

ISSN 2415-7058

Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

4/2021

Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»

Главный редактор – д-р физ.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**.

Зам. главного редактора – д-р биол. наук, проф. **О.С. Горецкий**.

Ответственный секретарь – канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**.

Члены редколлегии: д-р хим. наук, проф. **А.С. Алемасова**; канд. хим. наук, доц. **А.В. Белый**; доктор философии, профессор **С.В. Белый** (Тройский университет, США); д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Данилов**; д-р физ.-мат. наук, проф., акад. НАН Беларуси **С.А. Жданок** (Беларусь); д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник** (РФ); д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р физ.-мат. наук, доц. **И.А. Моисеенко**; д-р биол. наук, проф. **В.И. Соболев** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р техн. наук, проф. **В.И. Сторожев**; д-р физ.-мат. наук, д-р техн. наук, проф. **В.К. Толстых**; д-р хим. наук, проф. **Т.Г. Тюрина**.

The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences”

The Editor-in-Chief – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bespalova**.

The Deputy of the Editor-in-Chief – Dr. of biol., prof. **O.S. Goretskii**.

Executive Secretary – Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**.

The Members of the Editorial Board: Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Cand. of chem., docent **A.V. Belyj**; Dr of Philosophy, prof. **S.V. Belyi** (Troy University, USA); Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchkov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchkov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of tech., prof. **V.V. Danilov**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Zhdanok** (Belarus); Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., docent **S.A. Melnik** (Russian Federation); Dr. of phys. and math., prof. **A.G. Miloslavsky**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mikhal'chuk**; Dr. of phys. and math., docent **I.A. Moiseyenko**; Dr. of biol., prof. **V.I. Sobolev** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of phys. and math., Dr. of tech., prof. **V.K. Tolstykh**; Dr. of chem., prof. **T.G. Tyurina**.

Адрес редакции: ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, 83001

Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92.

E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru **URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>

Научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» включен в **Перечень** рецензируемых научных изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук (приказы МОН ДНР № 1134 от 01.11.2016 г. и № 1468 от 26.12.2017 г.) по следующим группам научных специальностей: 01.01.00 – Математика; 01.02.00 – Механика; 01.04.00 – Физика; 02.00.00 – Химические науки; 03.02.00 – Общая биология.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
Протокол № 8 от 28.12.2021 г.*

СОДЕРЖАНИЕ

Механика

- Глушанков Е.С.* Периодическая задача термоэлектромагнитоупругости для пластинки с эллиптическими отверстиями в условиях конвективного теплообмена с внешней средой 3
- Калоеров С.А., Мироненко А.Б., Глушанков Е.С.* Концентрация напряжений в много-связной анизотропной пластинке 14

Физика

- Покинтелица Е.А.* Анализ различных этапов кристаллизации переохлажденных расплавов по термограммам плавкости 29
- Щебетовская Н.В.* Расчет размеров зародышей при кристаллизации низкомолекулярных органических веществ из растворов 38

Химические науки

- Белусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.* Димерный катионный детергент, функционализированный гидроксильной группой, в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната 44
- Дорошкевич В.С., Баранова О.В.* Количественная оценка активности оние-вых солей в межфазнокаталитической реакции аминолитиза активированных эфиров аминокислот 54
- Рокун А.Н.* Определение металлов в автомобильном топливе и смазочных маслах методами атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной фотометрии пламени 61
- Хилько С.Л., Невечеря О.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Хилько А.С.* Этоксипирование галогензамещенных бензойных кислот в условиях твердофазного синтеза 70

Биологические науки

- Гермонова Е.А.* Зонирование территории Центрального Донбасса по критериям экологического фитомониторинга 77
- Демьяненко Т.В., Макогон И.В.* Морфологическая характеристика семян видов рода *Penstemon* Schmidel. в интродукции 83
- Корниенко В.О.* Влияние переменного магнитного поля с различным временем экспозиции на ранние стадии онтогенеза *Zea mays* L. 92
- Помазкова Ю.А., Ковальчук А.С., Чемерис О.В.* Влияние источника углерода питательной среды на биосинтез внеклеточных ферментов молокосвертывающего действия грибом *Irpex lacteus* 99

CONTENTS***Mechanics***

- Glushankov E.S.* The periodic thermo-electro-magneto-elasticity problem for the plate with elliptic holes in conditions of convective heat transfer 3
- Kaloerov S.A., Mironenko A.B., Glushankov E.S.* Stress concentration in a multiply connected anisotropic plate 14

Physics

- Pokyntelytsia O.A.* Analysis of different stages of crystallization of supercooled melts by fusion thermograms 29
- Shchebetovskaya N.V.* Calculation of the sizes of nucleus during crystallization of low molecular organic substances from solutions 38

Chemical sciences

- Belousova I.A., Zubareva T.M., Razumova N.G., Gaidash T.S., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A.* Hydroxyl-functionalized dicationic surfactant in base catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyldiethylphosphonate 44
- Doroshkevich V.S., Baranova O.V.* Quantitative estimation of the activity of onium salts in the phase transfer catalytic reaction of aminolysis of activated amino acid ethers 54
- Rokun A.N.* Determination of metals in automotive fuel and lubricating oils by atomic absorption spectroscopy and atomic emission flame photometry 61
- Khil'ko S.L., Nevecherya O.I., Makarova R.A., Semenova R.G., Khil'ko A.S.* Ethoxilation of halogen-substituted benzoic acids in the conditions of solid-phase synthesis 70

Biological sciences

- Germonova E.A.* Zoning of the Central Donbass territory by the criteria of ecological phytomonitoring 77
- Demyanenko T.V., Makogon I.V.* Morphological characteristics of seeds of species of the genus *Penstemon* Schmidel. in the introduction 83
- Kornienko V.O.* The influence of an alternating magnetic field with different exposure times on the early stages of ontogenesis of *Zea mays* L. 92
- Pomazkova Yu.A., Kovalchuk A.S., Chemeris O.V.* Influence of a carbon source on the biosynthesis of extracellular enzymes of milk-clotting action by *Irpex lacteus* 99

М Е Х А Н И К А



УДК 539.3

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА ТЕРМОЭЛЕКТРОМАГНИТОУПРУГОСТИ
ДЛЯ ПЛАСТИНКИ С ЭЛЛИПТИЧЕСКИМИ ОТВЕРСТИЯМИ В УСЛОВИЯХ
КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА С ВНЕШНЕЙ СРЕДОЙ**

© 2021. *Е.С. Глушанков*

Решена задача определения термоэлектромагнитоупругого состояния пьезопластины с периодическим рядом эллиптических отверстий при действии линейного потока тепла, когда на контурах отверстий действует конвективный теплообмен с внешней средой. С использованием метода суперпозиции, комплексных потенциалов и метода наименьших квадратов задача сведена к решению переопределенных систем линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов разложений функций в ряды Лорана. Численными исследованиями установлено влияние геометрических характеристик пластины, свойств ее материала, а также характеристик теплообмена на значения основных характеристик термоэлектромагнитоупругого состояния.

Ключевые слова: линейный поток тепла, конвективный теплообмен, пьезопластина, температурные напряжения, периодическая задача, метод наименьших квадратов.

Введение. В различных областях науки и техники широко применяются конструкции, где в качестве элементов используются пластины из пьезоматериалов [1]. Под действием температурных, механических и электромагнитных полей в таких элементах могут возникать повышенные концентрации напряжений, что следует учитывать при проектировании и эксплуатации конструкций. По этой причине является актуальной разработка методов определения термоэлектромагнитоупругого состояния упругих тел из пьезоматериалов. К настоящему времени разработано множество методов, решено большое количество задач о действии вышеперечисленных физических полей на многосвязные пластины [2–9]. В статье [10] получено точное решение задачи о действии линейного потока в пластине из пьезоматериала с одним эллиптическим отверстием или трещиной, в статье [11] представлено приближенное решение задачи для пластины с конечным числом отверстий или трещин, полученное с помощью метода наименьших квадратов, а в статье [12] – приближенное решение периодической задачи для пластины с бесконечным рядом эллиптических отверстий или трещин. При этом, рассматривались случаи, на контурах отверстий или берегах трещин заданы значения температуры или плотности потока тепла. В работах [13–20] решен ряд задач термоупругости о действии конвективного теплообмена с внешней средой для пластинок из материалов, не обладающих пьезосвойствами. В статье [21] решена задача для пьезопластины с эллиптическими отверстиями или трещинами, через контуры которых происходит конвективный теплообмен с внешней средой, при действии линейного потока тепла. Для пластины с одним эллиптическим отверстием получено точное аналитическое решение, а для пластины с конечным числом отверстий – приближенное решение с помощью метода наименьших квадратов.

