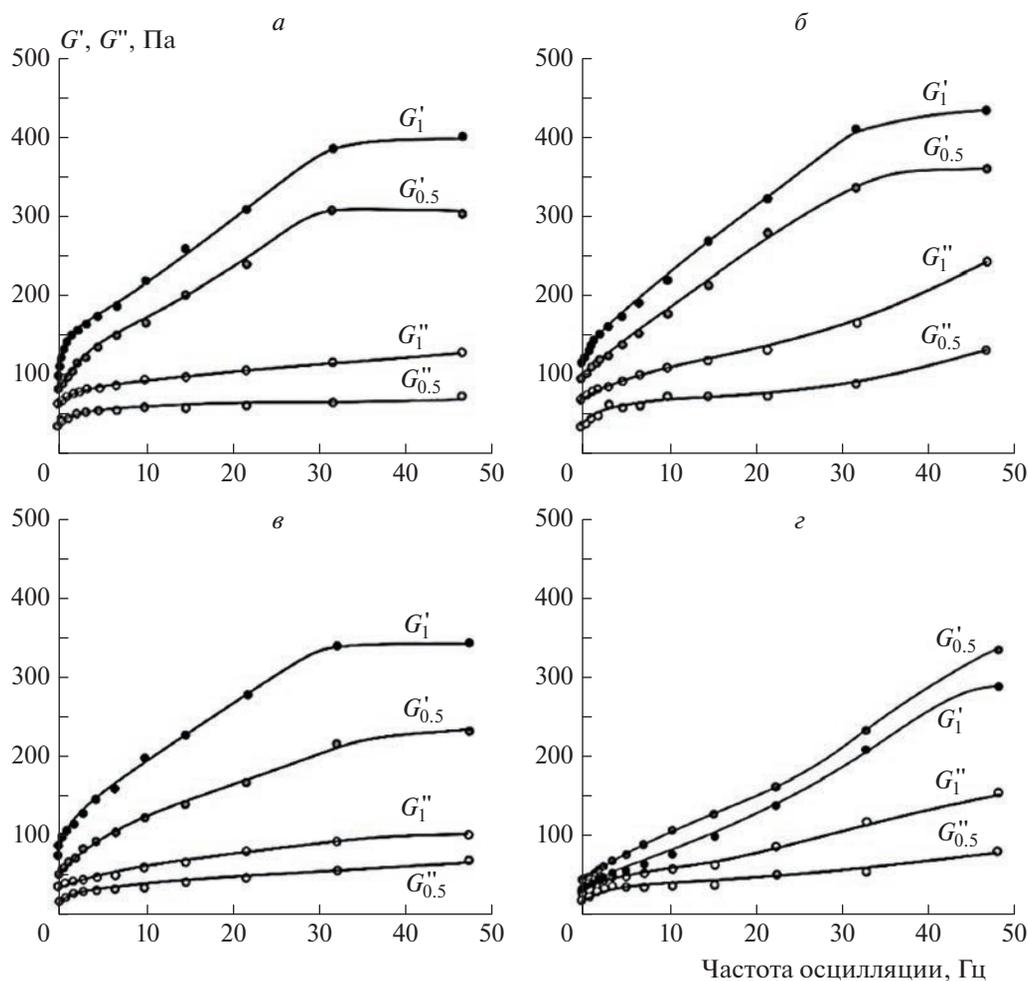


Рис. 5. Зависимость модулей накоплений и потерь от частоты осцилляции для гелей на основе ПЭК-0.5 и ПЭК-1 в различных средах: *a* – бидистиллированная вода; *б* – фосфатный буферный раствор; *в* – 0.05 М раствор NaCl; *г* – 0.25 М раствор NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показана возможность и проанализированы причины получения гидрогелей набуханием осадков СПЭК на основе СХТЗ и ПДАДМАХ. Установлено, что увеличение количества межмолекулярных связей в структуре получаемых осадков и формирование более плотной сетки зацеплений приводит к уменьшению равновесных объемных степеней набухания. В целом, гидрогели, полученные на основе ПЭК-0.5 и ПЭК-1, представляют собой упруго-вязкие тела, прочность пространственной сетки которых обуславливает возможность образования систем с пределом текучести. При изучении влияния условий получения ПЭК на структурно-механическое поведение гелей выявлено, что изменение мольного соотношения в большей степени сказывается на структурировании системы, чем концентрация исходных полиэлектролитов.

Изменение ионной силы и pH среды позволяет управлять реологическими характеристиками гелей. В случае ПЭК-0.5 добавление небольшого количества низкомолекулярного электролита приводит к уменьшению упругих свойств геля, но с увеличением количества NaCl в системе происходит сжатие и “усадка” структуры вследствие неравномерного распределения ионов между гелем и дисперсионной средой. Для ПЭК-1.0 характерна другая зависимость: с ростом числа низкомолекулярных ионов упругие свойства гелей стабильно уменьшаются, так как происходит уменьшение плотности сетки геля из-за диссоциации ионных связей. В случае систем на основе буферных растворов вязкоупругое поведение гелей ожидаемо: при pH = 6.86 происходит увеличение упругих свойств гелей по сравнению с системами, полученными в водных средах.

Работа подготовлена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90069/20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoffman A.S.* // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2012. V. 64. P. 18; <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>
2. *Ruel-Garie'py E., Leroux J.C.* // *Eur. J. Pharmacol.* 2005. V. 58. P. 409; <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2004.03.019>
3. *Catoira M.C., Fusaro L., Francesco D.D. et al.* // *J. Mater. Sci. – Mater. Med.* 2019. V. 30. № 10. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s10856-019-6318-7>
4. *Шуришина А.С., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070098>
5. *Шуришина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040082>
6. *Кабанов В.А.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
7. *Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 1999. Т. 41. № 12. С. 1966.
8. *Измурдов В.А.* // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 4. С. 401.
9. *Hamad F.G., Chen Q., Colby R.H.* // *Macromolculos.* 2018. V. 51. № 15. P. 5547–555; <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00401>
10. *Rumyantsev A.M., Jackson N.E., De Pablo J.J.* // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2021. V. 12. № 1. P. 155; <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-042020-113457>
11. *Shahid B., Yin Y.T., Ramesh S. et al.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. V. 139. P. 38; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.014>
12. *Mart'inez-Ruvalcaba A., Chornet E., Rodrigue D.* // *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 67. № 4. P. 586; <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.033>
13. *Mura C., Nácher A., Merino V. et al.* // *Colloids Surf., B.* 2012. V. 94. P. 199; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.030>
14. *De la Torre P.M., Torrado S.* // *Biomaterials.* 2003. V. 24. № 8. P. 1459; [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00541-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00541-0)
15. *Сливкин Д.А., Лапенко В.Л., Сафонова О.А. и др.* // *Вестн. Воронежского гос. ун-та.* 2011. № 2. С. 214.
16. *Kato Y., Onishi H., Mashida Y.* // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 5. P. 907; [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00598-2](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00598-2)
17. *Yan C., Gu J., Hou D. et al.* // *Intern. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 72. P. 751; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.031>
18. *Шуришина А.С., Базунова М.В., Чернова В.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2020. Т. 62. № 4. С. 294; <https://doi.org/10.31857/S2308112020040100>
19. *Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090028>
20. *Sanchez L.M., Petri D.F.S., Melo Carrasco L.D. et al.* // *J. Nanobiotechnol.* 2015. V. 13. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1186/s12951-015-0123-3>
21. *Бадькова Л.А., Мударисова Р.Х., Колесов С.В.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 1. С. 88; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010033>
22. *Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Бакирова Э.Р.* // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 1. С. 42; <https://doi.org/10.31857/S0044461822010054>
23. *Васильев В.П.* *Аналитическая химия.* Т. 1. М.: Высшая школа, 1989. С. 256.
24. *Тагер А.А.* *Физико-химия полимеров.* Изд. 4-е, перераб. и дополн. М.: Науч. мир, 2007.
25. *Ferreira S.B., Moço T.D., Borghi-Pangoni F.B. et al.* // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2016. V. 55. P. 164; <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.10.026>
26. *Ильин С.О., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2013. Т. 55. № 8. С. 1071; <https://doi.org/10.7868/S0507547513070052>
27. *Karvinen J., Ihalainen T.O., Calejo M.T. et al.* // *Mater. Sci. Eng., C.* 2019. V. 94. P. 1056; <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.048>

УДК 544.52

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СУБМИКРОЧАСТИЦАХ ДНК. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИХ ВВЕДЕНИЯ В СИСТЕМУ

© 2023 г. М. А. Кольванова^{1, 2}, М. А. Климович^{1, 2}, О. В. Дементьева³, В. М. Рудой³, В. А. Кузьмин¹, А. В. Трофимов¹, В. Н. Морозов^{1*}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна
Федерального медико-биологического агентства России, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.11.2021;

после доработки 17.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Сопоставлены результаты, полученные при двух разных способах введения цианиновых красителей SYBR Green I (SG) и PicoGreen (PG), а также ультрамалых наночастиц золота (НЧЗ) в холестерическую жидкокристаллическую дисперсию (ХЖКД) ДНК: путем предварительной инкубации с ДНК и введения в готовую дисперсную систему. В отсутствие красителей и в присутствии SG предварительная инкубация НЧЗ в растворе ДНК приводила к усилению разрушения ее холестерической фазы. В то же время более эффективное тушение флуоресценции SG наблюдалось при введении НЧЗ в готовую дисперсную систему. Для случая PG порядок введения компонентов не влиял ни на свойства ХЖКД ДНК, ни на флуоресценцию красителя.

Ключевые слова: жидкие кристаллы ДНК, круговой дихроизм, наночастицы золота, цианиновые красители SYBR Green I и PicoGreen.

DOI: 10.31857/S0207401X23010065, EDN: MOYRZC

ВВЕДЕНИЕ

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) не только играет важную биологическую роль, но также может выступать в качестве “строительного материала” для создания наноразмерных объектов [1, 2]. Одним из примеров такого молекулярного конструирования является Ψ (psi)-конденсация (psi – polymer- and salt-induced [3]): в присутствии нейтрального полимера и сильного электролита молекулы ДНК способны к самоорганизации и образованию частиц с упорядоченной внутренней структурой. В литературе такие системы получили название жидкокристаллических дисперсий (ЖКД) ДНК [4]. Наиболее интересны среди них дисперсии с холестерической организацией частиц (в дальнейшем будем называть их ХЖКД ДНК): они выделяются высокой оптической активностью и способны инкорпорировать самые разные функциональные агенты (ионы металлов, наночастицы (НЧ), молекулы красителей и т.д.). Эти свойства делают ХЖКД ДНК перспективными для практического применения, например в качестве оптических датчиков для обнаружения биологически активных соеди-

нений [5] или платформы для нейтрон-захватной терапии [6].

Весьма многообещающим представляется создание на основе ХЖКД ДНК сенсорных систем с использованием флуорофоров и НЧ: первые интересны в качестве маркеров [7–9], а вторые способны как усиливать, так и тушить их сигнал [10]. Однако взаимодействие НЧ с красителями в ЖКД ДНК, а также влияние их комплексов на свойства субстрата практически не исследованы. Некоторые аспекты влияния НЧ золота (НЧЗ) на флуоресцентные свойства красителей в системах с различной упаковкой ДНК были рассмотрены нами ранее [11, 12]. В частности, показано, что НЧЗ могут нарушать пространственную организацию молекул ДНК в частицах ХЖКД, а красители способны усиливать их деструктивное действие [13]. Воздействие НЧЗ также может быть значительно усилено в результате их инкубации с ДНК перед формированием дисперсии [14]. Поскольку о действии красителей в этом случае ничего не известно, целью настоящей работы было исследование свойств ХЖКД ДНК, полученных при двух различных способах инкорпорирования

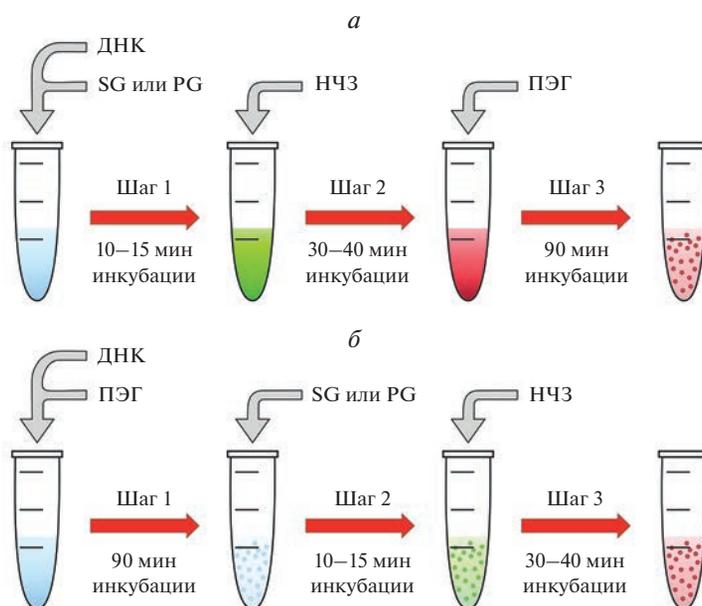


Рис. 1. Схематичное представление исследуемых способов внесения красителей и НЧЗ в ХЖКД ДНК: а – предварительная инкубация с ДНК, б – внесение компонентов в готовую дисперсную систему.

НЧЗ и красителей: путем предварительной инкубации с ДНК в ее молекулярном растворе и введения этих компонентов в готовую дисперсную систему.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления ХЖКД ДНК использовали коммерческие препараты выделенной из молок осетровых рыб и деполимеризованной ультразвуком ДНК марки Деринат® с молекулярной массой $(0.25 \div 0.5) \cdot 10^6$ Да (Техномедсервис, Россия) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярной массой 4000 Да (Biochem Chemopharma, Франция). Их растворы готовили на основе водно-солевого буфера, содержащего 10^{-2} М NaH_2PO_4 и 0.3 М NaCl ($\text{pH} \approx 7.4$), и смешивали друг с другом с таким расчетом, чтобы концентрация этих веществ в конечной системе составляла $1.2 \cdot 10^{-4}$ М (ДНК) и 170 мг/мл (ПЭГ). Концентрацию ДНК определяли спектрофотометрически, пользуясь значением коэффициента экстинкции $\epsilon_{260} \approx 6600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Полученную смесь интенсивно перемешивали и в соответствии с известными данными о кинетике “созревания” ХЖКД ДНК [15] выдерживали не менее 90 мин при комнатной температуре. Об образовании ХЖКД ДНК свидетельствовало появление интенсивной отрицательной полосы в спектре кругового дихроизма (КД) в области длин волн $\lambda = 270\text{--}280$ нм.

Обработку ХЖКД ДНК проводили исследованными ранее [12, 13] цианиновыми красителями SYBR Green I (SG) и PicoGreen (PG) (10000- и

200-кратные растворы препаратов в ДМСО) производства компании Lumiprobe (США). Их концентрацию определяли спектрофотометрически, пользуясь известными значениями коэффициентов экстинкции: $\epsilon_{494} \approx 73000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (SG) и $\epsilon_{500} \approx 70000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (PG) [16]. Процедура синтеза сферических НЧЗ, средний размер которых непосредственно после получения составлял ≈ 2.5 нм, а также анализ их характеристик детально описаны в наших предыдущих работах [11, 12]. В настоящем исследовании были использованы свежеприготовленные НЧЗ, для которых не характерно явление плазмонного резонанса [17].

Использовали два различных способа введения исследуемых агентов в ХЖКД ДНК: 1) раствор ДНК в течение 10–15 мин инкубировали с красителем, затем вносили НЧЗ и выдерживали систему при комнатной температуре в течение 30–40 мин, после чего добавляли раствор ПЭГ; 2) краситель и НЧЗ вносили по очереди в предварительно приготовленную ХЖКД с соблюдением тех же времен инкубации, что и в первом способе. Оба способа введения компонентов схематично представлены на рис. 1.

Измерения концентрации ДНК и красителей проводили с помощью спектрофотометра UV-3101 PC компании Shimadzu (Japan). Флуоресценцию регистрировали на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама производства компании Люмэкс (Россия) при следующих параметрах настройки прибора: длина волны возбуждения – 498 нм, область регистрации – 510–620 нм, шаг – 2 нм. Абсорбционные и флуоресцентные измерения прово-

дили в кварцевых кюветах размером 1.0×0.4 см. Спектры КД регистрировали с помощью дихрометра СКД-2, изготовленного в лаборатории лазерно-спектрального приборостроения Института спектроскопии РАН [18] с использованием кварцевых кювет размером 1.0×1.0 см. Спектры КД представляли в виде зависимости разницы поглощения лево- и правополяризованного света $\Delta A = A_L - A_R$ от длины волны λ . Нагрев и охлаждение образцов проводили в термостатируемом кюветном отделении дихрометра. Температуру регулировали в диапазоне $20\text{--}80^\circ\text{C}$. Перед каждым измерением образцы выдерживали в кюветном отделении в течение $5\text{--}10$ мин с целью их равномерного нагрева/охлаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цианиновые красители SG и PG имеют сходную структуру и спектральные свойства, но разный заряд: +2 (SG) против +3 (PG). В свободном состоянии они не проявляют оптической активности, однако связывание с ДНК в частицах ее ХЖКД приводит к возникновению индуцированного КД (ИКД) – появлению на КД-спектре отрицательных полос, повторяющих по форме их спектры поглощения [13]. В качестве примера КД-спектр ХЖКД ДНК, содержащей $4.90 \cdot 10^{-6}$ М PG, показан на рис. 2а. На рис. 2б представлены зависимости амплитуды сигналов ИКД от концентрации красителей. Видно, что на начальном этапе ход кривых практически идентичен, однако зависимость для PG раньше выходит на плато, что может быть обусловлено большим размером его сайта связывания в молекуле ДНК по сравнению с сайтом связывания SG: 4 пары оснований (13.6 \AA) против 3.4 пар оснований (11.5 \AA) [19]. Кроме того, в исследованном диапазоне концентраций сигнал ИКД PG был до ≈ 1.2 раз менее интенсивным.