В данной статье с помощью метода суперпозиции, комплексных потенциалов и метода наименьших квадратов решена периодическая задача для пластины из пьезоматериала с эллиптическими отверстиями, через контуры которых происходит

конвективный теплообмен с внешней средой, когда на бесконечности действует линейный поток тепла. Проведены численные исследования, с помощью которых установлены закономерности изменения термоэлектромагнитоупругого состояния в зависимости от характеристик геометрических параметров бесконечного ряда отверстий, свойств материала пластинки, характеристик конвективного теплообмена.

1. Постановка задачи. Рассмотрим бесконечную пластинку из пьезоматериала, занимающую многосвязную область S , ограниченную расположенным вдоль оси Ox бесконечным рядом равноотстоящих одинаковых и одинаково ориентированных эллиптических отверстий с контурами L_l ($l=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) с полуосями a и b , углом поворота φ (рис. 1). Начало системы координат Oxy расположим в центре отверстия с контуром L_0 , которое будем называть основным. Расстояние между центрами соседних отверстий обозначим через h_x . Контур отверстия не

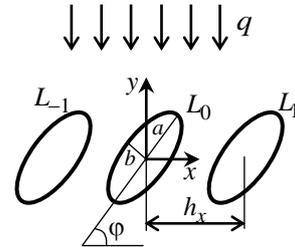


Рис. 1

подкреплены или жестко подкреплены, на них имеет место конвективный теплообмен с коэффициентом h с внешней средой температуры \mathcal{T} . На бесконечности напряжения и индукции электромагнитного поля равны нулю, действует линейный поток тепла плотности q , направленный вдоль оси Oy (под углом $\alpha = \pi/2$ рад. к оси Ox).

Задачу будем решать с использованием метода суперпозиции. При этом, температурное поле в пластинке будет представлено в виде суммы линейного температурного поля, возникающего в сплошной пластинке без отверстий, и возмущенного поля, возникающего за счет наличия отверстий [10, 11]. Для того, чтобы температурное поле в пластинке было периодическим, необходимо, чтобы поле в сплошной пластинке не зависело от координаты x . Это возможно, если коэффициент теплопроводности k_{12} материала пластинки равен нулю.

Поставленная задача сводится к последовательному определению комплексного потенциала теплопроводности $F_5(z_5)$ и комплексных потенциалов термоэлектромагнитоупругости $\Phi_k(z_k)$ ($k=1, 4$) из граничных условий соответствующих задач. После определения функций $F_5(z_5)$ и $\Phi_k(z_k)$ становится возможным вычисление значений основных характеристик ТЭМУС (температуры T , плотностей потока тепла q_x, q_y , напряжений $\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$, индукций электромагнитного поля D_x, D_y, B_x, B_y , напряженностей электромагнитного поля E_x, E_y, H_x, H_y , перемещений u, v , потенциалов электромагнитного поля φ, ψ) в точках пластинки по формулам [10–12]

$$T = T^* + 2\text{Re} F_5(z_5), \quad (1.1)$$

$$(q_x, q_y) = (0, -q) + 2\text{Re}(\mu_5, -1)i \alpha_T F_5'(z_5), \quad (1.2)$$

$$(\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) = 2\text{Re} \sum_{k=1}^5 (\mu_k^2, 1, -\mu_k) \Phi_k'(z_k), \quad (1.3)$$

$$(D_x, D_y, B_x, B_y) = 2\text{Re} \sum_{k=1}^5 (\mu_k v_k, -v_k, \mu_k \rho_k, -\rho_k) \Phi_k'(z_k), \quad (1.4)$$

$$(E_x, E_y, H_x, H_y) = (E_x^*, E_y^*, H_x^*, H_y^*) - 2\text{Re} \sum_{k=1}^5 (r_k^0, \mu_k r_k^0, h_k^0, \mu_k h_k^0) \Phi_k'(z_k), \quad (1.5)$$

$$(u, v, \varphi, \psi) = (u^*, v^*, \varphi^*, \psi^*) + 2\operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (p_k, q_k, r_k^0, h_k^0) \Phi_k(z_k). \quad (1.6)$$

Здесь

$$T^* = qt_y y; \quad t_y = 1/k_{22}, \quad \alpha_T = \sqrt{k_{11}k_{22}};$$

μ_5 – корень характеристического уравнения теплопроводности

$$k_{22}\mu^2 + k_{11} = 0; \quad (1.7)$$

μ_k ($k = \overline{1, 4}$) – корни характеристического уравнения электромагнитоупругости

$$\Delta(\mu) = \begin{vmatrix} l_{4s}(\mu) & l_{3g}(\mu) & l_{3p}(\mu) \\ l_{3g}(\mu) & l_{2\beta}(\mu) & l_{2v}(\mu) \\ l_{3p}(\mu) & l_{2v}(\mu) & l_{2\chi}(\mu) \end{vmatrix} = 0, \quad (1.8)$$

в котором

$$l_{4s}(\mu) = s_{11}\mu^4 - 2s_{16}\mu^3 + (2s_{12} + s_{66})\mu^2 - 2s_{26}\mu + s_{22},$$

$$l_{3g}(\mu) = g_{11}\mu^3 - (g_{21} + g_{16})\mu^2 + (g_{12} + g_{26})\mu - g_{22},$$

$$l_{3p}(\mu) = p_{11}\mu^3 - (p_{21} + p_{16})\mu^2 + (p_{12} + p_{26})\mu - p_{22},$$

$$l_{2\beta}(\mu) = -\beta_{11}\mu^2 + 2\beta_{12}\mu - \beta_{22},$$

$$l_{2v}(\mu) = -v_{11}\mu^2 + 2v_{12}\mu - v_{22},$$

$$l_{2\chi}(\mu) = -\chi_{11}\mu^2 + 2\chi_{12}\mu - \chi_{22};$$

$$v_k = \frac{l_{3p}(\mu_k)l_{2v}(\mu_k) - l_{3g}(\mu_k)l_{2\chi}(\mu_k)}{l_{2\beta}(\mu_k)l_{2\chi}(\mu_k) - l_{2v}^2(\mu_k)} \quad (k = \overline{1, 4}), \quad v_5 = \frac{r_\chi}{r_5},$$

$$\rho_k = \frac{l_{3g}(\mu_k)l_{2v}(\mu_k) - l_{2\beta}(\mu_k)l_{3p}(\mu_k)}{l_{2\beta}(\mu_k)l_{2\chi}(\mu_k) - l_{2v}^2(\mu_k)} \quad (k = \overline{1, 4}), \quad \rho_5 = \frac{r_\omega}{r_5};$$

$$r_5 = \frac{l_5(\mu_5)}{\Delta(\mu_5)}, \quad r_\chi = \frac{l_\chi(\mu_5)}{\Delta(\mu_5)}, \quad r_\omega = \frac{l_\omega(\mu_5)}{\Delta(\mu_5)};$$

$$l_5(\mu_5) = \begin{vmatrix} l_{2\alpha}(\mu_5) & l_{3g}(\mu_5) & l_{3p}(\mu_5) \\ l_{1t}(\mu_5) & l_{2\beta}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) \\ l_{1m}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) & l_{2\chi}(\mu_5) \end{vmatrix},$$

$$l_\chi(\mu_5) = \begin{vmatrix} l_{4s}(\mu_5) & l_{2\alpha}(\mu_5) & l_{3p}(\mu_5) \\ l_{3g}(\mu_5) & l_{1t}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) \\ l_{3p}(\mu_5) & l_{1m}(\mu_5) & l_{2\chi}(\mu_5) \end{vmatrix},$$

$$l_\omega(\mu_5) = \begin{vmatrix} l_{4s}(\mu_5) & l_{3g}(\mu_5) & l_{2\alpha}(\mu_5) \\ l_{3g}(\mu_5) & l_{2\beta}(\mu_5) & l_{1t}(\mu_5) \\ l_{3p}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) & l_{1m}(\mu_5) \end{vmatrix};$$

$$l_{2\alpha}(\mu_5) = -\alpha_1\mu_5^2 + \alpha_6\mu_5 - \alpha_2, \quad l_{1t}(\mu_5) = t_1\mu_5 - t_2, \quad l_{1m}(\mu_5) = m_1\mu_5 - m_2;$$

$$p_k = s_{11}\mu_k^2 - s_{16}\mu_k + s_{12} + (g_{11}\mu_k - g_{21})v_k + (p_{11}\mu_k - p_{21})\rho_k + \frac{\delta_{k5}\alpha_1}{r_5},$$

$$q_k = s_{12}\mu_k - s_{26} + \frac{s_{22}}{\mu_k} + \left(g_{12} - \frac{g_{22}}{\mu_k}\right)v_k + \left(p_{12} - \frac{p_{22}}{\mu_k}\right)\rho_k + \frac{\delta_{k5}\alpha_2}{r_5\mu_5},$$

$$r_k^0 = g_{11}\mu_k^2 - g_{16}\mu_k + g_{12} - (\beta_{11}\mu_k - \beta_{12})v_k - (v_{11}\mu_k - v_{12})\rho_k + \frac{\delta_{k5}t_1}{r_5},$$

$$h_k^0 = p_{11}\mu_k^2 - p_{16}\mu_k + p_{12} - (v_{11}\mu_k - v_{12})v_k - (\chi_{11}\mu_k - \chi_{12})\rho_k + \frac{\delta_{k5}m_1}{r_5};$$

$$(E_x^*, E_y^*, H_x^*, H_y^*) = (t_1, t_2, m_1, m_2)T^*;$$

$$u^* = \frac{q\alpha_6 t_y}{2} y^2 + q\alpha_1 t_y xy, \quad v^* = \frac{q\alpha_2 t_y}{2} y^2 - \frac{q\alpha_1 t_y}{2} x^2,$$

$$\varphi^* = -\frac{qt_2 t_y}{2} y^2, \quad \psi^* = -\frac{qm_2 t_y}{2} y^2;$$

$$\Phi_5(z_5) = r_5 \int F_5(z_5) dz_5;$$

k_{ij} – коэффициенты теплопроводности материала пластинки, s_{ij} – коэффициенты деформации, g_{ij} и p_{ij} – пьезоэлектрические и пьезомагнитные коэффициенты, β_{ij} , v_{ij} , χ_{ij} – коэффициенты диэлектрической, электромагнитной, магнитной проницаемостей, α_i – коэффициенты теплового расширения, t_i и m_i – пьезоэлектрические и пьезомагнитные модули; δ_{ij} – символ Кронекера.

2. Определение комплексных потенциалов. Функции $F_5(z_5)$ и $\Phi_k(z_k)$ определены в многосвязных областях S_5 и S_k , получаемых из заданной области S аффинными преобразованиями [22]

$$z_5 = x + \mu_5 y, \tag{2.1}$$

$$z_k = x + \mu_k y. \tag{2.2}$$

Комплексный потенциал теплопроводности $F_5(z_5)$ имеет вид [12]

$$F_5(z_k) = c_5 + \sum_{n=1}^{\infty} c_{5n} \psi_{5n}(z_k), \tag{2.3}$$

где c_5 – вещественная постоянная, определяемая из граничного условия задачи теплопроводности; c_{5n} – комплексные постоянные, определяемые из граничного условия;

$$\psi_{5n}(z_5) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \zeta_{5l}^{-n};$$

ζ_{kl} – комплексные переменные, определяемые из конформных отображений.

Комплексные потенциалы термоэлектромагнитоупругости $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 4}$) имеют вид [12]

$$\Phi_k(z_k) = N_k(z_k) + \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} \psi_{kn}(z_k), \tag{2.4}$$

где

$$N_k(z_k) = \Gamma_k z_k + B_k \omega_k(z_k);$$

Γ_k, B_k – комплексные постоянные, определяемые из решений систем

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, q_k - \mu_k p_k, v_k, \mu_k v_k, \rho_k, \mu_k \rho_k \right) \Gamma_k = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0),$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 \left(1, \mu_k, p_k, q_k, v_k, \rho_k, r_k^0, h_k^0 \right) i B_{kl} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0);$$

$\Gamma_5 = r_5 c_5; B_5 = r_5 c_{51} R_{50}; a_{kn}$ – комплексные постоянные, определяемые из граничных условий задачи термоэлектромагнитоупругости;

$$\omega_k(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \ln \zeta_{kl}; \quad \Psi_{kn}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \zeta_{kl}^{-n};$$

ζ_{kl} – комплексные переменные, определяемые из конформных отображений.

В локальных системах координат $O_l x_l y_l$ с началами в центрах эллипсов L_l и направлениями осей вдоль осей эллипсов параметрические уравнения эллипсов имеют вид [22]

$$x_l = a \cos \theta, \quad y_l = b \sin \theta, \quad (2.5)$$

а в основной системе Oxy –

$$x = l h_x + x_l \cos \varphi - y_l \sin \varphi, \quad y = x_l \sin \varphi + y_l \cos \varphi, \quad (2.6)$$

где θ ($0 \leq \theta \leq 2\pi$) – параметр параметрического задания эллипса.

Конформные отображения внешностей единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешности эллипсов L_{kl} , получаемых из эллипсов L_l при аффинных преобразованиях (2.1), (2.2), имеют вид [12, 22]

$$z_k = l h_x + R_k \left(\zeta_{kl} + \frac{m_k}{\zeta_{kl}} \right), \quad (2.7)$$

где

$$z_{kl} = \mu_k l h_x,$$

$$R_k = \frac{a(\cos \varphi + \mu_k \sin \varphi) + ib(\sin \varphi - \mu_k \cos \varphi)}{2},$$

$$m_k = \frac{a(\cos \varphi + \mu_k \sin \varphi) - ib(\sin \varphi - \mu_k \cos \varphi)}{2R_k}.$$

В представлениях функций (2.3) и (2.4) учтена периодичность температурного поля и напряженно-деформированного состояния пластинки, поэтому достаточно удовлетворять граничным условиям только на одном из контуров, например, на основном контуре L_0 [12].

На контуре L_0 функция $F_5(z_5)$ должна удовлетворять граничному условию [21]

$$2 \operatorname{Re} (h F_5(\tau_5) + i \varkappa_T \delta_{5,s}(\tau_5) F_5'(\tau_5)) = q^*(\tau) - h(T^*(\tau) - \mathfrak{I}), \quad (2.8)$$

где $\delta_{5,s}(\tau_5) = d\tau_5/ds$, s – дуга контура отверстия; $q^*(\tau) = -q \cos(n\tau)$, n – направление нормали к контуру отверстия в данной точке.

На контуре L_0 функции $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 4}$) должны удовлетворять граничным условиям, которые для удобства запишем в дифференциальной форме [12, 22]:

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 d_{k0i} \delta_{k,s}(\tau_k) \Phi'_k(\tau_k) = \frac{\partial f_{0i}}{\partial s}(\tau) \quad (i = \overline{1, 4}), \quad (2.9)$$

где $\delta_{k,s}(\tau_k) = d\tau_k/ds$; для неподкрепленных контуров

$$(d_{k01}, d_{k02}, d_{k03}, d_{k04}) = (1, \mu_k, \nu_k, \rho_k),$$

$$(f_{01}, f_{02}, f_{03}, f_{04}) = (c_{01}, c_{02}, c_{03}, c_{04}),$$

а для жестко подкрепленных контуров

$$(d_{k01}, d_{k02}, d_{k03}, d_{k04}) = (p_k, q_k, \nu_k, \rho_k),$$

$$(f_{01}, f_{02}, f_{03}, f_{04}) = (u_l - u^*, \nu_l - \nu^*, c_{03}, c_{04}),$$

где u_l, ν_l – заданные на контуре значения перемещений.