На рис. 3 представлены нормированные спектры КД трех систем, обработанных НЧЗ: ХЖКД ДНК в отсутствие красителей (рис. 3а) и в присутствии SG или PG в концентрации $7.00 \cdot 10^{-6}$ М (рис. 3б и 3в). Компоненты вносили двумя указанными выше способами: до или после формирования дисперсии (сплошные и штриховые кривые соответственно). Сигнал КД неизменно убывал по мере увеличения концентрации НЧЗ, однако существенно более сильное его падение наблюдалось в присутствии красителей. В случае предварительной инкубации НЧЗ с ДНК уменьшение амплитуды КД-сигнала относительно необработанной красителями системы было до ≈ 2.1 раз больше в присутствии SG (ср. сплошные кривые 4 на рис. 3а и б) и до ≈ 4.6 раз больше в присутствии PG (ср. сплошные кривые 4 на рис. 3а и в). При вне-

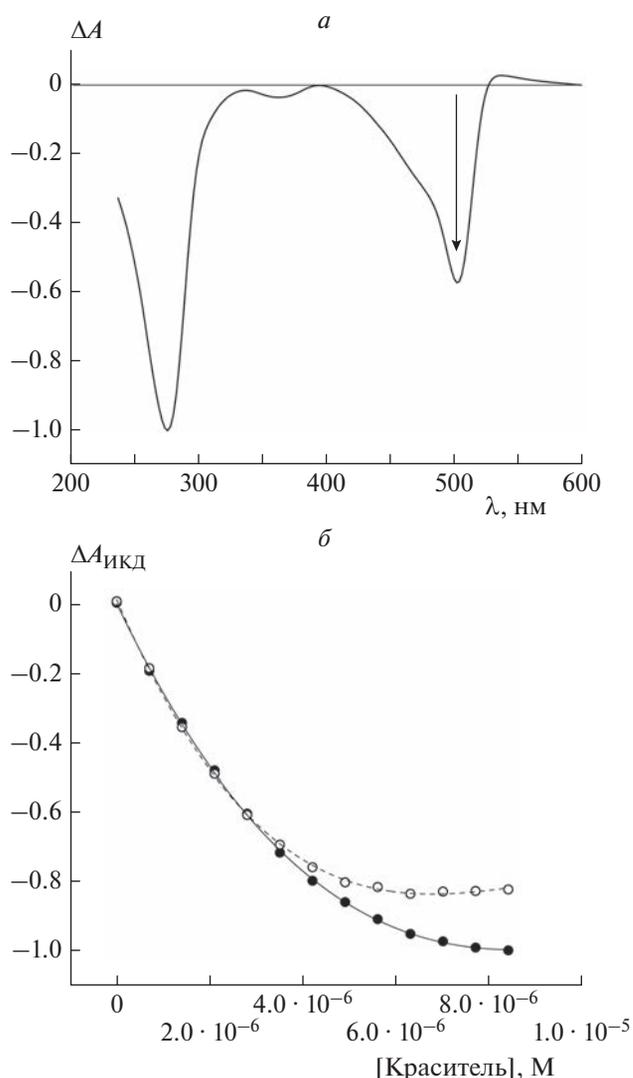


Рис. 2. а – КД-спектр ХЖКД ДНК в присутствии $4.90 \cdot 10^{-6}$ М красителя PG, нормированный на величину сигнала на длине волны $\lambda = 275$ нм; б – зависимость интенсивности сигнала ИКД, нормированной на минимальное значение амплитуды индуцированной полосы, от концентрации красителей SG (●) и PG (○). Стандартные отклонения, рассчитанные по трем независимым измерениям, не превышали 5%.

сении НЧЗ в готовую ХЖКД ДНК соответствующие различия составляли до ≈ 1.1 (SG) и до ≈ 4.3 (PG) раз.

На рис. 4 приведены данные, позволяющие сравнить степень разрушения холестерической фазы ДНК при двух разных способах введения $(0 \div 10.55) \cdot 10^{-8}$ М НЧЗ в ХЖКД: в отсутствие и в присутствии красителей SG и PG. Результаты выражены в виде отношения $\Delta A_0/\Delta A$ (ΔA_0 и ΔA – значения амплитуды сигнала КД на длине волны $\lambda = 275$ нм в отсутствие и в присутствии НЧЗ; рис. 4а, в, д), а также в виде отношения $(\Delta A_0/\Delta A)_{\text{до}}/(\Delta A_0/\Delta A)_{\text{после}}$, где индексы “до” и “по-

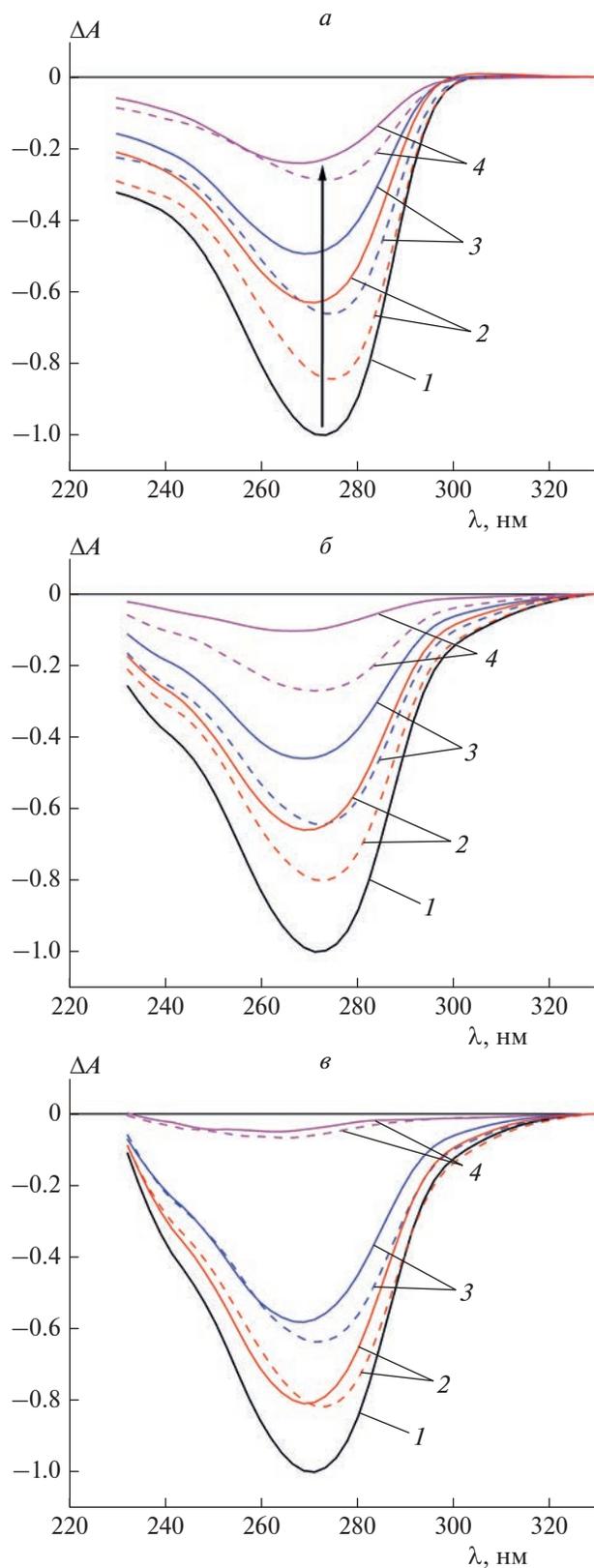


Рис. 3. Нормированные спектры КД трех систем, обработанных НЧЗ: ХЖКД ДНК в отсутствие красителей (*a*) и в присутствии $7.00 \cdot 10^{-6}$ М SG (*б*) или PG (*в*). Красители и НЧЗ вносили в систему до или после формирования ХЖКД (сплошные и штриховые кривые соответственно). Концентрация НЧЗ составляла 0 (*1*), $2.27 \cdot 10^{-8}$ (*2*), $4.46 \cdot 10^{-8}$ (*3*) и $10.55 \cdot 10^{-8}$ М (*4*).

сле” обозначают порядок введения исследуемых соединений в ХЖКД ДНК (рис. 4б, г, е). Предварительная инкубация НЧЗ с ДНК способствовала их более выраженному деструктивному действию как в отсутствие красителей, так и в присутствии SG. В первом случае эффективность НЧЗ была до ≈ 1.4 раз выше по сравнению с их введением в готовую дисперсию (рис. 4б). При введении НЧЗ в готовую ХЖКД ДНК, содержащую SG, степень разрушения холестерической фазы ДНК слабо зависела от концентрации этого красителя (ср. кривые 2, 4, 6 на рис. 4в), однако в случае предварительной инкубации НЧЗ с ДНК она возрастала с ростом его концентрации (ср. кривые 1, 3, 5 на рис. 4в). Отношение КД-сигналов при этом составляло до ≈ 1.5 , ≈ 1.9 и ≈ 2.4 при концентрации SG, равной $1.40 \cdot 10^{-6}$, $3.50 \cdot 10^{-6}$ и $7.00 \cdot 10^{-6}$ М соответственно (рис. 4з). В присутствии красителя PG различия в интенсивности КД-сигналов для случаев предварительной инкубации НЧЗ с ДНК и их внесения в готовую дисперсию не превышали 30% (рис. 4д и е). Степень разрушения ХЖКД ДНК, содержащих PG, при добавлении НЧЗ была значительно выше, чем в присутствии SG: до ≈ 1.2 , ≈ 1.5 и ≈ 4.1 раз при концентрации красителя $1.40 \cdot 10^{-6}$, $3.50 \cdot 10^{-6}$ и $7.00 \cdot 10^{-6}$ М соответственно. В случае предварительной инкубации НЧЗ с ДНК различия были менее существенными.

Путем добавления красителей в ХЖКД ДНК можно не только усиливать разрушение холестерической организации молекул, но и способствовать ее восстановлению при температурной обработке в присутствии НЧЗ [13]. Температурная обработка является своеобразным способом “закалки” этой системы: нагрев ХЖКД ДНК до 80°C и последующее охлаждение до 20°C приводят к увеличению ее оптической активности. Однако НЧЗ мешают формированию “возвратной” холестерической фазы ДНК. Сравнение интенсивности КД-сигналов ХЖКД ДНК до и после цикла нагрев–охлаждение в присутствии $(0 \div 10.55) \cdot 10^{-8}$ М НЧЗ приведено на рис. 5а. Предварительная инкубация НЧЗ с ДНК не только усиливала разрушение сформированной затем ХЖКД (ср. кривые 1 и 3 на рис. 5а), но и ухудшала оптические свойства системы после охлаждения (ср. кривые 2 и 4 на том же рисунке). Наиболее ярко этот эффект был выражен в области малых концентраций НЧЗ. Так, например, если при введении $2.27 \cdot 10^{-8}$ М НЧЗ в готовую ХЖКД амплитуда КД-сигнала после цикла температурной обработки восстанавливалась примерно на 83%, то в случае предварительной инкубации НЧЗ с ДНК – только примерно на 65%. Аналогичный эффект наблюдался и в присутствии $7.00 \cdot 10^{-6}$ М SG (рис. 5б). В то же время в присутствии PG во всех рассмотренных случаях независимо от порядка введения реагентов восстановленный КД-сигнал превышал величи-

ну сигнала до температурной обработки в 1.32–7.53 раз.

Связывание SG и PG с ДНК в частицах ее ХЖКД приводит к росту флуоресценции обоих красителей по сравнению с регистрируемой в их молекулярных растворах. Однако интенсивность их флуоресценции в этой системе значительно ниже, чем в изотропном растворе ДНК, поскольку плотная упаковка молекул способствует усилению эффекта самотушения. Она также может приводить и к более сильному тушению флуоресценции красителей при добавлении НЧЗ [11, 12].

Сравнение тушения флуоресценции красителей SG и PG в различной концентрации в присутствии НЧЗ при разной последовательности введения компонентов в ХЖКД ДНК приведено на рис. 6. Данные представлены в виде отношения I_0/I (I_0 и I – значения интенсивности флуоресценции красителей в отсутствие и в присутствии НЧЗ), а также в виде отношения $(I_0/I)_{PG}/(I_0/I)_{SG}$. Для всех рассмотренных случаев, за исключением кривой 1 на рис. 6а, соответствующей наибольшему содержанию SG, с ростом концентрации НЧЗ наблюдалось отклонение экспериментальных зависимостей от линейных графиков в координатах Штерна–Фольмера. Для SG наиболее сильное тушение было отмечено при введении красителя и НЧЗ в готовую ХЖКД ДНК. Различия в степени тушения по сравнению с наблюдаемой при предварительной инкубации НЧЗ с ДНК усиливались по мере уменьшения концентрации красителя: они составляли примерно до 1.5, 2.2 и 4.1 раз при концентрации SG, равной $1.05 \cdot 10^{-6}$, $3.50 \cdot 10^{-7}$ и $7.00 \cdot 10^{-8}$ М соответственно. Для PG различия в степени тушения при двух разных способах введения НЧЗ в ХЖКД не превышали 30% (рис. 6б). В целом, при обоих вариантах введения имела место картина, показанная нами ранее [12]: при низкой концентрации красителей более эффективное тушение флуоресценции (до ≈ 2.9 раз) наблюдалось для PG, в то время как при высокой их концентрации до ≈ 2 раз более сильное тушение наблюдалось для SG (рис. 6г и д).

Поскольку амплитуда КД-сигнала зависит от шага пространственной спиральной закрутки холестерика [20], считается, что в случае добавления НЧЗ в готовую ХЖКД ДНК нарушение упаковки молекул состоит в раздвижении и изменении угла закрутки слоев [21]. В работе [22] для обозначения этого механизма был предложен термин “нематизация”. В случае же предварительной инкубации в результате связывания НЧЗ с ДНК может происходить исключение отдельных молекул или их групп из процесса формирования ХЖКД при добавлении ПЭГ. В работе [14] этот механизм был описан как предотвращение взаимного “узнавания” молекул ДНК. Таким об-

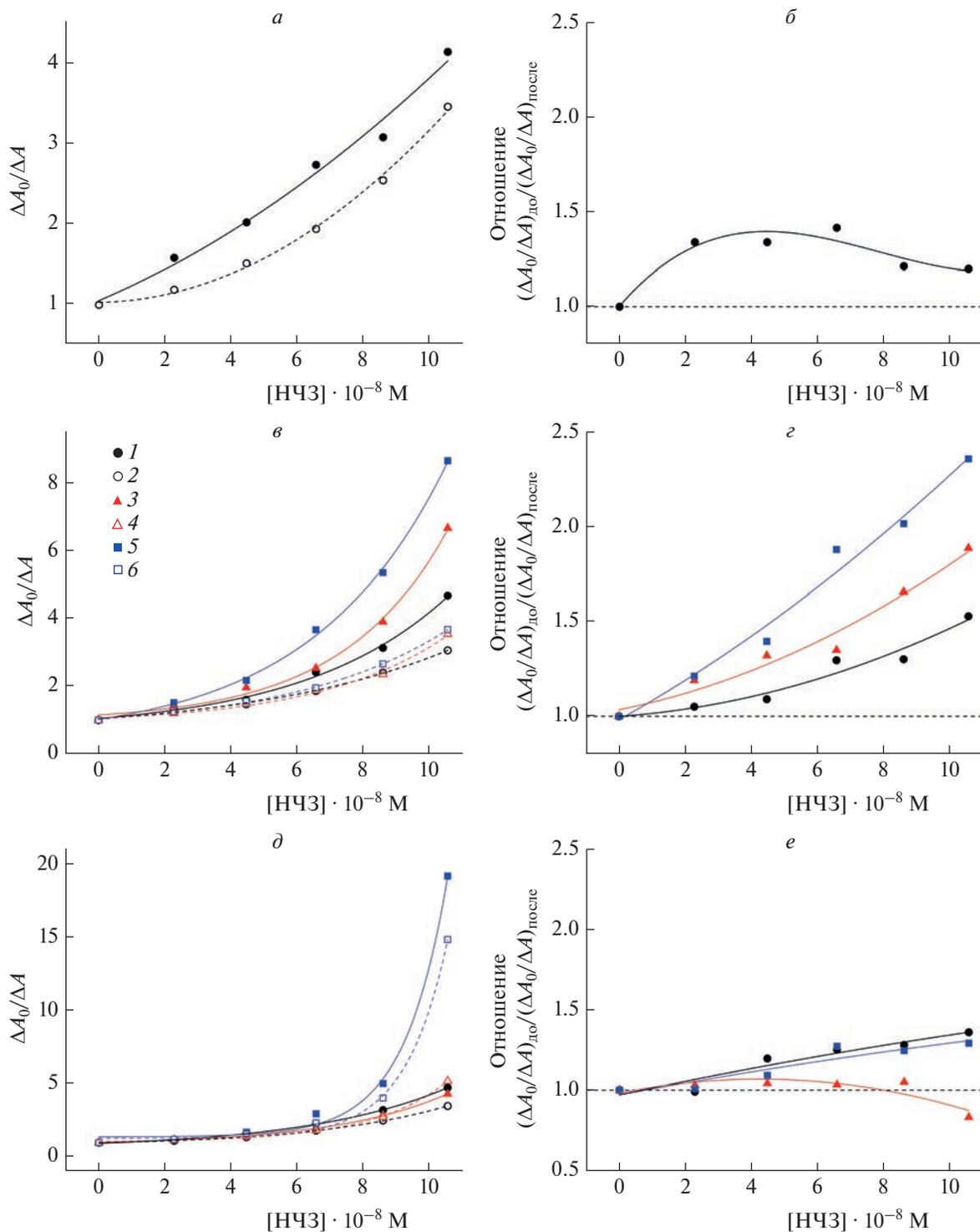


Рис. 4. Разрушение холестерической фазы ДНК под действием НЧЗ в отсутствие (а) и в присутствии красителей SG (в) или PG (д) в концентрации $1.40 \cdot 10^{-6}$ (●, ○), $3.50 \cdot 10^{-6}$ (▲, △) и $7.00 \cdot 10^{-6}$ М (■, □). Сплошные кривые соответствуют предварительной инкубации частиц с ДНК, а штриховые – их введению в готовую дисперсную систему. Отношение степени разрушения холестерической фазы ДНК при разной последовательности введения НЧЗ в систему, не содержащую (б) и содержащую красители SG (г) или PG (е) в концентрации $1.40 \cdot 10^{-6}$ (●), $3.50 \cdot 10^{-6}$ (▲) и $7.00 \cdot 10^{-6}$ М (■). Стандартные отклонения, рассчитанные по трем независимым измерениям, не превышали 8% (а, в, д) и 11% (б, г, е) соответственно.