Неизвестные постоянные c_5, c_{5n}, a_{kn} будем определять соответственно из граничных условий (2.8) и (2.9) с помощью метода наименьших квадратов. Для этого на основном контуре L_0 выберем систему точек $M_{0m}(x_{0m}, y_{0m})$ ($m = \overline{1, M_0}$), в которых удовлетворим граничным условиям соответствующих задач.

Подставляя функцию (2.3) в граничное условие (2.8), для определения неизвестных постоянных c_5, c_{5n} получим систему линейных алгебраических уравнений

$$2hc_5 + 2 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} (h\psi_{5n}(\tau_{50m}) + i\alpha_T \delta_{5,s}(\tau_{50m}) \psi'_{5n}(\tau_{50m})) c_{5n} =$$

$$= q^*(\tau_{0m}) - h(T^*(\tau_{0m}) - \mathfrak{T}) \quad (m = \overline{1, M_0}), \quad (2.10)$$

где $\tau_{50m} = x_{0m} + \mu_5 y_{0m}$, $\tau_{0m} = \tau_{0m}(x_{0m}, y_{0m})$. Систему (2.10) будем решать методом сингулярного разложения [23, 24]. После решения этой системы постоянные c_5 и c_{5n} , а следовательно, комплексный потенциал теплопроводности (2.3) будут известны. По известной функции можно в любой точке найти температуру и плотности потока тепла по формулам (1.1), (1.2).

Подставляя функции (2.4) в граничные условия (2.9), для определения неизвестных постоянных a_{kn} получим систему линейных алгебраических уравнений

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 \sum_{n=1}^{\infty} d_{k0i} \delta_{k,s}(\tau_{k0m}) \psi'_{kn}(\tau_{k0m}) a_{kn} = \frac{df_{0i}}{ds}(\tau_{0m}) - 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 d_{k0i} \delta_{k,s}(\tau_{k0m}) N'_k(\tau_{k0m}) -$$

$$- 2 \operatorname{Re} d_{50i} \delta_{5,s}(\tau_{50m}) r_5 F_5(\tau_{50m}) \quad (m = \overline{1, M_0}, i = \overline{1, 4}), \quad (2.11)$$

где $\tau_{k0m} = x_{0m} + \mu_k y_{0m}$. Систему (2.11) будем решать методом сингулярного разложения [23, 24]. После решения этой системы постоянные a_{kn} , а следовательно, комплексный потенциал теплопроводности (2.3) будут известны. По известной функции можно в любой точке найти значения основных характеристик термоэлектромагнитоупругого состояния по формулам (1.3)–(1.6).

3. Описание результатов численных исследований. Численные исследования были проведены для пластинки с бесконечным рядом круговым отверстиями. При

проведении расчетов количество членов в рядах Лорана в функциях (2.3) и (2.4), а также «коллокационных точек» M_{0m} на контуре L_0 , для которых составлялись системы линейных алгебраических уравнений (2.10) и (2.11), увеличивались до тех пор, пока граничные условия на контурах не удовлетворялись с достаточно высокой степенью точности. Для такого удовлетворения граничным условиям, как показали численные исследования, в решаемых задачах, в зависимости от геометрических и упругих характеристик пластинок необходимо было в указанных рядах оставлять от 10 до 60 членов, на каждом из контуров брать от 120 до 600 «коллокационных точек». Численные исследования были проведены для пластинки из композита на основе титаната бария-феррита (II) кобальта $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ [25]. Физико-механические постоянные этого материала приведены в табл. 1.

Таблица 1

Постоянные материала $BaTiO_3-CoFe_2O_4$

s_{11}/s_0	s_{22}/s_0	s_{66}/s_0	s_{12}/s_0	g_{16}/g_0	g_{21}/g_0	g_{22}/g_0	p_{16}/p_0	p_{21}/p_0	p_{22}/p_0	β_{11}/β_0
7,165	6,797	19,912	-2,337	2,028	-0,496	1,157	1,850	0,576	1,186	0,156
β_{22}/β_0	ν_{11}/ν_0	ν_{22}/ν_0	χ_{11}/χ_0	χ_{22}/χ_0	α_1/α_0	α_2/α_0	t_2/t_0	m_2/m_0	k_{11}/k_0	k_{22}/k_0
0,137	-0,190	-0,185	0,336	0,119	8,530	1,990	133,000	133,000	2,500	2,500

Здесь приняты следующие обозначения: $s_0 = 10^{-6}$ МПа⁻¹, $g_0 = 10^{-2}$ МКл⁻¹м², $p_0 = 10^{-5}$ МТл⁻¹, $\beta_0 = 10^3$ МН·м²·МКл⁻², $\nu_0 = 10^{-1}$ МКл·м·МА⁻¹, $\chi_0 = 10^{-1}$ МПа·МТл⁻², $\alpha_0 = 10^{-6}$ К⁻¹, $t_0 = 10^{-3}$ МН(МКл·К)⁻¹, $m_0 = 10^{-3}$ МА(м·МКл)⁻¹, $k_0 = 1$ Вт(м·К)⁻¹.

В табл. 2 для пластинки с неподкрепленными круговыми отверстиями радиуса a ($b = a$) (рис. 2), на контурах которых поддерживается конвективный теплообмен с коэффициентом h с внешней средой нулевой температуры ($\mathcal{T} = 0$), с точностью до плотности потока тепла q , в зависимости от отношения c/a расстояния c между контурами отверстий к радиусу отверстий ($c = h_x - 2a$), приведены значения нормальных напряжений σ_s в некоторых точках контура отверстий на площадках, перпендикулярных к контуру, для случаев задачи термоэлектромагнитоупругости (ТЭМУ), когда учитываются все свойства материала пластинки, и задачи термоупругости (ТУ), когда не учитываются электромагнитные свойства материала. Значения, соответствующие $c/a = \infty$, относятся к случаю пластинки с одним отверстием [21].

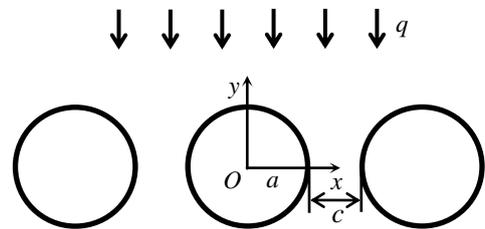


Рис. 2

На рис. 3 изображены графики распределения напряжений σ_s по контуру отверстий для значений $c/a = 0,1; 1$ при некоторых значениях ha в зависимости от центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox против часовой стрелки.

На рис. 4 изображены графики распределения напряжений σ_s по контуру отверстий для значений $ha = 0,1; 10$ при некоторых значениях c/a в зависимости от центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox против часовой стрелки.