разом, могут иметь место два механизма разрушения упаковки ДНК в частицах ее ХЖКД при добавлении НЧЗ: I – “нематизация”, II – исключение молекул. Если “нематизация” предполагает сохранение упорядоченной структуры частиц ХЖКД ДНК, то разрушение по механизму II, по-видимому, связано с непосредственным разрушением частиц дисперсии, т.е. с формированием фракции “изотропной ДНК”. Вместе с тем нельзя исключить, что, даже будучи связанными с НЧЗ, молекулы ДНК способны к самоорганизации. Поэтому усиление деструктивного действия НЧЗ в ряде ситуаций, в том числе при снятии стерических ограничений (в случае предварительной инкубации), можно объяснить бóльшим числом НЧЗ, инкорпорированных в частицы дисперсии, и/или увеличением размеров их агрегатов.

Мы полагаем, что наблюдаемые в настоящей работе эффекты обусловлены различием вкладов механизмов I и II. В отсутствие красителей изменение способа введения НЧЗ в рассматриваемом случае не приводит к значительному усилению их деструктивного действия, поскольку из-за относительно слабого взаимодействия НЧЗ с ДНК в растворе количество ее исключенных молекул невелико. В этом случае нарушение упаковки молекул ДНК в частицах ХЖКД реализуется преимущественно по механизму I. Можно предположить, что в присутствии специфичных к ДНК положительно заряженных красителей SG и PG взаимодействие с НЧЗ будет усиливаться за счет дополнительного электростатического притяжения. Однако для всех исследованных концентраций SG, а также для наименьшей концентрации PG степень разрушения холестерической фазы ДНК при введении НЧЗ в готовую дисперсную систему, содержащую красители, практически не отличалась от наблюдававшейся для необработанной ими системы. Это свидетельствует о доминировании механизма I.

Частицы ХЖКД ДНК “сопротивляются” разрушению по механизму II только до достижения некоторой концентрации PG, а при ее превышении наблюдается резкое усиление деструктивного действия НЧЗ, которое мы связываем с исключением части молекул ДНК из формирования субмикрочастиц ХЖКД. Можно предположить, что увеличение концентрации SG будет приводить к аналогичному результату и степень разрушения холестерической фазы ДНК при внесении НЧЗ до и после формирования дисперсии будет примерно такой же, как и в случае PG. В случае предварительной инкубации НЧЗ с обработанной красителями ДНК, по-видимому, возрастает вклад исключения ее молекул (разрушения по механизму II). Усиление этого эффекта с ростом концентрации красителей связано с увеличением числа возможных центров электростатического связывания НЧЗ. То есть, чем больше “меченных”

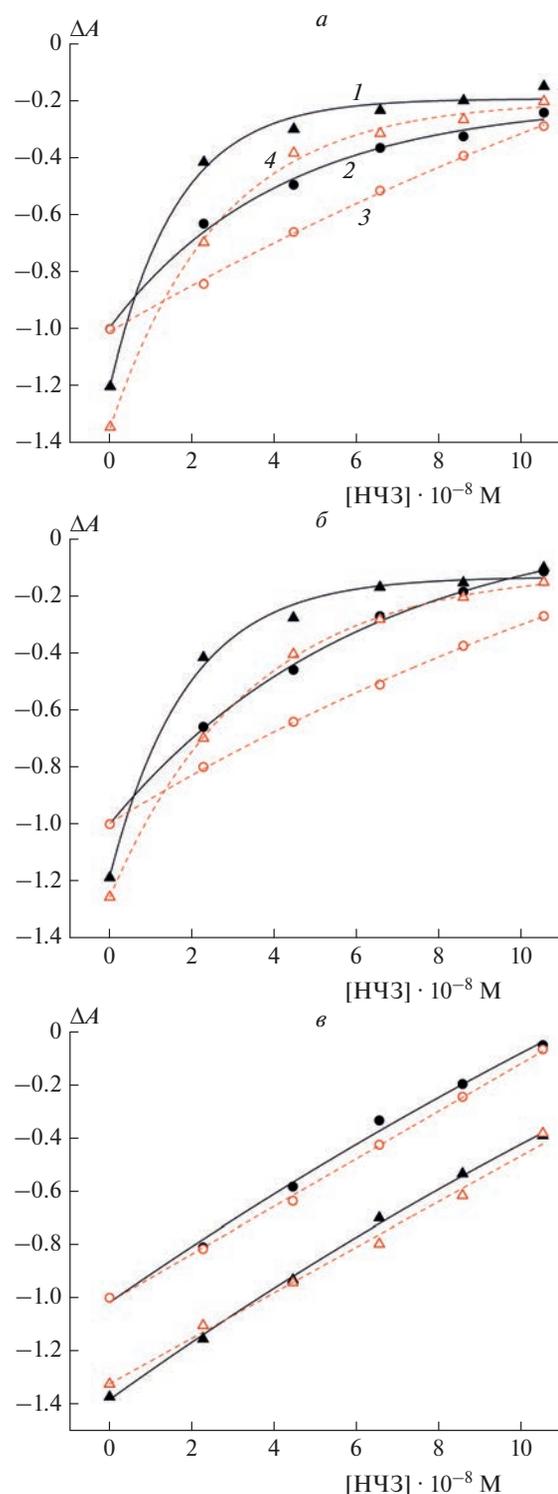


Рис. 5. Зависимости нормированной на начальное значение амплитуды КД-сигнала ХЖКД ДНК от концентрации НЧЗ до тепловой обработки (● и ○) и после цикла нагрев–охлаждение $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 80^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ (▲ и △) в отсутствие красителей (а) и в присутствии $7.00 \cdot 10^{-6}$ M SG (б) или PG (е). Кривые с маркерами ● и ▲ соответствуют предварительной инкубации красителей и НЧЗ с ДНК, а с маркерами ○ и △ – их внесению в готовую дисперсную систему. Стандартные отклонения, рассчитанные по трем независимым измерениям, не превышали 5%.

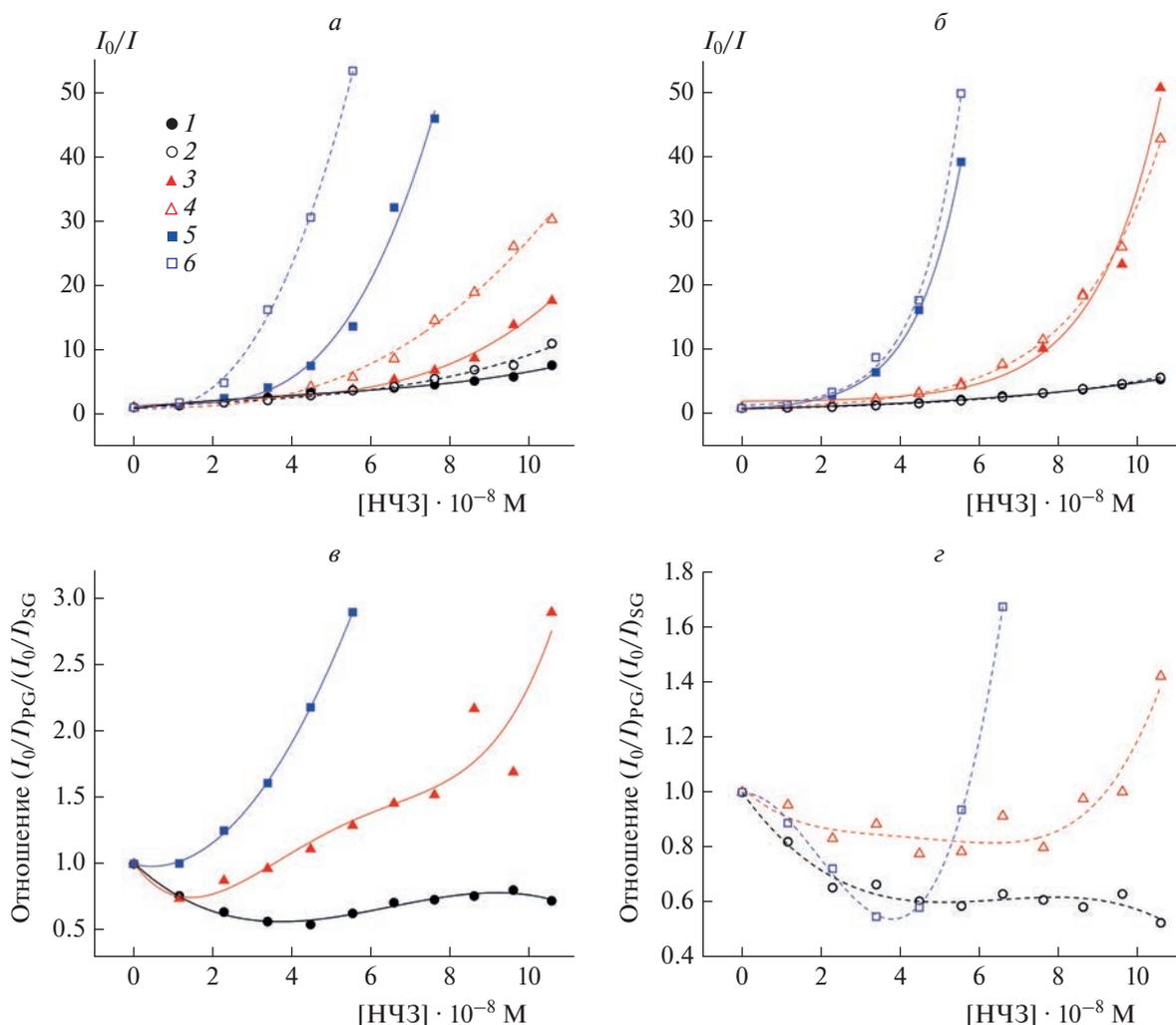


Рис. 6. Зависимости отношения I_0/I для красителей SG (а) и PG (б) в концентрации $1.05 \cdot 10^{-6}$ (●, ○), $3.50 \cdot 10^{-7}$ (▲, △), $7.00 \cdot 10^{-8}$ М (■, □) от концентрации НЧЗ при различных способах их инкорпорирования в ХЖКД ДНК: предварительная инкубация с ДНК (закрашенные маркеры), введение в готовую дисперсную систему (полые маркеры). Отношение зависимостей $(I_0/I)_{PG}$ и $(I_0/I)_{SG}$ от концентрации НЧЗ для случая их предварительной инкубации с ДНК (в) или введения в готовую дисперсную систему (г) для следующих концентраций красителей: $1.05 \cdot 10^{-6}$ (●, ○), $3.50 \cdot 10^{-7}$ (▲, △), $7.00 \cdot 10^{-8}$ М (■, □). Стандартные отклонения, рассчитанные по трем независимым измерениям, не превышали 8% (а, б) и 11% (в, г) соответственно.

красителем молекул ДНК, тем более эффективно их взаимодействие с НЧЗ (здесь мы предполагаем, что одна НЧЗ может взаимодействовать с несколькими центрами связывания соседних молекул ДНК) и, соответственно, исключение из процесса формирования ХЖКД.

В пользу исключения отдельных молекул ДНК и/или целых групп ее молекул свидетельствует более слабое тушение флуоресценции SG, наблюдаемое в случае предварительной инкубации НЧЗ с ДНК. Как было показано нами ранее [11, 12], тушение флуоресценции SG такими НЧЗ в изотропном растворе значительно слабее, чем в молекулярно-организованных системах. Увеличением

количества молекул ДНК, высвобождающихся из частиц дисперсии с ростом концентрации PG, также объясняется полученный нами в работе [12] вид зависимости отношения степени тушения флуоресценции этого красителя в ХЖКД ДНК и в ее изотропном растворе: при высокой концентрации красителя упорядоченная надмолекулярная структура ДНК практически полностью разрушена и тушение соответствует регистрируемому в случае изотропного раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение двух способов инкорпорирования в состав ХЖКД ДНК близких

по структуре, но различающихся по величине заряда (+2 и +3 соответственно) флуоресцентных цианиновых красителей SG и PG, а также отрицательно заряженных НЧЗ. Впервые исследовано влияние образования тройных комплексов ДНК–краситель–НЧЗ на структуру жидкокристаллической матрицы и флуоресцентные свойства красителей для случаев предварительной инкубации этих компонентов с ДНК или их введения в готовую дисперсную систему.

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы.

1. Предварительная инкубация НЧЗ с ДНК усиливает их деструктивное действие на ХЖКД как в отсутствие красителей (до ≈ 1.4 раз), так и в присутствии SG в исследованном диапазоне концентраций (до ≈ 2.4 раз). В случае PG порядок введения компонентов не играет существенной роли (различия в степени разрушения холестерической фазы ДНК под действием НЧЗ не превышали $\approx 30\%$).

2. Порядок введения красителей и НЧЗ может влиять на формирование так называемой “возвратной” холестерической фазы ДНК, получаемой при нагреве системы до 80°C и ее последующем охлаждении до 20°C . В отсутствие красителей и в присутствии SG наблюдалось ухудшение оптических свойств “возвратной” ХЖКД ДНК, в то время как в присутствии PG они заметно не изменялись.

3. В отсутствие красителей как в случае предварительной инкубации НЧЗ с ДНК, так и при их введении в готовую дисперсную систему преобладает “нематизация” частиц ХЖКД ДНК (их разрушение по механизму I). В то же время увеличение числа положительно заряженных центров связывания НЧЗ с ростом концентрации красителей может приводить к усилению вклада исключения отдельных молекул ДНК из структуры жидкокристаллических частиц (разрушение по механизму II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов Ю.М., Сычев В.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 2. С. 194.
2. Seeman N.C., Sleiman H.F. // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. P. 17068.
3. Jordan C.F., Lerman L.S., Venable J.H. // Nat. New Biol. 1972. V. 236. № 64. P. 67.
4. Yevdokimov Y.M., Skuridin S.G., Lortkipanidze G.B. // Liq. Cryst. 1992. V. 12. № 1. P. 1.
5. Скуридин С.Г., Верецагин Ф.В., Гусев В.М. и др. // Жидкие кристаллы и их практич. использ. 2020. Т. 20. № 3. С. 80.
6. Yevdokimov Y.M., Salyanov V.I., Kondrashina O.V. et al. // Intern. J. Biol. Macromol. 2005. V. 37. № 4. P. 165.
7. Пронкин П.Г., Татицолов А.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 3.
8. Пронкин П.Г., Татицолов А.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 3.
9. Бурцев И.Д., Егоров А.Е., Костюков А.А. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 41.
10. Ribeiro T., Baleizão C., Farinha J.P.S. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 2440.
11. Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Dement'eva O.V. et al. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116898.
12. Morozov V.N., Kolyvanova M.A., Dement'eva O.V. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. P. 114751.
13. Морозов В.Н., Климович М.А., Колыванова М.А. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 339.
14. Евдокимов Ю.М., Салыанов В.И., Скуридин С.Г. и др. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 1. С. 27.
15. Скуридин С.Г., Лорткипанидзе Г.Б., Мусаев О.Р. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27. № 11. С. 2266.
16. Zipper H., Brunner H., Bernhagen J. et al. // Nucleic Acids Res. 2004. V. 32. P. e103.
17. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Сухов В.М. и др. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 562.
18. Евдокимов Ю.М., Компанец О.Н. // Науч. приборостр. 2018. Т. 28. № 3. С. 44.
19. Dragan A.I., Pavlovic R., McGivney J.B. et al. // J. Fluoresc. 2012. V. 22. № 4. P. 1189.
20. Belyakov V.A., Orlov V.P., Semenov S.V. et al. // Liq. Cryst. 1996. V. 20. № 6. P. 777.
21. Скуридин С.Г., Дубинская В.А., Штыкова Э.В. и др. // Биол. мембраны. 2011. Т. 28. № 3. С. 191.
22. Евдокимов Ю.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 3. С. 147.

УДК 544.43:544.723.2:543.51

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРЕМЯЗАВИСИМОГО ЗАХВАТА O₃ НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ O₃/NO₂ И O₃/N₂O₅

© 2023 г. В. В. Зеленов^{1*}, Е. В. Апарина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: v.zelenov48@gmail.com

Поступила в редакцию 15.02.2022;

после доработки 14.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Исследован захват O₃ ($1 \cdot 10^{12}$ – $5 \cdot 10^{13}$ см⁻³) на покрытии из метановой сажи, предварительно обработанном N₂O₅, с использованием проточного реактора с подвижной вставкой. Исходя из зависимости коэффициента захвата озона от времени экспозиции и от концентрации [O₃], установлен механизм захвата и получен ряд элементарных параметров, описывающих процесс захвата при произвольных концентрациях O₃. На базе ленгмюровского представления адсорбции предложено модельное описание захвата на покрытии из сажи в условиях конкурентной адсорбции O₃/NO_x, где NO_x = NO₂ и N₂O₅, с учетом многостадийности процесса захвата. На основании разработанной модели и элементарных параметров, описывающих захват O₃, NO₂ и N₂O₅ на свежем сажевом покрытии, а также захват озона на поверхности, предварительно обработанной NO₂ и N₂O₅, проведены численные оценки дополнительных каналов захвата озона для двух реальных сценариев соотношения концентраций O₃/NO₂ и O₃/N₂O₅. Для промышленно развитого региона в зимнее время, когда концентрация озона минимальна (10 ppb O₃, 17 ppb NO₂ и 4 ppb N₂O₅), дополнительный интегральный вклад в захват O₃ на продуктах реакции NO₂ с сажей составляет 68%, а в случае N₂O₅ – 3.6%. Для того же региона летом при максимальной концентрации озона (36 ppb O₃, 17 ppb NO₂ и 4 ppb N₂O₅) аналогичные вклады будут составлять 20% и 1% соответственно. Причины такого различия обсуждаются.

Ключевые слова: химия тропосферы, озон O₃, окислы азота, NO₂, N₂O₅, метановая сажа, коэффициент захвата, конкурентная адсорбция, коэффициент Ленгмюра.

DOI: 10.31857/S0207401X23010144, **EDN:** HREHOS

ВВЕДЕНИЕ

Окислы азота NO, NO₂, N₂O₅ наряду с озоном O₃ играют важную роль в окислительной способности земной атмосферы. Один из таких компонентов – N₂O₅ как активный ночной реагент образуется по реакциям NO₂ + O₃ → NO₃ + O₂, NO₃ + NO₂ + M ↔ N₂O₅ [1] и участвует в разветвленной схеме разрушения озона в верхних слоях атмосферы [2]. В то же время гетерогенный захват N₂O₅ на частицах атмосферного аэрозоля за счет такой убыли N₂O₅ ведет к увеличению концентрации озона [3]. В целом расход N₂O₅ определяется как убылью реагентов NO₂ и O₃, так и гетерогенными реакциями на капельках облаков и частицах аэрозолей различной природы [1, 4, 5]. Исходя из натуральных измерений в тропосфере, относительные концентрации N₂O₅ составляют 50–100 ppt над Арктикой в зимний период и до 3.8 ppb над загрязненными регионами [4]. Измеряемые кон-

центрации O₃ в тропосфере дают значения порядка 35–40 ppb [5, 6]. В приземной тропосфере озон образуется в циклах фотохимических реакций с участием OH, NO_x и различных органических компаундов [6, 7]; дополнительный вклад вносят грозы и частично интрузия из стратосферы. При натуральных измерениях относительных концентраций O₃, NO₂ и отдельно NO_x в течение года в приземной тропосфере промышленно развитого региона установлено, что содержание озона максимально летом (40 ppb) и минимально зимой (10 ppb) с локальным минимумом в 0.3 ppb. При этом максимуму [O₃] соответствует минимум [NO_x] (17 ppb), а минимуму [O₃] – максимум [NO_x] (30 ppb). Содержание NO₂ на протяжении года слабо изменяется и остается на уровне 15–20 ppb [8].

Средняя масса аэрозоля в тропосфере составляет 4.6 мкг · м⁻³. При этом на долю органической фракции приходится около 27%, большей частью которой является углерод [9–11]. Углеродсодер-

жащий аэрозоль образуются в результате горения топлив и биомасс, а также лесных пожаров. Глобальная эмиссия основного компонента сажи — углерода оценивается в 6.6–11.6 Тг в год, а концентрация субмикронных частиц углерода в воздухе составляет $\sim 0.6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ [12–14].

Захват O_3 на покрытии из сажи горения углеводородов исследован в большом числе работ с применением различных методик и способов регистрации как газофазных реагентов и продуктов, так и продуктов конденсированной фазы [15]. Наблюдалась зависимость коэффициента захвата γ от времени экспозиции к газу-реагенту и от его концентрации. Коэффициенты захвата озона на покрытиях из сажи различных углеводородов, измеренные и рассчитанные на истинную BET-поверхность (Brunnauer–Emmett–Teller), составляют $\gamma_{ini} \sim 10^{-3}$ — начальная величина и $\gamma_{ss} \sim 10^{-4}–10^{-5}$ — усредненное значение за большой промежуток времени. Во многих работах отмечается сложный многостадийный характер захвата. Исходя из температурной зависимости коэффициента захвата, в ряде работ оценены коэффициент Ленгмюра K_L , теплота адсорбции Q_{ad} и энергия активации E_a элементарных реакций захвата O_3 на сажевом покрытии [16–18].

Данные по временному поведению коэффициента захвата $\gamma(t)$ озона, его зависимости от концентрации O_3 , по содержанию образующихся продуктов и кинетическим параметрам элементарных реакций необходимы для корректного описания процесса такого взаимодействия и в конечном итоге для моделирования глобальных химических процессов, протекающих в атмосфере. Захват озона на частицах аэрозоля в тропосфере происходит в условиях конкурентной адсорбции. С одной стороны, вследствие малости концентраций конкурирующих газов-реагентов захваты каждого из них должны происходить независимо и практически не должны влиять друг на друга. С другой стороны, в результате захвата конкурирующего агента может образовываться новый химически активный твердый продукт, на котором возможен дополнительно захват озона. В частности, установлено, что в результате захвата NO_2 на свежем сажевом покрытии образуются поверхностные центры, способные к такому захвату [19].

Газ-реагент N_2O_5 является важным промежуточным звеном в атмосферной химии окислов азота, а его концентрация термодинамически связана с концентрациями NO_2 и NO_3 . Лабораторные исследования взаимодействия N_2O_5 с сажей некоторых углеводородов немногочисленны и содержат большой разброс значений коэффициентов захвата γ : от 0.33 до $4 \cdot 10^{-5}$ в зависимости от концентрации газа-реагента, учета геометрической или удельной поверхности сажи и времен-

ного фактора процесса, когда γ_{ini} начального захвата на порядок больше γ_{ss} квазистационарного захвата [15, 20]. Установлено, что захват N_2O_5 на таких субстратах происходит в результате совместного действия физсорбции и окислительно-восстановительной реакции с образованием газофазного продукта NO либо NO_2 и следового количества HNO_3 . Наблюдается начальный быстрый захват с коэффициентом захвата $\gamma_{ini} \approx 0.1$ (в расчете на геометрическую поверхность сажи) и последующее уменьшение коэффициента захвата до значений $\gamma_{ss} \approx 5 \cdot 10^{-3}$. С учетом реальной (BET) поверхности сажи γ_{ss} оценивается как $3 \cdot 10^{-8}$ [21]. Исходя из зависимости γ от концентрации реагента, авторы предполагают сложный механизм взаимодействия N_2O_5 с сажей: $\text{N}_2\text{O}_5 + \{C\} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{ads}) + \text{Продукт}$, $\text{N}_2\text{O}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$. Такой процесс является некаталитическим, т.е. углеродные центры расходуются в этих процессах захвата, что приводит к модификации поверхностных субстрата и образованию новых функциональных групп.

Цель данной работы — установление дополнительных каналов стока озона на поверхностных центрах, образующихся в результате захвата конкурирующего газа-реагента. В качестве такого конкурирующего агента рассматриваются N_2O_5 и исследованный нами ранее NO_2 . На базе лэнгмюровского представления конкурентной адсорбции предложено модельное описание процесса захвата озона на свежем сажевом покрытии в присутствии этих газов-реагентов. Получены количественные оценки дополнительного канала захвата озона для ряда его характерных тропосферных концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Химический реактор. Захват O_3 и N_2O_5 исследовали в проточном реакторе с подвижной вставкой и нанесенным на нее пленочным сажевым покрытием [18]. Реактор сопряжен с масс-спектрометром высокого разрешения с электронной ионизацией. Диапазон энергии ионизирующих электронов можно варьировать от 50 до нескольких эВ при разбросе в 0.1 эВ.

При исследовании захвата N_2O_5 основной поток гелия (особой чистоты) протекает через термостатированную ампулу, заполненную кусочками тефлоновых капилляров и замороженной на них N_2O_5 , а затем через цилиндрический стеклянный реактор с внутренним диаметром $d_R = 1.3 \text{ см}$ с линейной скоростью $u = 100–250 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ при суммарном давлении в реакторе $p = 1–3 \text{ Торр}$. Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали с сажевым покрытием диаметром $d_r = 0.2 \text{ см}$ и максимальной длиной $L = 50 \text{ см}$ можно переме-

шать с помощью внешнего магнита вдоль оси трубки реактора из компенсирующего объема в зону контакта с газом-реагентом. Через компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия во избежание неконтролируемого диффузного потока газа-реагента из зоны реакции в этот объем. Отбор пробы в масс-спектрометр проводится в виде молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора.

При исследовании захвата озона к основному потоку гелия через боковой ввод подавался дополнительный поток смеси O₃/He с заданной концентрацией озона. Эта смесь приготавливалась заранее в бачке из нержавеющей стали. Бачок и все трубки подачи смеси в реактор были пропассивированы заранее молекулярным фтором.

Реагент N₂O₅ приготавливали заранее в статических условиях по реакции O₃ + NO₂ → NO₃ + O₂, NO₃ + NO₂ → N₂O₅, затем перемораживали в ампулу криостата при медленной прокачке потоком гелия и хранили при температуре ампулы, равной 178 К. Основным побочным реагентом была двуокись азота, вклад потока которой в поток N₂O₅ составлял около 5%.

В качестве источника сажи использовали лабораторную горелку, присоединенную к газовой магистрали. Металлический стержень располагали на расстоянии 15–17 см от основания пламени при постоянном вращении стержня вручную. Удельную поверхность сажи определяли экспериментально по методу ВЕТ. При диффузионном горении метана и при наших условиях нанесения удельная поверхность сажи составляет S_{spec} = (40 ± 10) м² · г⁻¹.

Процедура измерения. Экспериментальные зависимости коэффициента захвата O₃ на сажевом покрытии от времени его экспозиции определяли по относительному изменению концентрации озона на масс-спектральной линии I₄₈ (m/z = 48) при введении стержня с покрытием в зону его контакта с озоном и последующем выведении из этой зоны. Измерение интенсивности ионного тока проводили в режиме механической модуляции молекулярного пучка и синхронного счета ионов. В отсутствие стержня с покрытием измеряли исходную концентрацию озона. Вводили в зону контакта участок стержня (обычно на 5–10 см), одновременно включая режим многократного измерения в течение нескольких сот секунд. Убирали стержень и повторно измеряли уровень концентрации озона. Вновь вводили стержень и повторяли многократный режим измерения до полного прекращения захвата озона. Изменяли исходную концентрацию озона и повторяли всю процедуру

измерения при введении следующего участка стержня с покрытием.

При наших скоростях потока и давления в реакторе кинетика расхода озона при его захвате на сажевом покрытии описывается уравнением первого порядка:

$$-d[O_3(t_c, t)]/dt_c = k_w(t)[O_3(t_c, t)], \quad (1)$$

где [O₃] – концентрация озона; t_c = [0, ΔL/u] – время контакта озона с покрытием на стержне, введенном в реактор в зону контакта на длину ΔL; u – средняя скорость потока газа-носителя гелия; t – время экспозиции покрытия к потоку газа-реагента. Константа скорости гетерогенной реакции k_w(t) выражается через кинетический, k_w^k(t) = [γ(t)c_{O₃}/4](S_{ef}/V_R), и диффузионный, k_w^d ≈ 4D_{O₃}/d_R², пределы: 1/k_w(t) = 1/k_w^k(t) + 1/k_w^d. Здесь c_{O₃} = 3.61 · 10⁴ см³ · м⁻³ – средняя молекулярная скорость O₃ при температуре T = 295 К; pD_{O₃} = 394 Торр см² · с⁻¹ [22] – коэффициент диффузии молекул O₃ в гелии; S_{ef} – эффективная площадь покрытия в зоне реакции при введении стержня на длину ΔL; V_R – объем реактора, соответствующий этой же длине. В нашем случае даже в начальной стадии быстрого захвата выполнялось условие k_w^d ≫ k_w^k, и можно было считать, что k_w ≈ k_w^k.

При (d_r/d_R) ≪ 1 для сажевого покрытия, поверхность которого определяется эффективной площадью S_{ef}, выраженной через массу навески ρ_m на единичную поверхность и удельную поверхность сажи S_{spec}, величина k_w^k(t) определяется уравнением

$$k_w^k(t) \approx (\gamma(t)c_{O_3}S_{spec}\rho_m/d_R)(d_r/d_R). \quad (2)$$

Характерное время контакта t_c составляет не более 0.1 с, что существенно меньше минимального времени (t = 5 с) интегрирования интенсивности сигнала масс-спектрального пика. На этом основании возможно интегрирование уравнения (1) по t_c, и с учетом (2) зависимость коэффициента захвата γ в уравнении (1) от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом ВЕТ-поверхности есть

$$\gamma(t) = \frac{\ln(I_{48}^0/I_{48}(t))}{t_c} \frac{d_R^2}{c_{O_3}S_{spec}\rho_m d_r}, \quad (3)$$

где I₄₈⁰(t) и I₄₈(t) – интенсивности ионных токов озона без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно.

Времязависимый захват N₂O₅ и O₃ на сажевом покрытии, предварительно экспонированном к конкурентному газу-реагенту. На рис. 1 приведен

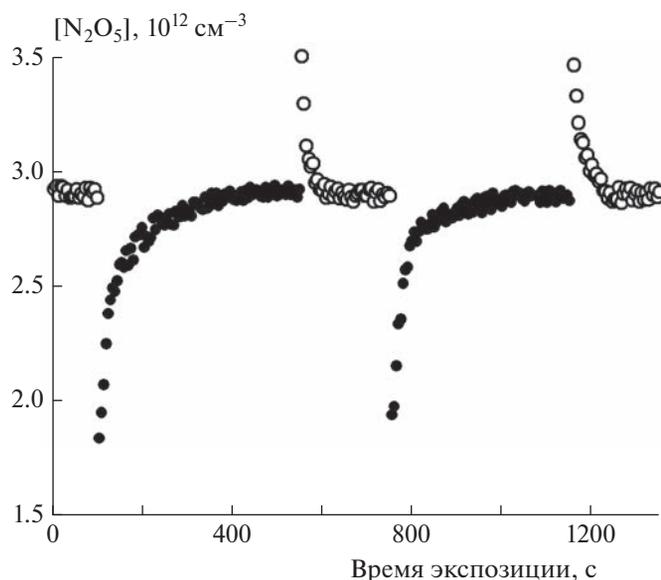
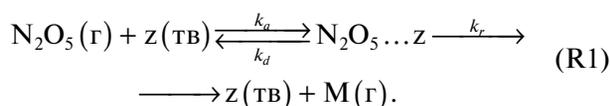


Рис. 1. Изменение концентрации реагента N_2O_5 в реакторе при введении в него подвижного стержня с покрытием из метановой сажи, предварительно экспонированном к озону. Условия захвата N_2O_5 : $[N_2O_5] = 2.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $T = 295 \text{ К}$, давление $p = 2.3 \text{ Торр}$, $\Delta L = 10 \text{ см}$, средняя скорость потока гелия $u = 147 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 130 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. Полые символы – измеряемая концентрация N_2O_5 при периодическом удалении стержня с покрытием из зоны контакта; сплошные символы – концентрация N_2O_5 при введении стержня в зону реакции.

временной профиль концентрации N_2O_5 при введении в реакционную зону стержня с сажевым покрытием, которое было предварительно экспонировано к озону. При периодическом введении стержня наблюдается воспроизводимый захват молекул N_2O_5 и воспроизводимая десорбция этих молекул после вывода стержня из зоны реакции. Воспроизводимость захвата при повторном введении стержня свидетельствует о механизме захвата через распад молекул на поверхностных центрах без изменения химической активности этих центров. В противном случае повторный захват на химически инертном покрытии был бы менее эффективен. Кроме того, временной профиль $[N_2O_5]$ не может быть объяснен только адсорбцией, поскольку последняя происходит за характерное время достижения динамического равновесия в реакции



Это время определяется соотношением $\tau = [z]/k_a = 4[z]/c_{N_2O_5}[N_2O_5]$ и в наших условиях при $[N_2O_5] = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $c_{N_2O_5} = 2.4 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $[z] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [18] составляет всего 10 мс.

На сажевом покрытии, предварительно экспонированном к N_2O_5 , наблюдается захват озона. В

отличие от предыдущего случая захват происходит необратимо. На рис. 2 приведен пример временного профиля концентрации озона при периодическом введении в его поток экспонированного сажевого покрытия. Соответствующая временная зависимость коэффициента захвата $\gamma(t)$ приведена на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке в вставку приведена аналогичная зависимость коэффициента захвата озона в этих же условиях на свежем сажевом покрытии. Формы временных профилей коэффициентов захвата подобны. На основании подобия профилей мы сделали вывод о подобии механизмов захвата и возможности аппроксимации временных зависимостей аналитической формулой:

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t) [1 - \exp(-a_r t)]. \quad (4)$$

Эта формула следует из описания захвата газа-реагента по двухстадийному механизму реакции с адсорбированной молекулой на поверхности [18]. Здесь слагаемые в правой части формулы (4) представляют собой вклады в коэффициент захвата его быстрой (“rapid”) и медленной (“slow”) стадий. Параметры γ_r и γ_s определяют зависимость коэффициента захвата от концентрации газа-реагента, а параметры a_r и a_s характеризуют их временную зависимость.

Зависимости коэффициента захвата озона на сажевом покрытии от времени экспозиции, по-

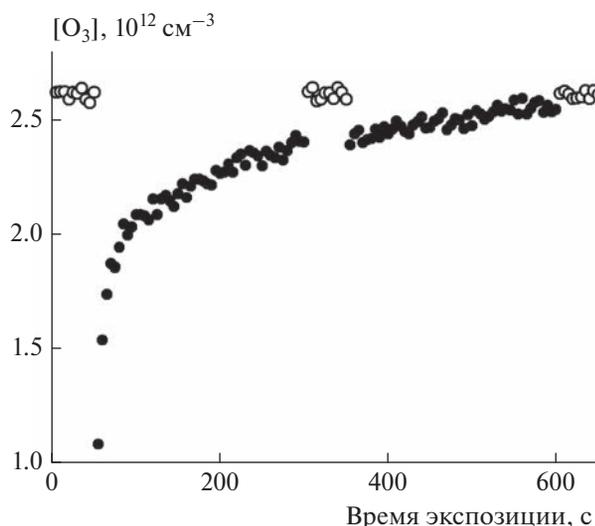


Рис. 2. Изменение концентрации озона в реакторе при введении в него подвижного стержня с покрытием из метановой сажи, предварительно экспонированном к реагенту N₂O₅. Условия захвата O₃: [O₃] = 2.6 · 10¹² см⁻³, T = 295 К, давление p = 1.4 Торр, ΔL = 10 см, средняя скорость потока гелия u = 200 см · с⁻¹, масса навески сажи на единичную поверхность стержня ρ_m = 130 мкг · см⁻². Полые символы – измеряемая концентрация O₃ в отсутствие стержня с покрытием; сплошные символы – концентрация O₃ при введённом стержне в поток O₃.

добные приведенным на рис. 3, были получены в диапазоне концентраций 1 · 10¹²–5 · 10¹³ см⁻³. Результаты аппроксимации этих зависимостей по

формуле (4) приведены в табл. 1, а зависимости соответствующих параметров от концентрации озона – на рис. 4 и 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости параметров γ_r и γ_s, а также a_r и a_s от концентрации озона, приведенных на рис. 4 и 5, аналогичны по форме подобным зависимостям для захвата озона на свежем сажевом покрытии [18]. Такая форма зависимости соответствует механизму захвата посредством реакции на поверхности с адсорбированной частицей [23, 24]. Параметры, определяющие эту зависимость, представляют собой комбинацию элементарных констант, описывающих процесс захвата:

$$\gamma_r = \gamma_{r,max} / (1 + K_{L,r} [O_3]), \quad (5)$$

$$\gamma_s = \gamma_{s,max} / (1 + K_{L,s} [O_3]), \quad (6)$$

$$a_r = k_r \theta, \quad a_s = k_s \theta, \quad (7)$$

$$\theta = K_L [O_3] / (1 + K_L [O_3]), \quad (7)$$

где γ_{r, max}, γ_{s, max} – амплитудные величины коэффициента захвата; k_r и k_s – константы скорости мономолекулярного распада комплексов, образующихся на первой и второй стадиях захвата; K_L – константа Ленгмюра, определяющая долю поверхности θ, занятую адсорбированными молекулами.