Таблица 2

Значения напряжений σ_s в некоторых точках контура отверстий

Тип задачи	c/a	θ , рад.	Значение ha						
			0	0,01	0,1	1	10	10	∞
ТЭМУ	0,1	$\pi/6$	0,510	0,485	0,352	0,065	-0,041	-0,054	-0,055
		$\pi/3$	-2,227	-2,051	-1,477	-0,251	0,126	0,146	0,152
		$\pi/2$	-6,474	-6,040	-4,392	-0,809	0,536	0,739	0,770
	0,5	$\pi/6$	0,494	0,481	0,414	0,125	-0,099	-0,136	-0,140
		$\pi/3$	-0,657	-0,628	-0,540	-0,159	0,113	0,142	0,148
		$\pi/2$	-2,497	-2,422	-2,090	-0,640	0,535	0,755	0,788
	1	$\pi/6$	0,503	0,493	0,441	0,160	-0,152	-0,216	-0,224
		$\pi/3$	-0,314	-0,302	-0,270	-0,096	0,085	0,114	0,119
		$\pi/2$	-1,681	-1,645	-1,472	-0,538	0,527	0,762	0,795
	2	$\pi/6$	0,502	0,495	0,453	0,187	-0,211	-0,313	-0,327
		$\pi/3$	-0,059	-0,055	-0,050	-0,020	0,020	0,028	0,031
		$\pi/2$	-1,165	-1,147	-1,049	-0,433	0,495	0,740	0,775
	10	$\pi/6$	0,388	0,385	0,358	0,164	-0,225	-0,353	-0,371
		$\pi/3$	0,279	0,277	0,258	0,118	-0,162	-0,254	-0,267
		$\pi/2$	-0,575	-0,570	-0,530	-0,243	0,333	0,523	0,550
	∞	$\pi/6$	0,357	0,354	0,329	0,153	-0,214	-0,339	-0,357
		$\pi/3$	0,330	0,328	0,305	0,142	-0,198	-0,314	-0,330
		$\pi/2$	-0,476	-0,472	-0,440	-0,204	0,286	0,453	0,476
ТУ	0,1	$\pi/6$	0,328	0,295	0,214	0,040	-0,026	-0,036	-0,038
		$\pi/3$	-2,798	-2,633	-1,911	-0,346	0,218	0,293	0,302
		$\pi/2$	-6,288	-5,895	-4,283	-0,783	0,507	0,691	0,716
	0,5	$\pi/6$	0,217	0,208	0,179	0,054	-0,044	-0,062	-0,065
		$\pi/3$	-1,130	-1,103	-0,951	-0,289	0,236	0,327	0,338
		$\pi/2$	-2,349	-2,287	-1,973	-0,602	0,497	0,695	0,721
	1	$\pi/6$	0,156	0,151	0,135	0,049	-0,047	-0,067	-0,071
		$\pi/3$	-0,783	-0,770	-0,689	-0,251	0,242	0,347	0,360
		$\pi/2$	-1,536	-1,507	-1,349	-0,492	0,478	0,687	0,715
	2	$\pi/6$	0,076	0,074	0,067	0,028	-0,031	-0,047	-0,049
		$\pi/3$	-0,555	-0,548	-0,501	-0,207	0,235	0,350	0,365
		$\pi/2$	-1,024	-1,010	-0,923	-0,381	0,434	0,647	0,676
	10	$\pi/6$	-0,079	-0,079	-0,073	-0,033	0,046	0,072	0,076
		$\pi/3$	-0,348	-0,345	-0,321	-0,147	0,201	0,317	0,332
		$\pi/2$	-0,535	-0,531	-0,493	-0,226	0,310	0,487	0,512
	∞	$\pi/6$	-0,102	-0,101	-0,094	-0,044	0,061	0,097	0,102
		$\pi/3$	-0,327	-0,324	-0,302	-0,140	0,196	0,311	0,327
		$\pi/2$	-0,476	-0,472	-0,440	-0,204	0,286	0,453	0,476

Из данных табл. 2, рис. 3, рис. 4 и других полученных результатов следует, что значение ha , являющееся аналогом критерия Био, и значение c/a , являющееся мерой расстояния между отверстиями, оказывают существенное влияние на значения напряжений в пластинке. При значениях $ha > 100$ можно считать, что на контурах отверстий задана температура $T = \mathcal{T}$, а при значениях $ha < 0,01$ контуры отверстий можно считать теплоизолированными. При больших значениях ha наибольшие значения напряжений в пластинке возникают, когда расстояние между отверстиями сопоставимо с их диаметром ($1 \leq c/a \leq 2$). При уменьшении значения ha наибольшая концентрация напряжений достигается при меньших значениях отношения c/a , поскольку ряд близко расположенных отверстий с возрастающей степенью теплоизоляции препятствует действию линейного потока тепла в пластинке. При $c/a > 10$ влияние каждого отверстия на напряженное состояние около других незначительно и им можно пренебречь.

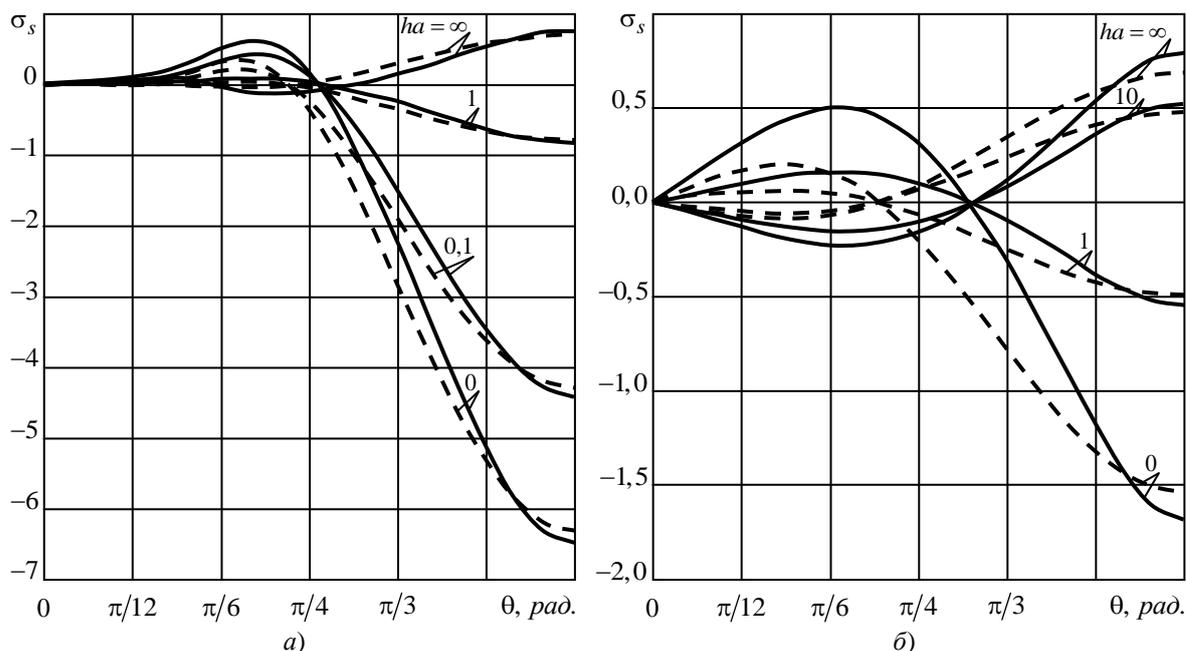


Рис. 3. Графики распределения напряжений σ_s по контуру отверстий в пластинке для случаев значений $c/a=0,1$ (рис. а) и $c/a=1$ (рис. б) для некоторых значений ha для задач ТЭМУ (сплошные линии) и ТУ (штриховые линии).