Результаты аппроксимации зависимостей на рис. 4 и 5 по формулам (5)–(7) приведены в табл. 2. Здесь же приведены результаты аппроксимации данных, полученных ранее по захвату O₃, N₂O₅ и

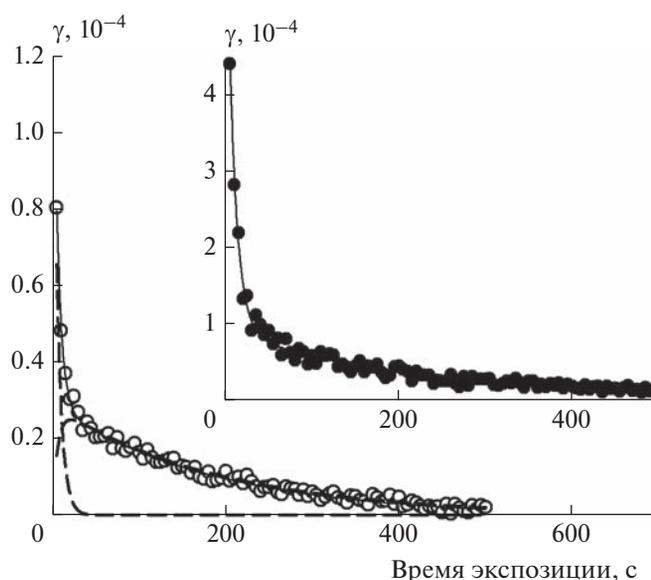


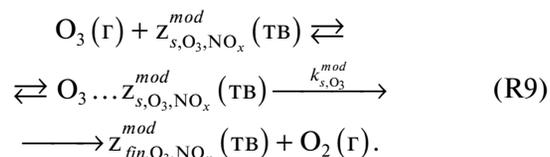
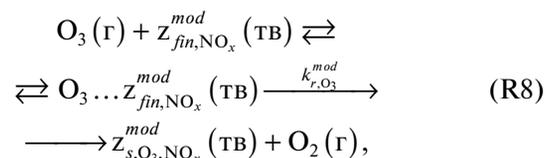
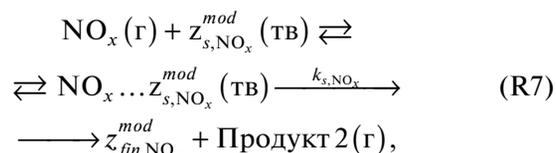
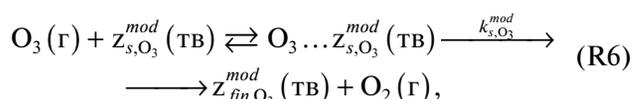
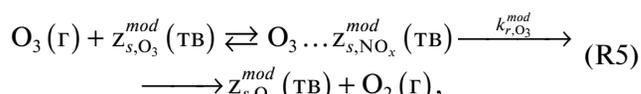
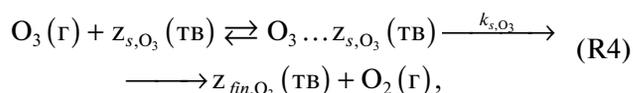
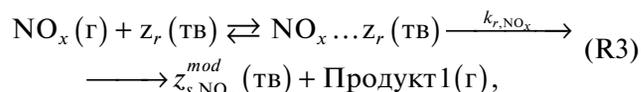
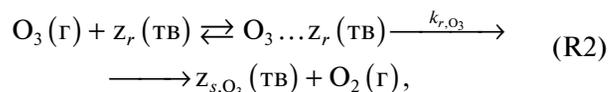
Рис. 3. Временная зависимость коэффициента захвата O₃ (полые символы), рассчитанная из данных рис. 2 по формуле (3); сплошная кривая – аппроксимация по формуле (4) с параметрами из табл. 1; штриховые кривые – вклады первой быстрой и последующей медленной стадий захвата. На вставке для сравнения – временная зависимость коэффициента захвата O₃ на свежем покрытии из метановой сажи в аналогичных условиях [18].

Таблица 1. Параметры аппроксимации по формуле (4) коэффициента захвата $\gamma(t)$ озона при $T = 295$ К на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированной к реагенту N_2O_5

$[O_3], 10^{12} \text{ см}^{-3}$	$\gamma_r, 10^{-4}$	$a_r, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
1.1	1.32 ± 0.5	0.1 ± 0.05	3 ± 1.1	0.9 ± 0.5
2.6	1.4 ± 0.15	0.15 ± 0.02	2.9 ± 0.2	0.5 ± 0.1
3.4	1.2 ± 0.14	0.12 ± 0.02	2.3 ± 0.4	1.2 ± 0.3
5.7	0.94 ± 0.1	0.12 ± 0.02	1.7 ± 0.2	1 ± 0.2
6.9	1.05 ± 0.1	0.13 ± 0.02	2.6 ± 0.2	0.6 ± 0.2
9.2	0.63 ± 0.3	0.15 ± 0.05	2 ± 0.6	0.4 ± 0.2
11	0.81 ± 0.1	0.09 ± 0.02	1.5 ± 0.3	0.7 ± 0.3
11	0.71 ± 0.07	0.13 ± 0.02	1.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1
12	0.84 ± 0.1	0.16 ± 0.03	1.6 ± 0.3	1.8 ± 0.3
12	0.9 ± 0.15	0.18 ± 0.04	2 ± 0.3	1.4 ± 0.2
14	0.65 ± 0.08	0.15 ± 0.03	2.2 ± 0.4	0.2 ± 0.1
20	0.64 ± 0.09	0.17 ± 0.02	1.3 ± 0.2	0.8 ± 0.2
22	0.52 ± 0.06	0.12 ± 0.02	1 ± 0.1	0.8 ± 0.2
24	0.5 ± 0.08	0.14 ± 0.03	1.5 ± 0.6	1 ± 0.3
27	0.56 ± 0.17	0.23 ± 0.07	1.1 ± 0.1	1.3 ± 0.4
40	0.35 ± 0.07	0.23 ± 0.1	0.9 ± 0.2	—
49	0.33 ± 0.08	0.24 ± 0.04	0.87 ± 0.2	—

NO_2 на свежей сажевой поверхности, а также по захвату O_3 на поверхности, предварительно экспонированной к NO_2 . На основании совокупности этих параметров возможно промоделировать процесс захвата озона в условиях конкурентной адсорбции O_3/N_2O_5 и O_3/NO_2 с учетом дополнительного канала стока озона на продуктах захвата N_2O_5 и NO_2 .

Расход озона в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_x с учетом двухстадийности процесса захвата будет определяться совокупностью реакций:



Здесь подстрочные символы “r” и “s” обозначают быструю и медленную стадию захвата соответственно. Подстрочные символы “ O_3 ” и “ NO_x ” у

Таблица 2. Элементарные параметры, определяющие по формулам (5), (6) времязависимый коэффициент захвата O_3 , N_2O_5 и NO_2 на покрытии из метановой сажи

Адсорбат/адсорбент	Первая, быстрая стадия			Вторая, медленная стадия		
	$K_{L,r}, 10^{-14} \text{ см}^3$	$k_r, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_{r,max}, 10^{-4}$	$K_{L,s}, 10^{-14} \text{ см}^3$	$k_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	$\gamma_{s,max}, 10^{-5}$
O_3 /свежая сажа [18]	7 ± 1	0.39 ± 0.05	6.6 ± 0.4	11 ± 2	2.8 ± 0.1	13 ± 2
N_2O_5 /свежая сажа [20]	0.66 ± 0.15	0.84 ± 0.05	0.55 ± 0.1	0.7 ± 0.4	10 ± 0.6	1.4 ± 0.1
NO_2 /свежая сажа [19]	5.7 ± 0.7	0.22 ± 0.02	1.6 ± 0.2	6.3 ± 1.7	2.6 ± 0.3	2.1 ± 0.3
O_3 /сажа после обработки N_2O_5	6.9 ± 1	0.3 ± 0.02	1.4 ± 0.2	4.7 ± 1	2.5 ± 0.4	2.7 ± 0.3
O_3 /сажа после обработки NO_2 [19]	3.5 ± 1	0.2 ± 0.06	1.5 ± 0.2	3.0 ± 0.8	2.0 ± 0.5	2.2 ± 0.5

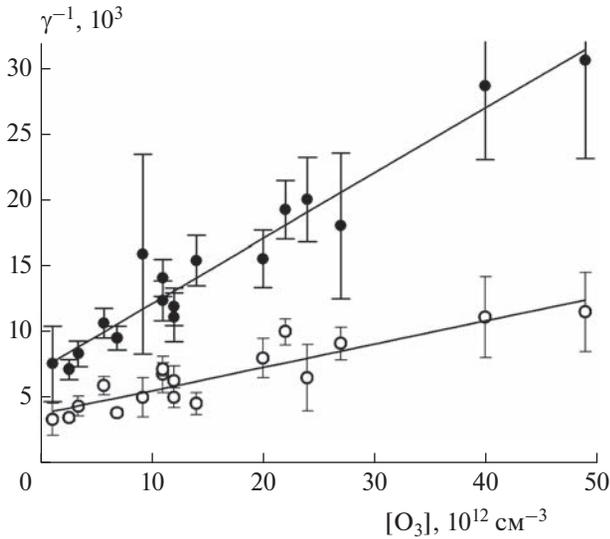


Рис. 4. Зависимость параметров γ_r и γ_s коэффициента времязависимого захвата O₃ на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированном к N₂O₅, от [O₃]: сплошные символы – γ_r , быстрая стадия захвата (масштаб 1 : 1); полые символы – γ_s , последующая медленная стадия (масштаб по вертикали 1 : 10). Сплошные прямые – аппроксимация по формуле (5) с параметрами $\gamma_{r, max}$, $K_{L, r}$, $\gamma_{s, max}$, $K_{L, s}$ из табл. 2.

символа z обозначают поверхностную плотность центров z , занятую адсорбированными молекулами O₃ либо NO_x. Подстрочные символы “O₃” и “NO_x” у параметра k обозначают константу ско-

рости мономолекулярного распада соответствующего поверхностного центра z , содержащего адсорбированную молекулу O₃ либо NO_x. Надстрочный символ “*mod*” обозначает процесс, происходящий на модифицированной поверхности в результате обработки конкурирующим реагентом. Реакция (R1) не включена в приведенную выше схему, поскольку она протекает без изменения химической активности центров адсорбции и не влияет на дополнительный захват озона.

Расход озона из газовой фазы определяется его захватом на поверхности:

$$-V_R \frac{d}{dt} [O_3] = \frac{\gamma(t)c_{O_3}}{4} [O_3] S_{ef},$$

с коэффициентом захвата $\gamma(t)$, выраженным через реакционные потоки,

$$\gamma_{O_3}(t) = 4[J_{R2}(t) + J_{R4}(t) + J_{R5}(t) + J_{R6}(t) + J_{R8}(t) + J_{R9}(t)]/c_{O_3}[O_3]. \quad (8)$$

Реакционные потоки $J_{R2}(t)$ и $J_{R4}(t)$ представляют собой сток озона в реакциях (R2) и (R4) по механизму мономолекулярного распада соответствующего поверхностного комплекса:

$$\begin{aligned} J_{R2}(t) &= k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} [z_r(t)], \\ J_{R4}(t) &= k_{s,O_3} \theta_{s,O_3} [z_{s,O_3}(t)], \end{aligned} \quad (9)$$

с учетом доли поверхности, занятой адсорбированными молекулами озона в условиях конку-

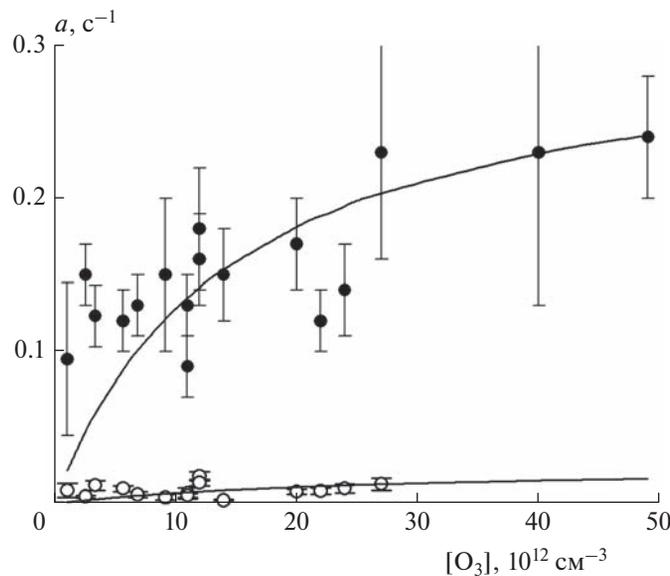


Рис. 5. Зависимость параметров a_r и a_s коэффициента времязависимого захвата O₃ на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированном к N₂O₅, от [O₃]: сплошные символы – a_r , быстрая стадия захвата; полые символы – a_s , последующая медленная стадия. Сплошные кривые – аппроксимация по формуле (6) с параметрами k_r , k_s , $K_{L, r}$ и $K_{L, s}$ из табл. 2.

рентной адсорбции. Расширенное представление этих долей поверхности вынесено в *Приложение*.

Реакционные потоки $J_{R5}(t)$, $J_{R6}(t)$, $J_{R8}(t)$, $J_{R9}(t)$ ответственны за дополнительный сток озона в соответствующих реакциях на гетерогенных продуктах захвата конкурирующего газа-реагента. При этом канал стока по реакциям (R5) и (R8) представляет собой быструю стадию захвата, а канал стока по реакциям (R6) и (R9) – повторную медленную стадию захвата озона на тех же центрах адсорбции:

$$\begin{aligned} J_{R5}(t) &= k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [Z_{s,NO_x}^{mod}(t)], \\ J_{R6}(t) &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [Z_{s,O_3}^{mod}(t)], \\ J_{R8}(t) &= k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [Z_{fin,NO_x}^{mod}(t)], \\ J_{R9}(t) &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [Z_{s,O_3,NO_x}^{mod}(t)]. \end{aligned} \quad (10)$$

Реакционные потоки зависят от поверхностной плотности $[z_i(t)]$ этих центров. Поверхностная плотность последних определяется из решения системы дифференциальных уравнений, описывающих их временную эволюцию:

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt}[z_r] &= (k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} + k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x}) [z_r], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,O_3}] &= k_{s,O_3} \theta_{s,O_3} [z_{s,O_3}] - k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} [z_r], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,NO_x}^{mod}] &= (k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} + k_{s,NO_x} \theta_{s,NO_x}^{mod}) [z_{s,NO_x}^{mod}] - \\ &\quad - k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x} [z_r], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,O_3}^{mod}] &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [z_{s,O_3}^{mod}] - k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [z_{s,NO_x}^{mod}], \\ -\frac{d}{dt}[z_{fin,NO_x}^{mod}] &= \\ &= k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [z_{fin,NO_x}^{mod}] - k_{s,NO_x} \theta_{s,NO_x}^{mod} [z_{s,NO_x}^{mod}], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,O_3,NO_x}^{mod}] &= \\ &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [z_{s,O_3,NO_x}^{mod}] - k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [z_{fin,NO_x}^{mod}], \end{aligned}$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} [z_r(t=0)] &= [z_0], [z_{s,O_3}(t=0)] = [z_{s,NO_x}^{mod}(t=0)] = \\ &= [z_{s,O_3}^{mod}(t=0)] = [z_{fin,NO_x}^{mod}(t=0)] = [z_{s,O_3,NO_x}^{mod}(t=0)] = 0. \end{aligned}$$

Здесь $[z_0]$ – максимальная поверхностная плотность активных центров для данного типа поверхности.

После решения этой системы уравнений и подстановки полученных значений $[z_i(t)]$ в выражение (8) мы получаем явный вид коэффициента

захвата озона для всей совокупности центров адсорбции. Коэффициент захвата $\gamma(t)$ озона без учета его захвата на гетерогенных продуктах реакции конкурирующего реагента выражается формулой (4) с параметрами

$$\begin{aligned} \gamma_r &= \frac{\gamma_{r,max}}{1 + K_{L,r,O_3} [O_3] + K_{L,r,NO_x} [NO_x]}, \\ \gamma_s &= \frac{\gamma_{s,max}}{1 + K_{L,s,O_3} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \times \\ &\quad \times \frac{k_{r,O_3} \theta_{r,O_3}}{k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} + k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x}}, \\ a_r &= k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} + k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x}, \quad a_s = k_{s,O_3} \theta_{s,O_3}. \end{aligned}$$

Аналитические выражения для вкладов в коэффициент захвата с учетом реакций (R5), (R6), (R8) и (R9) достаточно громоздки и вынесены в *Приложение*.

Пример моделирования величины времязависимого коэффициента захвата озона в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_2 приведен на рис. 6. Зависимость соответствует соотношению среднемесячных концентраций этих газов-реагентов, измеренных в нижней тропосфере промышленно развитого региона в зимнее время, когда концентрация озона минимальна [8]. Как видно из рис. 6, учет дополнительного канала стока озона увеличивает время переработки сажевого субстрата. Интегральный вклад этого канала для условий, указанных в подписи к рис. 6, составляет 68% от основного канала стока по реакциям (R2) и (R4). При типичных летних среднемесячных концентрациях, 36 ppb O_3 и 17 ppb NO_2 , измеренных в том же регионе, вклад дополнительных каналов стока озона будет составлять около 20%.

При среднемесячной концентрации NO_2 17 ppb равновесие $NO_3 + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5$ смещается вправо. При этом $[N_2O_5]/[NO_3] \approx 20$, т.е. концентрация N_2O_5 по сравнению с NO_3 максимальна и составляет ~ 4 ppb [4]. Даже при этой максимальной концентрации N_2O_5 и минимальном среднемесячном значении в 10 ppb $[O_3]$ дополнительный канал стока озона в условиях конкурентной адсорбции $[O_3]/[N_2O_5]$ оказывается равным всего 3.6%. Основной причиной такого малого влияния реагента N_2O_5 является малая доля поверхности, занятая его адсорбированными молекулами. При малых концентрациях N_2O_5 эта доля, $\theta_{N_2O_5}$, просто равна $K_{L,N_2O_5} [N_2O_5]$, исходя из ее определения по формуле (П.1). Из табл. 2 видно, что K_{L,N_2O_5} на порядок меньше аналогичных параметров для других газов-реагентов.

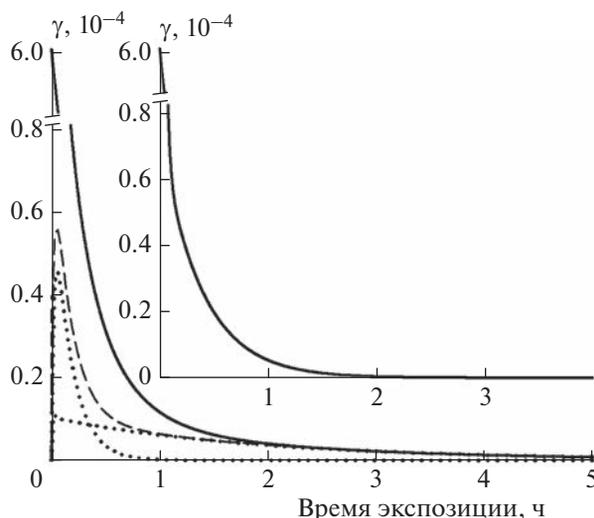


Рис. 6. Временная зависимость коэффициента захвата O₃ на покрытии из метановой сажи, смоделированная для условий конкурентной адсорбции O₃ и NO₂ при их типичных концентрациях в тропосфере: [O₃] = 10 ppb, [NO₂] = 17 ppb. Сплошная кривая — суммарный коэффициент захвата $\gamma(t)$ с учетом конкурентной адсорбции; штриховая кривая — вклад, обусловленный захватом O₃ только на центрах z_{s,NO_2} , образующихся в ходе захвата конкурирующего агента NO₂; точечные кривые — вклады в последний из первичной и вторичной стадий захвата O₃ на этих центрах. На вставке — временная зависимость коэффициента захвата O₃ без учета его захвата на центрах z_{s,NO_2} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Захват химически активного газа на поверхности обусловлен химической реакцией с участием его адсорбированных молекул. Доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами, в условиях конкурентной адсорбции в ленгмюровском представлении определяется ниже формулами (П.1). В условиях тропосферы при малых концентрациях O₃ и NO_x, т.е. при $K_{L,O_3}[O_3] \ll 1$ и $K_{L,NO_x}[NO_x] \ll 1$, эта доля равна $K_{L,O_3}[O_3]$ и не зависит от присутствия конкурирующего газа-реагента.

В действительности оказывается, что в результате захвата конкурирующего газа-реагента образуется химически активная поверхность, на которой также возможен захват озона. Таким образом, существует дополнительный канал его стока, который ранее не учитывался. С целью количественной оценки вклада этого канала был исследован захват озона на поверхности сажи, предварительно обработанной реагентом N₂O₅ до полного прекращения захвата последнего. Установлен механизм захвата и получен ряд элементарных параметров, позволяющих моделировать величину коэффициент захвата при произвольных концентрациях озона.

На базе ленгмюровского представления адсорбции предложено модельное описание захвата на сажевом покрытии в условиях конкурентной

адсорбции O₃/NO_x, NO_x = NO₂ и N₂O₅, с учетом многостадийности процесса захвата. На основании разработанной модели и элементарных параметров, описывающих захват O₃, NO₂ и N₂O₅ на свежем сажевом покрытии, а также захват озона на поверхности, предварительно обработанной NO₂ или N₂O₅, проведены численные оценки дополнительных каналов захвата озона для двух реальных тропосферных сценариев соотношения концентраций O₃/NO₂ и O₃/N₂O₅. В нижней тропосфере промышленно развитого региона в зимнее время, когда концентрация озона минимальна (10 ppb O₃, 17 ppb NO₂ и 4 ppb N₂O₅), дополнительный интегральный вклад в захват O₃ на продуктах реакции NO₂ составляет 68%, а в случае N₂O₅ — 3.6%. Для того же региона летом при максимальной концентрации озона (36 ppb O₃, 17 ppb NO₂ и 4 ppb N₂O₅) аналогичные вклады будут составлять 20% и 1% соответственно. Полученные оценки показывают, что для ряда сценариев дополнительный канал стока, который ранее не учитывался, может быть существенным.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Доли поверхности, занятые адсорбированными молекулами озона и NO_x, в условиях их конкурентной адсорбции выражаются формулами

$$\begin{aligned}
& \theta_{r,O_3} = \\
& = K_{L,r,O_3} [O_3] / (1 + K_{L,r,O_3} [O_3] + K_{L,r,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{s,O_3} = \\
& = K_{L,s,O_3} [O_3] / (1 + K_{L,s,O_3} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{r,O_3}^{mod} = \\
& = K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] / (1 + K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{s,O_3}^{mod} = \\
& = K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] / (1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{r,NO_x} = K_{L,r,NO_x} [NO_x] / (1 + K_{L,r,O_3} [O_3] + \\
& \quad + K_{L,r,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{s,NO_x}^{mod} = K_{L,s,NO_x} [NO_x] / (1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + \\
& \quad + K_{L,s,NO_x} [NO_x]).
\end{aligned} \tag{П.1}$$

Здесь коэффициенты Ленгмюра K_L с подстрочными символами “ r ” и “ s ” для соответствующего газа-реагента: “ O_3 ” или “ NO_x ”, и с надстрочным символом “ mod ” взяты из табл. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Явный вид вкладов в коэффициент захвата озона на сажевом покрытии в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_x на продуктах реакции конкурирующего газа-реагента определяется выражениями

$$\begin{aligned}
\gamma_{R5}(t) &= \frac{\gamma_{r,max}^{mod} [Z_{s,NO_x}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}, \\
\gamma_{R6}(t) &= \frac{\gamma_{s,max}^{mod} [Z_{s,O_3}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}, \\
\gamma_{R8}(t) &= \frac{\gamma_{r,max}^{mod} [Z_{fin,NO_x}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}, \\
\gamma_{R9}(t) &= \frac{\gamma_{s,max}^{mod} [Z_{s,O_3,NO_x}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}.
\end{aligned}$$

Здесь $\gamma_{r,max}^{mod}$ и $\gamma_{s,max}^{mod}$ — начальные величины коэффициента захвата озона из табл. 2 для быстрой (индекс “ r ”) и медленной (индекс “ s ”) стадии захвата на модифицированной поверхности. Поверхностные плотности $[Z_i(t)]$ подставляются либо из аналитического решения системы дифференциальных уравнений, приведенных выше, либо из его численного решения в среде Mathcad при заданных концентрациях конкурирующих газов-реагентов.

Работа выполнена в рамках госзадания FFZE-2022-0008 (регистрационный номер 1021051302551-2-1.3.1;1.4.7;1.6.19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McDuffie E.E., Fibiger D.L., Dubé W.P. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2018. V. 123. P. 4345; <https://doi.org/10.1002/2018JD028336>
2. *Ларин И.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1905008X>
3. *Ларин И.К., Алюян А.Е., Ермаков А.Н.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050095>
4. *Chang W.L., Bhave P.V., Brown S.S. et al.* // Aerosol Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 665; <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.551672>
5. *Jaeglé L., Shah V., Thornton J.A. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2018. V. 123. P. 12368; <https://doi.org/10.1029/2018JD029133>
6. *Washenfelder R.A., Wagner N.L., Dubé W.P., Brown S.S.* // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 2938; <https://doi.org/10.1021/es10334u>
7. *Liu Z., Doherty R.M., Wild O. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2022. V. 22. P. 1209; <https://doi.org/10.5194/acp-22-1209-2022>
8. *Roberts-Semple D., Song F., Gao Yu.* // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 247; www.atmospolres.com
9. *Wagner N.L., Riedel T.P., Young C.J. et al.* // J. Geophys. Res. 2013. V. 118D. P. 9331; <https://doi.org/10.1002/jgrd.50653>
10. *Berner A., Sidla S., Galambos Z. et al.* // J. Geophys. Res. Atmosph. 1996. V. 101. P. 19559; <https://doi.org/10.1029/95JD03425>
11. *Pohl K., Cantwell M., Herckes P., Lohmann R.* // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 7431; <https://doi.org/10.5194/acp-14-7431-2014>
12. *Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al.* // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D14203; <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>
13. *Wang R., Tao S., Shen H. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 6780; <https://doi.org/10.1021/es5021422>
14. *Klimont Z., Kupiainen K., Heyes C. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 8681; <https://doi.org/10.5194/acp-17-8681-2017>
15. *Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J.P.D. et al.* “Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No 19”. NASA JPL Publication 19-5. Pasadena, 2019; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>
16. *Kamm S., Möhler O., Naumann K.-H. et al.* // Atmos. Environ. 1999. V. 33 P. 4651.

17. *Chughtai A.R., Kim J.M., Smith D.M.* // J. Atmos. Chem. 2003. V. 45. P. 231;
<https://doi.org/10.1023/A:1024250505886>
18. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика 2021. Т. 40. № 5. С. 55;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21050149>
19. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика 2021. Т. 40. № 10. С. 76;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21100137>
20. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика 2022. Т. 41. № 12. С. 81;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22120111>
21. *Karagulian F., Rossi M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 1914;
<https://doi.org/10.1021/jp0670891>
22. *Moise T., Rudich Y.* // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 14667; doi: 0148-0227/00/2000JD900071
23. *Ammann M., Pöschl U., Rudich Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351;
<https://doi.org/10.1039/b208708a>
24. *Pöschl U., Rudich Y., Ammann M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chem-phys.net/7/5989/2007/

УДК 504.3.054;504.32

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ РАДИАЦИЯ В 21-М ВЕКЕ

© 2023 г. И. К. Ларин*

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия*

*E-mail: iklarin@narod.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022;
после доработки 14.04.2022;
принята в печать 20.04.2022

Представлены данные о содержании озона в июне и январе 1980 и 2100 годов, полученные с помощью двумерной интерактивной модели средней атмосферы SOCRATES. На основании этих данных с помощью программы “Fast simulation of downward UV doses, indices and irradiances at the Earth’s surface”, разработанной в Норвежском институте атмосферных исследований, рассчитано изменение основных факторов биологически активной солнечной радиации к концу 21-го века, включая данные, связанные с образованием эритемы и витамина D у человека. Показано, что параметры биологически активной радиации к концу 21-го века могут измениться по сравнению с 1980-м годом, однако это не создаст существенной угрозы для здоровья человека.

Ключевые слова: солнечная радиация, эритема, витамин D, УФ-индекс, здоровье человека.

DOI: 10.31857/S0207401X23010077, **EDN:** MWUXQH

ВВЕДЕНИЕ

28 июня 1974 года вышел очередной номер журнала Nature, в котором американские химики Марио Молина и Шерри Роуланд высказали предположение о возможном истощении озонового слоя в результате воздействия на него производимых человеком и широко используемых хлорфторуглеродов (фреонов) [1]. Сразу вслед за этим появились еще две статьи тех же авторов и Крутцена, в которых прогнозировалось, что дальнейшее использование хлорфторуглеродов может уменьшить атмосферное содержание озона на 15–20% [2, 3].

Подобное истощение озонового слоя должно было привести к критическому увеличению уровня биологически опасного солнечного ультрафиолетового (УФ) излучения вблизи земной поверхности с неизбежными отрицательными последствиями для земной биосферы и окружающей среды в целом. Именно эта опасность, а также то обстоятельство, что жизнь на земной поверхности появилась 400 миллионов лет тому назад только после образования в атмосфере достаточно плотного слоя озона (всего на 15–20% меньше современного) [4], послужили основанием для принятия беспрецедентных международных соглашений (Монреальский протокол [5]) по ограничению производства озоноразрушающих веществ в целях сохранения озонового слоя Земли и

земной биосферы. Эти меры позволили избежать катастрофического разрушения озонового слоя (хотя в некоторой степени оно действительно имело место в конце 20-го столетия). Самое же замечательное в этой истории заключается в том, что озоновый кризис был научно предсказан за 10 лет до его появления [6], за что Роуланд, Молина и Крутцен получили Нобелевскую премию по химии в 1995 году. Хотя озонового кризиса удалось избежать, в 21-м веке прогнозируется дальнейшая эволюция озонового слоя. Имея в виду тесную связь атмосферного озона с УФ-радиацией, представляется важным рассмотреть, как эта эволюция может отразиться на уровне УФ-радиации на земной поверхности.

После этой исторической справки переходим к сути дела. Как уже было сказано выше, солнечная УФ-радиация, поступающая на поверхность Земли, оказывает существенное влияние на окружающую среду, экологию и биоту, включая человека. В зависимости от характера этого влияния различают три спектральных области биологически активной УФ-радиации (БАУФР), которые вместе с описанием их характеристик приведены в табл. 1.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, УФ-В-излучение может оказывать как положительное (через образование витамина D), так и отрицательное (через образование эритемы и ра-

Таблица 1. Три области коротковолнового солнечного излучения и их свойства

Излучение	Диапазон длин волн, нм	Свойства излучения
УФ-А	320–400	не обладает канцерогенным действием; достигает земной поверхности вызывает загар, образование витамина D, эритему, катаракту и рак кожи (при повышенных дозах); достигает земной поверхности
УФ-В	290–320	
УФ-С	200–290	полностью поглощается атмосферой; на поверхности рождается только искусственными источниками; вызывает эритему, катаракту и рак кожи

ка кожи) влияние на живые организмы [7]. Таким образом, основной биологической проблемой воздействия УФ-излучения на человека становится проблема различения этих эффектов и, по возможности, определение условий, при которых преимущественным эффектом является образование витамина D, а не эритемы и рака кожи. К счастью, эта проблема имеет свое аналитическое решение – через использование так называемых спектров действия, которые задают разную спектральную эффективность для разных биологических эффектов и, таким образом, позволяют количественно выявить различие между ними. Такие расчеты можно выполнить с помощью формулы

$$F_{bio} = \int_{280}^{400} F_{\lambda} Q_{\lambda} d\lambda, \quad (1)$$

где λ – длина волны в нм; F_{λ} – спектральная плотность потока солнечного излучения вблизи земной поверхности с длиной волны λ , выраженная в единицах $Вт \cdot м^{-2} \cdot нм^{-1}$; Q_{λ} – спектр биологического действия (безразмерная величина); F_{bio} – поток специфической биологической радиации, выраженный в тех же единицах, что и F_{λ} , но без $нм^{-1}$ (т.е. в единицах $Вт \cdot м^{-2}$, поскольку $нм^{-1}$ “пропал” после интегрирования по λ). Сама величина $F(\lambda)$ может быть рассчитана по формуле

$$F(\lambda) = F_0(\lambda) \exp \left\{ -\sec(\chi) \sigma(\lambda) \int_{z=0}^{z=\infty} n(z) dz \right\}, \quad (2)$$

где $F_0(\lambda)$ – внеатмосферный поток солнечного излучения с длиной волны λ , χ – солнечный зенитный угол (угол между вертикалью и направлением на Солнце), $n(z)$ – концентрация поглощающей компоненты на высоте z , $\sigma(\lambda)$ – сечение поглощения выбранной компоненты. В формуле (2) предполагается, что изменение солнечного потока происходит только в результате его взаимодействия с газовыми молекулами, причем в качестве таковых в диапазоне $\lambda = 200–320$ нм достаточно учесть только молекулы озона. В условиях реальной атмосферы следует учитывать влияние на солнечное излучение и некоторых других газовых компонентов, а также аэрозольных частиц [8].

В качестве примера спектров действия на рис. 1 приводятся спектры действия образования эритемы и витамина D, полученные с помощью программы “Fast simulation of downward UV doses, indices and irradiances at the Earth’s surface”, описанной в [9]. Самой замечательной особенностью данных, представленных на рис. 1, является то, что в некоторой области длин волн (в диапазоне $\lambda \approx 300–320$ нм) спектр действия образования витамина D лежит выше спектра образования эритемы. Это означает, что в этом диапазоне длин волн солнечное излучение будет преимущественно образовывать витамин D, а не эритему. Другими словами, здесь солнечное излучение может оказать благоприятное действие на здоровье человека. Не будь этого счастливого различия между спектрами действия, никакое положительное влияние солнечной радиации на здоровье человека в принципе не было бы возможно (в предположении, что образование эритемы всегда вредит здоровью, а образование витамина D ему благоприятствует). Правда, несколько забегая вперед, следует сказать, что спектры действия помогают не всегда, и при некоторых обстоятельствах доза образования необходимого количества витамина D может оказаться выше эритемной дозы, о чем более подробно будет сказано ниже.

Вернемся теперь к формуле (1) и посмотрим, какую новую информацию можно извлечь из сказанного о спектрах действия. В этой формуле мы имеем две функции: спектр биологического действия, $Q(\lambda)$, падающий с ростом λ , и интенсивность УФ-излучения, F_{λ} , растущую с ростом λ . Понятно, что максимальное излучение (т.е. максимум F_{bio}) будет в области, где эти функции близки, а его количественную величину можно получить, проинтегрировав произведение $F_{\lambda} Q(\lambda)$ в выбранном диапазоне длин волн. Таким образом, по своему физическому смыслу (и размерности) F_{bio} можно рассматривать как мощность соответствующего биологического действия УФ-излучения. Следовательно, интегрируя величину F_{bio} по времени, можно получить среднечасовые, среднедневные и так далее дозы эффективного УФ-В-излучения для данного биологического процесса (размерность – энергия/площадь, как правило, Дж $\cdot м^{-2}$).

Поскольку далее основное внимание будет уделено образованию эритемы и витамина D у человека, имеет смысл ввести номенклатуру основных единиц, характеризующую эти биологические эффекты. Согласно [10] минимальная дневная эритемная доза (1 MED) для второго типа кожи (по [11]) составляет $250 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Получение такой дозы вызывает покраснение кожи в течение 24 ч. Ко второму типу кожи (по [11]) относятся люди с белой кожей, блондины, рыжеволосые, с голубыми или зелеными глазами, которые обычно обгорают на солнце и плохо загорают. Все наши расчеты будут относиться именно к этому типу кожи, поэтому другие типы мы описывать не будем. Укажем только, что для I–VI типов кожи 1 MED равен 200, 250, 300, 450, 600 и $1000 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно [12].