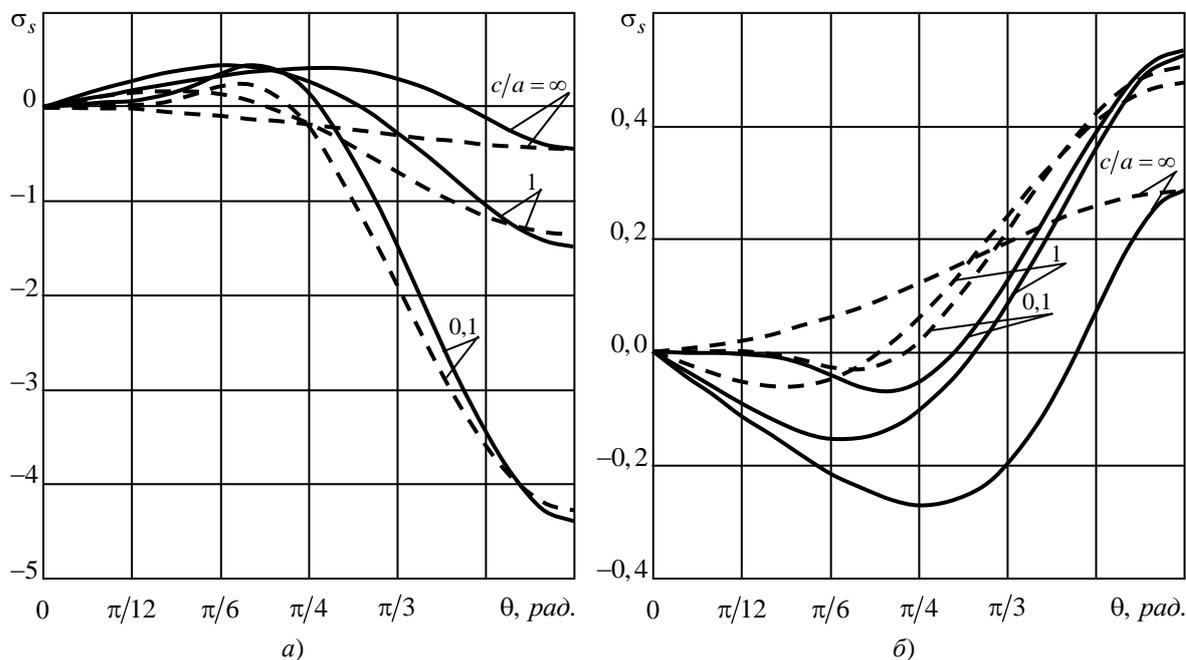


Рис. 4. Графики распределения напряжений σ_s по контуру отверстий в пластинке для случаев значений $ha=0,1$ (рис. а) и $ha=10$ (рис. б) для некоторых значений c/a для задач ТЭМУ (сплошные линии) и ТУ (штриховые линии).

Пренебрежение электромагнитными свойствами материала пластинки приводит к искажению значений напряжений, поэтому при расчетах следует учитывать все свойства материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлинкур Д. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях / Д. Берлинкур, Д. Керран, Г. Жаффе // Физическая акустика. – М.: Мир, 1966. – Т. 1, ч. А. – С. 204–326.
2. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Дж. Най. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 388 с.
3. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков / И.С. Желудев. – М.: Наука, 1968. – 463 с.
4. Можен Ж. Механика электромагнитных сплошных сред / Ж. Можен. – М.: Мир, 1991. – 560 с.
5. Гринченко В.Т. Электроупругость / В.Т. Гринченко, А.Ф. Улитко, Н.А. Шульга. – К.: Наук. думка. – 1989. – 280 с. (Механика связанных полей в элементах конструкций: В 5 т., Т. 5).
6. Партон В.З. Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел / В. З. Партон, Б. А. Кудрявцев. – М.: Наука, 1988. – 472 с.
7. Калоеров С.А. Двумерные задачи электро- и магнитоупругости для многосвязных сред / С.А. Калоеров, А.И. Баева, О.И. Бороненко. – Донецк: Юго-Восток, 2007. – 270 с.
8. Калоеров С. А. Двумерные задачи электромагнитоупругости для многосвязных тел / С.А. Калоеров, А.В. Петренко. – Донецк: Юго-Восток, 2011. – 232 с.
9. Encyclopedia of thermal stresses : in 11 volumes / ed. R.B. Hetnarski. – Dordrecht: Springer, 2014. – 6643+LXXXIII p.
10. Калоеров С.А. Действие линейного потока тепла в пьезопластинах / С.А. Калоеров, Е.С. Глушанков // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2017. – № 1. – С. 12–25.
11. Калоеров С.А. Действие линейного потока тепла в пьезопластинках с отверстиями и трещинами / С.А. Калоеров, Е.С. Глушанков // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2018. – № 1. – С. 15–26.
12. Глушанков Е.С. Периодическая задача термоэлектромагнитоупругости для пьезопластины с эллиптическими отверстиями или трещинами / Е.С. Глушанков // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2018. – № 2. – С. 12–21.
13. Roozbahani M.M. Temperature and stress distribution in hollow annular disk of uniform thickness with quadratic temperature-dependent thermal conductivity / M.M. Roozbahani, H. Razzaghi, M. Baghani, M. Baniassadi, M. Layeghi // J. Therm. Stress. – 2017. – Vol. 40, № 7. – P. 828–845.
14. Parihar K.S. Transient heat conduction and analysis of thermal stresses in thin circular plate / K.S. Parihar, S.S. Patil // J. Therm. Stress. -- 2011. – Vol. 34, № 4. – P. 335–351.
15. Vajravelu K. Convective heat transfer at a stretching sheet / K. Vajravelu, J. Nayfeh // Acta Mech. – 1993. – Vol. 96. – P. 47–54.
16. Chiu C.-H. Thermal stresses in annular fins with temperature-dependent conductivity under periodic boundary condition / C.-H. Chiu, C.-K. Chen // J. Therm. Stress. – 2002. – Vol. 25, No 5. – P. 475–492.
17. Rizk A. E.-F. A. Transient stress intensity factors for periodic array of cracks in a half-plane due to convective cooling / A. E.-F. A. Rizk // J. Therm. Stress. – 2003. – Vol. 26, No 5. – P. 443–456.
18. Kulkarni V.S. Thermal stresses in a thick annular disc / V.S. Kulkarni, K.C. Deshmukh // J. Therm. Stress. – 2008. – Vol. 31, No 4. – P. 331–342.
19. Elsheikh A.H. Thermal deflection and thermal stresses in a thin circular plate under an axisymmetric heat source / A.H. Elsheikh, J. Guo & K.-M. Lee // J. Therm. Stress. – 2019. – Vol. 42, No 3. – P. 361–373.
20. Gaikwad K.R. Analysis of transient thermoelastic temperature distribution of a thin circular plate and its thermal deflection under uniform heat generation / K.R. Gaikwad, Y.U. Naner // J. Therm. Stress. – 2021. – Vol. 44, No 1. – P. 75–85.
21. Глушанков Е.С. Термоэлектромагнитоупругое состояние бесконечной многосвязной пьезопластины в условиях конвективного теплообмена при действии линейного потока тепла / Е.С. Глушанков // Журн. теорет. и прикладной механики. – 2021. – Вып. 2 (75). – С. 18–29.
22. Калоеров С.А. Плоская задача термоэлектромагнитоупругости для многосвязных сред / С.А. Калоеров, О.А. Сорочан // Прикладная механика. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 81–91.
23. Воеводин В.В. Вычислительные основы линейной алгебры / В.В. Воеводин. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
24. Форсайт Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
25. Tian W.-Y. Multiple crack interaction problem in magneto-electroelastic solids / W.-Y. Tian, U. Gabbert // Europ. J. Mech. Part A. – 2004. – Vol. 23. – P. 599–614.

Поступила в редакцию 02.12.2021 г.

**THE PERIODIC THERMO-ELECTRO-MAGNETO-ELASTICITY PROBLEM FOR THE PLATE
WITH ELLIPTIC HOLES IN CONDITIONS OF CONVECTIVE HEAT TRANSFER**

E.S. Glushankov

The problem is solved for evaluation of the thermoelectromagnetoelastic state of the piezoelectric plate with the periodic row of elliptic holes under the linear heat flow action when the convective heat transfer acts on the holes' contours. With applying the superposition method, the complex potentials and the least squares the problem is reduced to solving the overdetermined systems of linear algebraic equations for the Laurent series expansions' unknown coefficients. The influence of the plate's geometric characteristics, the material's properties and the convective heat transfer characteristics on the values of the main characteristics of thermo-electro-magneto-elastic state is investigated with the numerical studies.

Keywords: linear heat flow, convective heat transfer, piezoelectric plate, thermal stresses, periodic problem, least squares.

Глушанков Евгений Сергеевич

кандидат физико-математических наук;
доцент кафедры теории упругости и
вычислительной математики имени академика
А.С. Космодамианского
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: evgenij.glushankov@gmail.com

Glushankov Eugene Sergeevich

Cand. Sci., Phys.-Math.;
Associate Professor at the Department of Elasticity
Theory and Computational Mathematics named after
academician A.S. Kosmodamiansiy,
Donetsk National University, Donetsk, DPR.

УДК 539.3

**КОНЦЕНТРАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В МНОГОСВЯЗНОЙ
АНИЗОТРОПНОЙ ПЛАСТИНКЕ**

© 2021. С.А. Калоеров, А.Б. Мироненко, Е.С. Глушанков

Дано решение задачи теории упругости для анизотропной пластинки с отверстиями и трещинами, использующее комплексные потенциалы, конформные отображения, представления голоморфных функций рядами Лорана и по полиномам Фабера и удовлетворение граничным условиям на контурах обобщенным методом наименьших квадратов. Описаны результаты численных исследований для пластинки с двумя отверстиями или трещинами, с отверстием и трещиной, в том числе краевой, с двумя отверстиями и трещиной между ними, в том числе выходящей на контуры отверстий. Изучено влияние физико-механических свойств материала пластинки, количества и взаиморасположения отверстий и трещин на значения и распределение напряжений, на значения КИН.

Ключевые слова: анизотропная пластинка с отверстиями и трещинами; комплексные потенциалы; обобщенный метод наименьших квадратов, концентрация напряжений, КИН.

Пластинки из анизотропных материалов находят широкое применение в качестве элементов различных конструкций современной техники. Зачастую эти элементы имеют технологические или эксплуатационные отверстия или трещины, вблизи которых при действии различных механических сил могут возникать высокие концентрации напряжений, что может приводить к разрушению этих элементов и что нужно учитывать при проектировании и эксплуатации конструкций. Достаточно надежные результаты при определении напряжений и деформаций в многосвязных анизотропных пластинках дают методы, использующие обобщенные комплексные потенциалы [1, 2]. При этом в случае канонических односвязных областей (эллиптической пластинки или бесконечной пластинки с эллиптическим отверстием или трещиной) удается получить точные аналитические решения ряда задач с использованием метода рядов, а для многосвязных областей задачи решаются приближенными методами, из которых достаточно надежные результаты дают дискретный метод наименьших квадратов [3] или обобщенный метод наименьших квадратов (ОМНК) [4], причем ОМНК проще для численной реализации и дает более точные результаты.

В данной статье с использованием ОМНК решена задача для многосвязной пластинки с произвольными отверстиями и трещинами. Описаны результаты численных исследований для пластинки с двумя отверстиями или трещинами, с отверстием и трещиной, в том числе краевой, с двумя отверстиями и трещиной, в том числе выходящей на контуры отверстий.

Постановка и метод решения задачи. Рассмотрим анизотропную пластинку, ограниченную контурами произвольной конфигурации. При решении задачи криволинейные контуры отверстий можно аппроксимировать дугами эллипсов и берегами прямолинейных разрезов, которые будем рассматривать также эллипсами, одна из полуосей которых равна нулю. В связи с этим рассмотрим пластинку, занимающую многосвязную область S (рис. 1), ограниченную внешним контуром L_0 и контурами эллиптических отверстий L_l ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$) с полуосями a_l, b_l , причем в локальных системах координат $O_l x_l y_l$ с началами в центрах эллипсов L_l и направлениями осей вдоль осей эллипсов их параметрические уравнения будут такими:

$$x_l = a_l \cos \theta, \quad y_l = b_l \sin \theta, \quad (1)$$

а в основной системе координат Oxy имеют вид

$$\begin{aligned} x &= x_{0l} + x_l \cos \varphi_l - y_l \sin \varphi_l, \\ y &= y_{0l} + x_l \sin \varphi_l + y_l \cos \varphi_l, \end{aligned} \quad (2)$$

где θ – параметр параметрического задания эллипса, изменяющийся от 0 до 2π ; x_{0l} , y_{0l} – координаты начала локальной системы координат $O_l x_l y_l$ в основной системе координат Oxy ;

φ_l – угол между направлениями осей Ox и $O_l x_l$, отсчитываемый от Ox против часовой стрелки. На контурах пластинки заданы распределенные внешние усилия или они жестко подкреплены. Во внутренних точках пластинки $z_r^0(x_r^0, y_r^0)$ ($r = \overline{1, R}$) действуют со-

средоточенные силы $P_r^0(X_r^0, Y_r^0)$. Если контур L_0

полностью уходит в бесконечность, то будем иметь бесконечную многосвязную область. В последнем случае будем предполагать, что на бесконечности заданы напряжения σ_x^∞ , σ_y^∞ , τ_{xy}^∞ , угол поворота ω_3^∞ .

Если для определения напряженно-деформированного состояния пластинки использовать комплексные потенциалы теории упругости анизотропного тела, то решение рассматриваемой задачи сводится к нахождению из граничных условий на контурах области функций $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 2}$) обобщенных комплексных переменных [1]

$$z_k = x + \mu_k y, \quad (3)$$

где μ_k – корни характеристического уравнения 4-го порядка

$$a_{11}\mu^4 - 2a_{16}\mu^3 + (2a_{12} + a_{66})\mu^2 - 2a_{26}\mu + a_{22} = 0; \quad (4)$$

a_{ij} – коэффициенты деформации материала. При этом граничные условия для определения комплексных потенциалов имеют вид

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{ik} \Phi_k(t_k) = f_i(t) \quad (i = \overline{1, 2}), \quad (5)$$

в котором

$$\begin{aligned} (g_{1k}, g_{2k}) &= (1, -\mu_k), \\ (f_1(t), f_2(t)) &= \mp \int_0^s (Y_n, X_n) ds + (c_1, c_2), \end{aligned} \quad (6)$$

если на границе заданы усилия X_n, Y_n (первая основная задача теории упругости), или

$$(g_{1k}, g_{2k}) = (p_k, q_k),$$

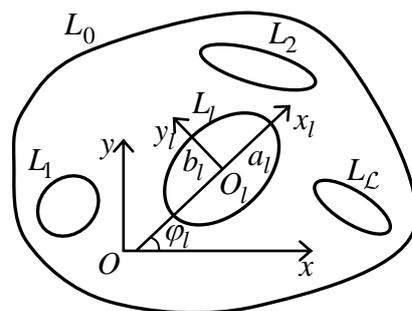


Рис. 1

$$(f_1(t), f_2(t)) = (u^* + \omega_3 y - u_0, v^* - \omega_3 x - v_0), \quad (7)$$

если на границе заданы перемещения u^* , v^* (вторая основная задача);

$$p_k = a_{11}\mu_k^2 - a_{16}\mu_k + a_{12}, \quad q_k = a_{12}\mu_k - a_{26} + \frac{a_{22}}{\mu_k};$$

c_i – постоянные, произвольные для одного из контуров; u_0 , v_0 – жесткие поступательные перемещения пластинки, ω_3 – угол поворота пластинки как целой. В двойных знаках верхние знаки выбираются для внешнего контура области L_0 (положительный обход области против часовой стрелки), нижние знаки – для контуров отверстий.