Важной особенностью эритемной радиации является то обстоятельство, что ее действие не зависит от доли поверхности кожи человека, доступной солнечным лучам, и приведенная выше доза в 1 MED будет иметь место при любой степени открытости поверхности кожи человека. Доза в 1 MED означает, что для покраснения кожи человека в течение 24 ч 1 м^2 его кожи должен поглотить энергию в 250 Дж. Если облучается не 1 м^2 , а 1 см^2 , то для того же эффекта понадобится энергии в 10^4 раз меньше. Поэтому для эритемы зависимости от степени открытости кожи человека солнечным лучам нет.

В качестве стандартной дневной дозы облучения, необходимой для образования витамина D (SDD), согласно [12–14], для второго типа кожи выбирается величина в $109.4 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ при 25%-ной доле поверхности кожи человека, доступной солнечному свету. В отличие от эритемы, величина SDD зависит от степени открытости кожи человека солнечному свету. Наличие этой зависимости объясняется тем, что для образования определенного количества витамина D, необходимого человеку для нормального функционирования его организма, солнечный свет должен совершить определенную работу, которая расходуется на проведение сложной цепочки химических реакций, конечным продуктом которых является витамин D. Величина энергии, необходимой для образования определенного (известного) количества витамина D (обозначим ее как E_D) в коже человека площадью S , рассчитывается через произведение удельной энергии, равной 1 SDD, на площадь S , т.е. $E_D = 1 \text{ SDD} S$, или $1 \text{ SDD} = E_D/S$. Отсюда следует, что величина одной дозы SDD будет изменяться обратно пропорционально степени открытости кожи человека солнечным лучам.

Упомянутая выше программа [9], которую мы будем использовать в дальнейшем, позволяет рассчитывать интенсивность приходящего к земной поверхности солнечного излучения в спек-

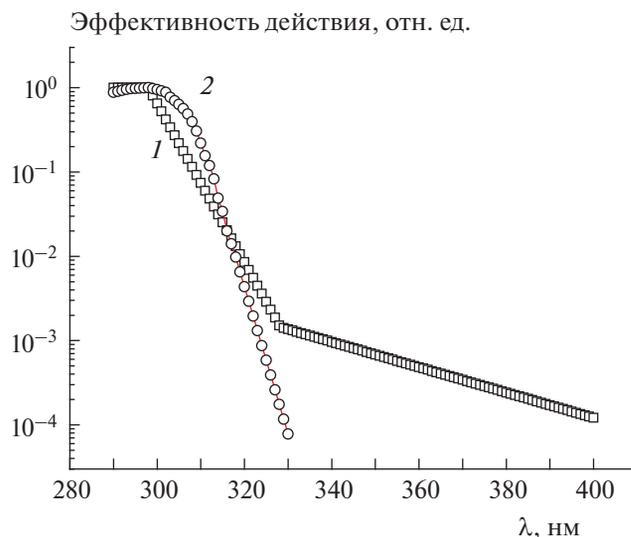


Рис. 1. Спектры действия образования эритемы (1) и витамина D (2).

тральном диапазоне 290–400 нм в зависимости от различных радиационных параметров, таких, как солнечный зенитный угол, содержание озона, оптические толщины облаков и аэрозолей, отражательная способность поверхности и некоторые другие. Помимо спектров действия, о чем говорилось выше, программа позволяет рассчитать 23 эффекта БАУФР, включая общее количество энергии УФ-А- и УФ-В-областей, а также время получения одной дозы эритемы и образования витамина D, дозы поражения ДНК, дозы рака кожи, УФ-индексы и т.д.

РАСЧЕТ ЭФФЕКТОВ БАУФР в 21-м ВЕКЕ

В качестве эффектов БАУФР рассматривались: 1) данные об УФ-индексах, которые получали с помощью программы, описанной в [9], 2) данные о дозах образования витамина D (программа из [9]), 3) данные о времени пребывания на солнце для получения дозы в 1 SDD и 1 MED, которые получали с помощью программы, описанной в [12].

УФ-индексы. УФ-индекс — это международный стандарт интенсивности УФ-излучения, вызывающего эритему. Шкала была разработана канадскими учеными в 1992 году, а затем принята и стандартизирована Всемирной организацией здравоохранения ООН и Всемирной метеорологической организацией в 1994 году [15]. Значение УФ-индекса определяется путем деления мощности дозы эритемного излучения (в единицах $\text{млВт}/\text{м}^2$) на произвольную величину в $25 \text{ млВт}/\text{м}^2$. Это дает число, которое обычно колеблется от 0 (нет солнечного света) до 11+. Если УФ-индекс выше трех, то такой уровень УФ-радиации считается

Таблица 2. Среднеширотное общее содержание озона в единицах Добсона для июня и января 1980 и 2100 гг., рассчитанное по сценарию RCP 4.5 в диапазоне высот 0–55 км

Широта, °с.ш.	Июнь 1980 г.	Июнь 2100 г.	Январь 1980 г.	Январь 2100 г.
0	245.1	252.2	249.6	256.7
5	248.5	255.6	254.5	262.0
10	254.0	261.0	262.8	270.5
15	261.4	268.5	273.5	282.2
20	271.0	278.3	286.1	295.8
25	283.5	291.2	299.3	310.7
30	299.2	307.2	311.8	324.9
35	317.9	326.1	322.0	337.0
40	338.4	347.1	331.5	348.1
45	359.3	368.6	342.3	360.0
50	377.9	387.5	355.4	374.2
55	391.6	401.0	371.8	391.6
60	397.3	406.3	392.1	413.3
65	393.6	401.7	415.3	437.4
70	383.4	390.7	437.5	460.2
75	371.5	378.4	452.9	475.8
80	360.1	366.8	460.0	483.7
85	352.5	359.1	462.2	486.7

опасным для человека со вторым типом кожи и ему необходима защита от солнца [8].

Все биологические расчеты проводились с помощью программы из [9] для безоблачных условий при альбедо поверхности, равном 0.3 на всех широтах, для второго типа кожи при 25%-ной доле ее открытости для солнечных лучей, околополуденного времени, вблизи земной поверхности. В этих условиях основными параметрами, влияющими на уровень радиации, становились содержание озона (в единицах Добсона), приведенное в табл. 2, и зенитный угол, изменяющийся в течение дня и сезона года.

Расчеты атмосферного содержания озона на широтах от 0 до 85° с.ш. для высот 0–55 км в июне и январе 1980 и 2100 гг. проводились с помощью интерактивной двумерной модели SOCRATES [16]. В качестве начальных данных для расчетов озона использовались прогнозы атмосферного содержания парниковых газов Межправительственной группы экспертов по изменению климата RCP 4.5 для 1980 и 2100 гг. [17]. В табл. 2 представлены результаты расчетов общего содержания озона в столбе в единицах Добсона для указанных выше условий, которые использовались в биологических расчетах. Напомним, что основной задачей работы была попытка обнаружить те изменения в биологически активной ультрафиолетовой радиации, которые могут иметь место в конце 21-го века по сравнению с 1980 годом,

когда антропогенные хлорфторуглероды еще не оказывали влияния на озоновый слой Земли.

На рис. 2 показаны рассчитанные по программе из [9] значения УФ-индексов для июня и января 1980 и 2100 гг. на широтах 0–85° с.ш. (сценарий RCP 4.5). Можно видеть, что кривые УФ-индексов для 2100 г. на данной широте и в июне, и в январе смещены в сторону их меньших значений по сравнению с кривыми для 1980 г. Это объясняется тем, что общее содержание озона в 2100 году превосходит таковое в 1980 году (см. табл. 2). Однако при значении УФ-индекса, равном трем и соответствующем граничному значению эритемной дозы для людей со вторым типом кожи, это различие слишком невелико, чтобы принимать его во внимание. И хотя на широте $\approx 15^\circ$ с.ш. оно и достигает заметной величины в 0.5 в июне месяце, однако здесь УФ-индекс слишком велик, чтобы думать о различиях кривых, вместо того, чтобы принимать защитные меры.

Из других особенностей данных, представленных на рис. 2, отметим рост УФ-индекса с ростом широты в июне месяце в низких широтах и достижение им максимума на широте 15° с.ш. Этот рост объясняется наклоном земной оси относительно плоскости орбиты на 23°, а также тем обстоятельством, что в июне (а точнее, для 20 июня, когда проводились июньские расчеты) минимальный зенитный угол (а, следовательно, и максимальный УФ-индекс) будет сдвинут в северное полу-

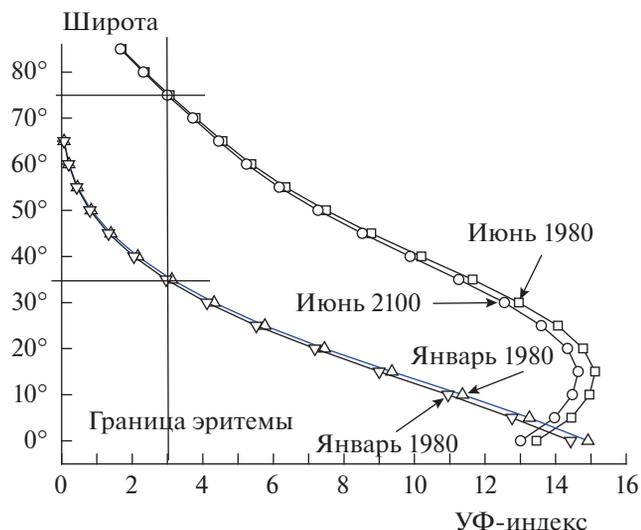


Рис. 2. УФ-индексы для июня и января 1980 и 2100 гг. на широтах 0–85° с.ш., рассчитанные по сценарию RCP 4.5.

шарие. Однако максимальный УФ-индекс имеет место не на широте 23° с.ш., а на широте 15° с.ш. Это объясняется тем, что одновременно с ростом широты происходит рост общего содержания озона, что ведет к уменьшению потока УФ-излучения, а значит, и УФ-индекса. В результате максимум имеет место не на широте 23° с.ш., а несколько южнее. Отметим также, что на широте 0° с.ш. январский УФ-индекс несколько больше

июньского. Это же объясняется наклоном земной оси, а также тем, что 21 января, когда проводились январские расчеты, день зимнего солнцестояния (21 декабря) остался позади и солнце сдвинулось к северу. В результате на широте 0° с.ш. январский зенитный угол солнца (20.28°) оказался несколько меньше июньского (23.43°), а поток УФ-излучения и УФ-индекс – несколько больше.

Образование витамина D. Образование витамина D рассчитывалось через число дневных доз SDD, которое определялось как частное от деления дневной дозы радиации, способствующей образованию витамина D (программа [9]), на 109.4 Дж · м⁻², что соответствует одной дозе SDD [14]. На рис. 3 показана зависимость числа дневных доз образования витамина D (SDD) от широты в диапазоне 0–85° с.ш. для июня (с разрывом на вставку) и января 1980 и 2100 гг., рассчитанных по сценарию RCP 4.5. На вставке рис. 3 приведены те же данные в диапазоне 0–2 дозы SDD для января 1980 и 2100 гг. в широтном диапазоне 65–50° с.ш. Расчеты с помощью программы из [9] проводились для тех же условий, что и указанные выше. Данные по содержанию озона брали из табл. 2.

Как видно из рис. 3, число доз SDD в 2100 году на всех широтах меньше такового в 1980 году, что объясняется большим содержанием озона в 2100 году по сравнению с 1980 годом (напомним, что данные 1980 года соответствуют условиям неразрушенного фреонами озонового слоя, а данные 2100 года – условиям, при которых эволюция озо-

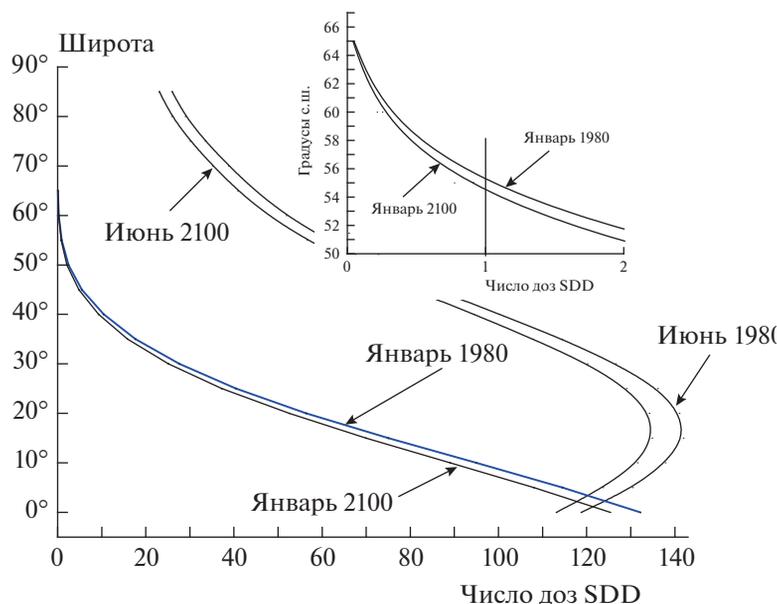


Рис. 3. Числа дневных доз образования витамина D (SDD) в широтном диапазоне 0–85° с.ш. для июня и января 1980 и 2100 гг., рассчитанные по сценарию RCP 4.5. На вставке показаны те же данные в диапазоне значений доз SDD 0–2 для января месяца 1980 и 2100 гг. в том же широтном диапазоне.

нового слоя не зависит от влияния фреонов). Максимальная разница между июньскими данными 2100 и 1980 гг. на широте 15° с.ш. составляет около 7 доз SDD при абсолютной величине ≈ 140 доз SDD. Видно также, что максимум июньских данных имеет место не на широте 0° с.ш., а около 15° с.ш., что, как и выше, объясняется наклоном земной оси к плоскости орбиты. Той же причиной объясняется и превосходство январских доз над июньскими на широте 0° с.ш. Видно также, что число июньских доз витамина D на всех широтах в 1980 и 2100 гг. существенно больше единицы. Что касается январских данных, то, как это можно видеть на вставке на рис. 3, севернее 55° с.ш. дневная доза образования витамина D становится меньше 1 SDD, причем граница получения одной дозы SDD в 2100 году смещается примерно на один градус к югу. Пожалуй, это единственное значимое следствие эволюции озонового слоя в конце 21-го столетия, имеющее значение для образования витамина D у человека под действием солнечного ультрафиолетового излучения, поскольку вряд ли можно считать таковым различие в дозовых кривых 2100 и 1980 гг., когда человек и так получает существенно больше витамина D, чем ему нужно для нормальной жизни.

Время получения доз 1 SDD и 1 MED. Выше было показано, что в июне в средних широтах человек в течение дня получает десятки доз SDD (при том, что в принципе ему достаточно было бы и одной). Однако этому избытку витамина D не стоит радоваться, поскольку вместе с большим количеством последнего человек получает существенную эритемную дозу, и не ясно, каково при этом будет соотношение пользы и вреда для здоровья. Во всяком случае данные, представленные на рис. 3, не могут помочь решить эту задачу.

Ее можно решить с помощью специально разработанной программы, описанной в [12], которая позволяет рассчитать время пребывания человека на солнце для получения одной дозы SDD и одной дозы MED для разных условий. Помимо начальных параметров, которые используются в программе из [9], программа из [12] дополнительно учитывает тип кожи человека и степень открытости кожи солнечным лучам. Расчеты с помощью программы из [12] выполнялись для второго типа кожи и 25%-ной степени открытости кожи солнечному свету. В связи с этим укажем относительную площадь разных частей тела: голова и шея человека – 9%, руки – 18%, ноги – 36% [8]. Остальные параметры расчетов были такими же, как и выше.

Результаты расчетов приводятся в табл. 3. Они означают следующее. Если, например, время пребывания на солнце для получения одной дозы SDD в околополуденное время составляет 0:09 мин, а одной фазы MED – 0:31 мин (июнь 1980 г., 60° с.ш.),

то это означает, что находясь на солнце в течение 30 мин, человек успеет получить одну дозу SDD (на самом деле – почти 3.5 дозы SDD), и не получить дозу в 1 MED. Другими словами, время пребывания на солнце, указываемое в колонке “MED”, является тем предельным безопасным временем пребывания на солнце, при котором человек получает достаточное количество витамина D, не получая эритемы. Фактически данные табл. 3 можно рассматривать как расписание безопасного пребывания на солнце на данной широте в местное околополуденное время для получения наибольшей пользы для здоровья от солнечного ультрафиолета. Однако сказанное верно только для второго типа кожи при 25%-ной степени открытости тела солнечным лучам. При изменении степени открытости соотношение времен для образования витамина D и эритемы будет изменяться, что более подробно мы обсудим ниже.

Что касается конкретных данных, приведенных в табл. 3, то прежде всего можно видеть, что при всех условиях времени получения одной дозы SDD меньше времени получения одной дозы MED, что объясняется разницей в необходимой энергии: $109.4 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ для витамина D против $250 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ для эритемы (для второго типа кожи). Стоит также напомнить, что зенитный угол солнца изменяется по широте так, как описано выше: в июне на низких широтах он падает, затем растет, в январе растет на всех широтах, начиная с 0° с.ш., как и общее содержание озона, что оказывает известное влияние на величину рассчитываемых эффектов.

Видно также, что в июне 1980 и 2100 гг. время получения одной дозы SDD на широтах $0-35^\circ$ с.ш. одно и то же и составляет всего 4 мин, и даже на широте 85° с.ш. оно возрастает всего до 33 мин, хотя, конечно, при температуре -25°C особенно не позагораешь. В конце 21-го века июньские значения времени получения доз (и SDD, и MED) несколько возрастают на широтах выше 50° с.ш.

Что касается январских данных, то отметим прежде всего, что в январе и 1980, и 2100 гг. на широтах $0-50^\circ$ с.ш. возможно получение одной дозы SDD, хотя времена на этих широтах будут, естественно, больше, чем в июне. Кроме того, имеется значительная разница во временах образования 1 SDD и 1 MED, которая увеличивается по широте, особенно в 2100 году. Укажем также, что в январе на всех широтах, начиная с 0° с.ш., и зенитный угол, и содержание озона растут, совместно вызывая уменьшение интенсивности излучения и рост времен. В 2100 году времена получения единичных доз SDD и MED заметно увеличиваются севернее 30° с.ш., а выше 50° с.ш. программа перестает выдавать какие либо данные. Но не из-за полярной зимы, а потому что рассчитываемые дозы SDD и MED из-за роста зенитного угла и

Таблица 3. Время пребывания на солнце для получения 1 SDD и 1 MED (часы:минуты) в июне и январе 1980 и 2100 гг. (второй тип кожи, 25%-ная доля открытости кожи солнечному свету)

Широта, °с.ш.	Июнь 1980 г.		Июнь 2100 г.		Январь 1980 г.		Январь 2100 г.	
	SDD	MED	SDD	MED	SDD	MED	SDD	MED
0	0:04	0:12	0:04	0:13	0:04	0:11	0:04	0:11
5	0:04	0:11	0:04	0:11	0:04	0:12	0:04	0:13
10	0:04	0:11	0:04	0:11	0:04	0:14	0:05	0:15
15	0:04	0:11	0:04	0:11	0:05	0:17	0:05	0:18
20	0:04	0:11	0:04	0:11	0:06	0:22	0:07	0:23
25	0:04	0:11	0:04	0:12	0:08	0:29	0:08	0:30
30	0:04	0:13	0:04	0:13	0:11	0:38	0:11	0:40
35	0:04	0:14	0:04	0:14	0:16	0:53	0:17	0:56
40	0:05	0:16	0:05	0:17	0:24	1:18	0:26	1:22
45	0:05	0:19	0:05	0:19	0:44	2:04	0:49	2:11
50	0:07	0:22	0:07	0:23	1:35	3:52	2:01	4:25
55	0:07	0:26	0:08	0:27				
60	0:09	0:31	0:09	0:32				
65	0:10	0:37	0:11	0:37				
70	0:13	0:44	0:13	0:44				
75	0:16	0:54	0:17	0:55				
80	0:22	1:10	0:23	1:12				
85	0:33	1:38	0:35	1:40				

общего содержания озона становятся меньше граничных значений (см. Введение).

В заключение остановимся на вопросе о том, как приведенные в табл. 3 времена зависят от степени открытости тела солнечным лучам. Собственно, как мы теперь знаем, зависят только времена получения одной дозы SDD, а для одной дозы MED такая зависимость отсутствует. Выше, во Введении, уже говорилось, что эритемная доза не зависит от степени открытости тела, а доза образования витамина D обратно пропорциональна степени открытости тела. Отсюда ясно, что при уменьшении степени открытости тела доза образования витамина D будет расти, а вместе с ней будет расти и время получения такой дозы. Поскольку время получения 1 MED не изменяется, то при некоторой, достаточно малой величине степени открытости тела время образования 1 SDD станет больше времени образования 1 MED. Понятно, что эта граничная степень открытости зависит от всех параметров, влияющих на интенсивность радиации, приходящей на земную поверхность. Но в иллюстративных целях мы можем выбрать некий набор известных нам параметров, которые уже использовались выше, и определить для них эту границу. Пусть, например, широта равна 50° с.ш., время – июнь 2100 г., тип кожи – второй, остальные параметры те же, что использовались при расчетах с помощью программы из [12]. Тогда по-

лучаем, что при степени открытости тела в 6% время получения 1 SDD составляет 24 мин, а 1 MED – 23 мин (см. табл. 3.). При дальнейшем уменьшении степени открытости разница будет увеличиваться. Отметим в связи с этим примером, что степень открытости менее 6% не является редкой. Так, по данным [12] относительная площадь лица составляет 3.5%, а шеи – 2%. Понятно, что при степени открытости в 6% и меньше никакой пользы здоровью ультрафиолетовое излучение солнца принести не может.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнены расчеты общего содержания озона (как фактора, влияющего на эффекты БАУФР) в июне и январе месяце 1980 и 2100 гг. в диапазоне широт 0–85° с.ш. Показано, что в июне 2100 г. общее содержание озона превосходит таковое для 1980 года на 2–3%, а в январе – на 3–5.4%.

2. Выполнено сравнение эффектов БАУФР в 2100 и 1980 гг., включая УФ-индексы, дозы образования витамина D, времена получения одной дозы витамина D (SDD) и одной дозы эритемы (MED). Показано, что во всех случаях эффекты БАУФР в 2100 году изменились по сравнению с 1980 годом: УФ-индексы уменьшились на 4–6% летом и на 5–7% зимой; образование витамина D уменьшилось на 4–11% летом и на 5–14% зимой;

времена получения доз SDD и MED возросли: летом на 0–6%, зимой на 0–25% для SSD и летом на 0–2%, зимой на 0–14% для MED.

3. Тем не менее можно заключить, что эволюция озонового слоя в 21-м веке не привела к существенным изменениям в эффектах БАУФР, влияющим на здоровье человека. Это означает, что в конце 21-го века не потребуется каких-либо дополнительных мер по защите человека от солнечной радиации по сравнению с теми мерами, которые используются в настоящее время.

Работа выполнена при поддержке госзаданием ИНЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (регистрационный номер АААА-0047-2018-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molina M.J., Rowland F.* // *Nature*. 1974. V. 249. P. 810.
2. *Crutzen P.J.* // *Geophys. Res. Lett.* 1974. V. 1. P. 205.
3. *Rowland F., Molina M.* // *Rev. Geophys. Space Phys.* 1975. V. 13. P. 1.
4. *Wayne R.P.* *Chemistry of Atmospheres*. 2nd ed. Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1991. P. 806.
5. https://ru.wikipedia.org/wiki/Монреальский_протокол
6. *Роун Ш.* Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности. Пер. с англ. М.: Мир, 1992. С. 320.
7. UNEP. Environmental effects of ozone depletion and its interactions with climate change: Assessment, 2014 // *J. Photochem. Photobiol. Sci.* 2015. P. 7–184.
8. *Жданова Е.Ю.* Дис. ... канд. геогр. наук. М.: МГУ, 2016
9. *Engelsen O., Kylling A.* // *Opt. Engin.* 2005. V. 44 Issue 4. 041012.
10. Rationalizing nomenclature for UV doses and effects on humans. WMO/GAW Report N 211. Vienna, Austrian: Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 2006.
11. *Fitzpatrick T.B.* // *Arch. Dermatol.* 1988. V. 124. P. 869.
12. *Webb A.R., Engelsen O.* // *Photochem. Photobiol.* 2006. V. 82. Issue 6. P. 1697.
13. *Terushkin V., Bender A., Psaty E.L., Engelsen O., Wang S.Q., Halpern A.C.* // *J. Amer. Acad. Dermatol.* 2010. V. 62. Issue 6. P. 929. e1.
14. *Dowdy J.C., Sayre R.M., Holick M.F.* // *J. Steroid Biochem. Molec. Biology.* 2010. V. 121. Issue 1–2. P. 328.
15. World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch. Report No 95, 1994.
16. <http://acd.ucar.edu/models/SOCRATES/>
17. <http://tntcat.iiasa.ac.at:8787/RcpDb/dsd?Action=htmlpage&page=welcome>

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

DOI: 10.31857/S0207401X23010156, EDN: NAKRSR

Журнал публикует оригинальные и обобщающие работы, вскрывающие физическую сущность химических превращений. **В каждой статье должна быть указана цель и решаемые для достижения этой цели задачи.** Принимаются статьи в основном по следующей тематике.

Элементарные процессы (передача энергии, перенос заряда, химические превращения).

Строение химических соединений, реакционная способность. Влияние внешних полей и среды на химическое превращение; молекулярная динамика и молекулярная организация.

Динамика и кинетика фото- и радиационно-индуцированных процессов.

Механизм химических реакций в газовой и конденсированной фазах и на межфазных границах. Цепные и тепловые процессы воспламенения, горения и детонации в газах, в двухфазных и конденсированных системах; ударные волны.

Новые физические методы исследования химических реакций, химическая физика биологических процессов; химическая физика полимерных материалов; химическая физика наноматериалов.

Статьи зарубежных авторов публикуются в английской версии журнала.

Статьи, поступившие в редакцию на русском языке, публикуются в английской версии журнала (Russian Journal of Physical Chemistry B) по решению редколлегии.

I. Схема построения статьи для журнала (набирать текст в формате DOC, DOCX, шрифт Times New Roman; 14 шрифт, 1.5 интервала для статьи, включая аннотацию, список литературы, страницу “Подписи к рисункам”):
УДК 535.71 (в левом углу, набрать курсивом)

ЗАГЛАВИЕ СТАТЬИ (набрать прописными полужирными буквами)

И. О. Фамилия (авторы)

Место работы авторов (название института и РАН (т.е. *Российской академии наук*) писать полностью, без указания почтового адреса, набрать курсивом)

E-mail: электронный адрес одного из авторов (набрать по центру курсивом)

Поступила в редакцию

после доработки

принята в печать

(верхние три строки набрать прямо, по центру, без подчеркиваний и многоточий;
даты проставляются редакцией)

Текст аннотации (**без слова “аннотация”, без абзаца**) на русском языке (14 шрифт, 1.5 интервала)
Ключевые слова: (без абзаца, 14 шрифт, 1.5 интервала; сами слова набрать прямо, в конце поставить точку)

Текст статьи (14 шрифт, 1.5 интервала; название раздела набирать прописными полужирными буквами, подраздела – строчными полужирными, подподраздела – строчными светлыми; в конце точка не ставится).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (набрать по центру светлыми прописными буквами)

В самом конце статьи расположить английскую аннотацию с названием статьи и ФИО авторов, а затем английский список литературы.

На отдельных страницах: список литературы для русской и отдельно английской версий (**нумерация без квадратных скобок**), подписи к рисункам, рисунки (каждый), таблицы (каждая), английский текст аннотации.

II. Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания).

КНИГА

Ширяев А.С. Экологические и демографические проблемы здоровья. М.: Медицина, 1976. Ч. 2.

Для переводных книг одновременно с выходными данными русского перевода (в списке литературы для русской версии) даются выходные данные на языке оригинала (авторы, название, издательство, город, год) в списке литературы для английской версии.

ЖУРНАЛ

Реутов С.И., Сафронов К.Б. // *Вопр. экономики.* 1985. № 1. С. 57.

Шарапов В.Н., Васильева А.М. // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 279. № 2. С. 471.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Салонов Ю.М., Суворов В.Н. Методы оценки эффективности взаимозамещения производственных ресурсов: А.с. 163513. СССР // Б.И. 1986. № 13. С. 44.

**МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМОВ,
КОНФЕРЕНЦИЙ**

Kauffman C.W., Chuanjun Y., Nicholls J.A. et al. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1982. P. 591.

ПАТЕНТ

Оформляется как авторское свидетельство.

ПРЕПРИНТ

Спиридонова В.И. Препринт № 453. М.: ИНИОН, 1984.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Спиридонова В.И. Понятие свободы у М. Крозье и его критика. М.: 1984, 24 с. Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

ДИССЕРТАЦИЯ, АВТОРЕФЕРАТ

Мельник Л.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.

Примечание: если авторов более пяти, необходимо давать *первые три фамилии и др.*

При подготовке статей необходимо соблюдать следующие правила

1. Статьи должны быть тщательно отредактированы, оформлены и распечатаны на лазерном принтере (не принимаются статьи с плохо и мелко набранными символами в формулах и индексах). **Объем статьи** не должен превышать авторский лист, **обзорной статьи** — полтора авторских листа. В объем статьи входят: аннотация, текст статьи, таблицы, список литературы, подрисуночные подписи и рисунки (*не более одного рисунка на каждые 3.5 стр. текста*, рис. 1а и 1б считаются за два рисунка); последовательность расположения перечисленного показана в образце, см. сайт журнала j.chph.ru; в тексте статьи необходимо давать (*в скобках*) оригинальное написание иностранных фамилий, кроме всемирно известных. **Авторы могут предоставить свой вариант перевода статьи.**

Ссылки на рисунки и таблицы набираются с пробелами (рис. 1, табл. 2 вместо рис.1, табл.2). Кавычки и скобки не отделяются пробелами от заключенных в них слов: (при 300 К), (а). Между знаком номера и числом ставится пробел: (№ 2).

2. Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 7 стр. (2 рис.) текста, а в “Письма в редакцию” — 2 стр.

3. **В редакцию предоставляется (jcr@chph.gas.ru) статья с полным комплектом документов.** В конце статьи ставятся подписи авторов. *К статье отдельным файлом прилагаются данные авторов* (фамилия, имя, отчество, домашним и служебным телефонами и электронным адресом), указав лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. **Необходимые для публикации документы — акт экспертизы и направление от института**, в котором выполнена работа; справка аспиранта, если таковой присутствует среди авторов, а также **договоры о передаче авторского права (только в электронном виде отдельными файлами), подписанные всеми авторами статьи (дата проставляется редакцией):** по форме, которую вы можете найти (и “скачать”) на сайте <http://j.chph.ru> или сделать запрос в редакцию по адресу jcr@chph.ras.ru. **Правила для авторов и образец оформления статьи** расположены на сайте <http://j.chph.ru>.

Заключение договора является основой для передачи рукописи в производство, поскольку указанным договором автор гарантирует не только предоставление определенных прав на ее использование, но и оригинальность статьи, передачу статьи только одному издателю.

3.1. Порядок предоставления электронной версии.

Файлы электронной версии статьи, содержащие текстовую часть (печатается без помарок и вставок) и табличный материал, предоставляются в формате DOC, DOCX, шрифт (размер 14) Times New Roman, интервал между строками — 1.5 (сноски — 12 шрифт через 2 интервала). Поля: 3 см с левой стороны, 2 см — сверху, снизу и справа. Страницы нумеруются по порядку в правом верхнем углу без литерных наращений (т.е. 7, 8 и т.д., а не 7, 7а и т.д.). **Папке, содержащей файлы, и самим файлам статьи присвоить имя (с использованием только латинских букв) по транслитерации фамилии первого автора произведения.**

4. Рукописи, направленные авторам на доработку, подлежат возврату в редакцию по электронной почте jcr@chph.gas.ru в рекомендованный срок с произведенными изменениями и исправлениями в тексте. **Подробный ответ рецензенту должен быть отдельным файлом или несколькими файлами, если рецензентов несколько, в котором на каждое замечание рецензента приводится ответ авторов.**

5. **Каждая таблица** должна быть пронумерована и напечатана на отдельной странице (если в статье одна таблица, она тоже нумеруется). Слово “Таблица” и ее номер набираются светлым курсивом; название (отдельный список не нужен) располагается над таблицей и набирается полужирным шрифтом, в конце точка не ставится. В тексте статьи набирать — табл. 1, исключая начало предложения, где это слово пишется полностью. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

6. В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Обращаем внимание авторов: если нет возможности дать полную ссылку, можно указать сайт данной работы. В тексте статьи ссылки обозначаются порядковой цифрой и в квадратных скобках. Не допускаются обозначения нескольких литературных источников одной цифрой. Необходимо предоставить в редакцию два варианта списка литературы, соответственно для русской и английской версий, по возможности снабдив их указанием идентификатора цифрового объекта (doi). Также необходимо предоставить аннотацию на английском языке.

7. Рисунки (и таблицы) размещаются отдельно от текста в конце статьи. Рисунки должны быть с хорошим разрешением в масштабе, позволяющем четко различать надписи, обозначения и символы точек. Заключать рисунок в рамку не нужно. Переменные по осям желательно обозначать не длинной надписью, а символами, объясняя их значение в тексте или в подписи к рисунку (все вместе на отдельной странице). Не рекомендуется загромождать рисунок лишними деталями: вставки необходимо по возможности убрать, большинство надписей выносятся в подпись к рисунку, а на рисунке заменяется цифрами (*курсив*). Надписи и единицы измерения должны быть на русском языке. Если рисунок состоит из нескольких частей, каждая из них обозначается русскими курсивными буквами *a*, *b*, *v* и т.д. и располагается сверху по центру над каждой частью. На полях рукописи (слева) указывается место рисунка и таблицы (напротив первой ссылки на него в тексте). Подпись под рисунком: Рис. 1, на следующей строке – к статье Петрова и др. В тексте статьи следует писать сокращенно – рис. 1 (строчные светлые буквы), на странице “Подписи к рисункам” – Рис. 1. (с прописной буквы, полужирными, после цифры поставить точку). Если в статье один рисунок, он тоже нумеруется.

8. Химические и математические формулы и символы. Шрифт нижних и верхних индексов должен быть чуть меньше символов на строке. Следует избегать громоздких математических обозначений, *применяя, например, дробные показатели степени вместо корней*, а также \exp – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Нумеровать нужно лишь те формулы, на которые имеются ссылки в статье. Разметка одного экземпляра распечатки: надстрочные и подстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху соответственно: $C^{\textcircled{e}}$, $H_{\textcircled{r}}$. Запрещается пользоваться русскими буквами в формулах, индексах и обозначениях.

9. При разметке статьи (если авторы предоставляют распечатку) нужно выполнить следующее: *греческие* буквы подчеркивать красным карандашом снизу (одной чертой), *векторные* величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского *рукописного* шрифта следует отмечать на полях и подчеркивать желтым карандашом (например, \gtrsim рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные и строчные) буквы латинского алфавита, имеющие сходные начертания (*C, c; K, k; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v* и т.д.), буквы *I(i)* и *J(j)*, букву *I* и римскую единицу *I*, а также арабскую цифру *1* и римскую *I*, | (вертикальная черта), цифру *1* и штрих в индексах, латинское эль *l* и *e*. *Прописные* буквы подчеркиваются простым карандашом двумя черточками снизу $\underline{\underline{C}}$, а *строчные* – сверху (\tilde{c}).

Математические символы типа \sin , \ln , Re , \lim , \inf , \max , \exp , ноль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу простым карандашом (например, $\boxed{0}$, $\boxed{\text{Fe}}$).

Следует избегать значков типа \times (крестик), \circ (кружок). Сокращения названий соединений, научных терминов и выражений, кроме общепринятых (ЭПР, ЭДС и т.д.), – не допускаются.

10. Авторы должны исключить неприемлемые практики, перечисленные ниже:

- фабрикация и фальсификация данных;
- плагиат: неправомерное использование чужих идей и работ без соответствующего указания источника и получения разрешения на их использование;
- повторная публикация: подача статей в несколько журналов;
- дублирующие публикации (самоплагиат: направление и публикация похожих или идентичных рукописей в разные журналы, часто на разных языках).

11. Все материалы, поступившие для публикации, проходят анонимное рецензирование.

12. После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и дополнений.

13. Корректуры русской и английской версий высылаются только по электронной почте.

14. Оттиски русской и английской версий высылаются по электронной почте.

15. Решение о публикации или отклонении авторских материалов принимается редакционной коллегией.

16. Редакция не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей.

17. Рукописи не возвращаются.

18. Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, оформленные не по правилам.

19. Журнал издается Pleiades Publishing, Ltd. на английском языке под названием **Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics**.