Комплексные потенциалы $\Phi_k(z_k)$ определены в многосвязных областях S_k , ограниченных контурами L_{kl} , соответствующими контурам L_l области S при аффинных преобразованиях (3), и в рассматриваемом случае имеют вид

$$\Phi_k(z_k) = g\Gamma_k z_k + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} A_{kl} \ln(z_k - z_{kl}) + \sum_{r=1}^R A_{kr}^0 \ln(z_k - z_{kr}^0) + \Phi_{0k}(z_k), \quad (8)$$

где $g = 0$ в случае конечной области S , $g = 1$, если область S бесконечна; Γ_k , A_{kl} , A_{kr}^0 – постоянные, которые находятся из решения следующих систем линейных алгебраических уравнений:

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, \frac{1}{\mu_k} \right) \Gamma_k = \left(\sigma_y^\infty, -\tau_{xy}^\infty, \sigma_x^\infty, \frac{2\omega_3^\infty + 3a_{26}\sigma_y^\infty + (2a_{12} + a_{66})\tau_{xy}^\infty + a_{16}\sigma_x^\infty}{2a_{22}} \right); \quad (9)$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, \frac{1}{\mu_k} \right) iA_{kl} = \left(\frac{Y_l}{2\pi}, -\frac{X_l}{2\pi}, -\frac{a_{12}}{a_{11}} \frac{Y_l}{2\pi} - \frac{a_{16}}{a_{11}} \frac{X_l}{2\pi}, \frac{a_{26}}{a_{22}} \frac{Y_l}{2\pi} + \frac{a_{12}}{a_{22}} \frac{X_l}{2\pi} \right); \quad (10)$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, \frac{1}{\mu_k} \right) iA_{kr}^0 = \left(\frac{Y_r^0}{2\pi}, -\frac{X_r^0}{2\pi}, -\frac{a_{12}}{a_{11}} \frac{Y_r^0}{2\pi} - \frac{a_{16}}{a_{11}} \frac{X_r^0}{2\pi}, \frac{a_{26}}{a_{22}} \frac{Y_r^0}{2\pi} + \frac{a_{12}}{a_{22}} \frac{X_r^0}{2\pi} \right); \quad (11)$$

$\Phi_{0k}(z_k)$ – функции, голоморфные в многосвязных областях S_k , получаемых из заданной области S аффинными преобразованиями (3) и ограниченных контурами L_{kl} , соответствующими контурам L_l при этих преобразованиях; z_{kl} и z_{kr}^0 – точки в областях, соответствующие при аффинных преобразованиях произвольным точкам z_{0l} внутри контуров L_l и точкам приложения сосредоточенных сил z_r^0 .

Функции $\Phi_{0k}(z_k)$ представим в виде

$$\Phi_{0k}(z_k) = \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \Phi_{kl}(z_k), \quad (12)$$

в котором $\Phi_{k0}(z_k)$ – функции, голоморфные внутри внешних контуров L_{k0} областей S_k ; $\Phi_{kl}(z_k)$ – функции, голоморфные вне контуров отверстий L_{kl} ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$). Для построения этих функций используем методы конформных отображений.

Отобразим конформно внешность единичной окружности $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешность контура L_{kl} по формулам [3]

$$z_k = z_{kl} + R_{kl} \left(\zeta_{kl} + \frac{m_{kl}}{\zeta_{kl}} \right), \quad (13)$$

в которых

$$\begin{aligned} z_{kl} &= x_{0l} + \mu_k y_{0l}, \\ R_{kl} &= \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) + ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2}, \\ m_{kl} &= \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) - ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2R_{kl}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда функции $\Phi_{k0}(z_k)$, голоморфные внутри L_{k0} , можно разложить в ряды по полиномам Фабера для эллипсов L_{k0} , которые можно записать в виде степенных рядов [5]

$$\Phi_{k0}(z_k) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{k0n} \left(\frac{z_k - z_{k0}}{R_{k0}} \right)^n, \quad (15)$$

в которых R_{k0} – постоянные, определяемые из конформных отображений (13) для контуров L_{k0} , если внешний контур L_0 является эллипсом; в противном при вычислении R_{k0} в качестве эллипса L_0 нужно брать описанный вокруг него эллипс L'_0 . Остальные функции $\Phi_{kl}(z_k)$ ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$), голоморфные вне отверстий с контурами L_{kl} , после конформных отображений (13) в областях переменных ζ_{kl} будут голоморфными вне единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$ и их можно разложить в ряды Лорана вида

$$\Phi_{kl}(z_k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kln}}{\zeta_{kl}^n} \quad (16)$$

с неизвестными коэффициентами a_{kln} .

Окончательно для комплексных потенциалов (8) получаем выражения

$$\Phi_k(z_k) = (1-g)a_{k00} + g\Gamma_k z_k + N_k(z_k) + \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi_{kln}(z_k), \quad (17)$$

в которых

$$N_k(z_k) = \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} A_{kl} \ln(z_k - z_{kl}) + \sum_{r=1}^R A_{kr}^0 \ln(z_k - z_{kr}^0),$$

$$\varphi_{k0n}(z_k) = \left(\frac{z_k - z_{k0}}{R_{k0}} \right)^n, \quad \varphi_{kln}(z_k) = \frac{1}{\zeta_{kl}^n} \quad (l = \overline{1, \mathcal{L}}). \quad (18)$$

Заметим, что конформные отображения (13) можно построить и по координатам концов осей эллипсов $L_l (x_{A_l}, y_{A_l}), (x_{B_l}, y_{B_l}), (x_{C_l}, y_{C_l}), (x_{D_l}, y_{D_l})$. В этом случае в формулах (14) нужно принять

$$a_l = \frac{1}{2} \sqrt{(x_{A_l} - x_{C_l})^2 + (y_{A_l} - y_{C_l})^2},$$

$$b_l = \frac{1}{2} \sqrt{(x_{B_l} - x_{D_l})^2 + (y_{B_l} - y_{D_l})^2},$$

$$x_{0l} = \frac{x_{A_l} + x_{C_l}}{2}, \quad y_{0l} = \frac{y_{A_l} + y_{C_l}}{2}, \quad \varphi_l = \arctg \left(\frac{y_{A_l} - y_{C_l}}{x_{A_l} - x_{C_l}} \right). \quad (19)$$

Если контур отверстия имеет участки с угловыми точками, то при решении задач возникает необходимость аппроксимации сторон угла в окрестности его вершины $A_l (x_{A_l}, y_{A_l})$ дугой окружности L'_l , вписанной в этот угол, с центром на биссектрисе угла (рис. 2). Если обозначить углы между положительным направлением оси Ox и сторонами угла A_l через φ_l и φ_{l+1} , то угол A_l будет равен $\varphi_{l+1} - \varphi_l$. Поэтому угол наклона указанной биссектрисы к оси Ox $\varphi'_l = (\varphi_l + \varphi_{l+1})/2$. Выбрав на сторонах угла отрезки $A_l B_l$ и $A_l C_l$ каждая длины δ_l от вершины, для радиуса вписанной окружности и координат ее центра будем иметь

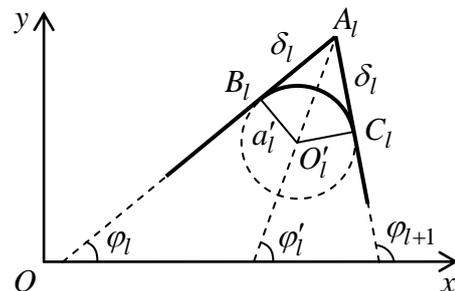


Рис. 2

$$a'_l = \delta_l \operatorname{tg} \left((\varphi_{l+1} - \varphi_l) / 2 \right), \quad |O'_l A_l| = \sqrt{\delta_l^2 + a_l'^2},$$

$$x'_{0l} = x_{A_l} - |O'_l A_l| \sin \left((\varphi_l + \varphi_{l+1}) / 2 \right),$$

$$y'_{0l} = y_{A_l} - |O'_l A_l| \cos \left((\varphi_l + \varphi_{l+1}) / 2 \right).$$

Зная координаты x'_{0l}, y'_{0l} центра O'_l вписанной окружности L'_l , ее радиус a'_l и угол φ'_l между осью Ox и биссектрисой угла A_l и принимая, что $b'_l = a'_l$, по формулам (13) найдем функцию, отображающую внешность единичного круга на внешность окружности L'_l , вписанной в угол A_l .

Для определения неизвестных постоянных a_{kln} используем граничные условия на контурах пластинки. В случае многосвязной области этим условиям удобнее удовлетворять в дифференциальной форме, получаемой из условий (5) их дифференцировании

ем по дуге контура. Последние условия не содержат имеющихся в обычных граничных условиях аддитивных постоянных и имеют вид

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{ikp} \delta_{kps} \Phi'_k(t_k) = \frac{df_{ip}(t)}{ds}, \quad (20)$$

в котором

$$\Phi'_k(z_k) = g\Gamma_k + N'_k(z_k) + \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k); \quad (21)$$

$$\delta_{kps} = \frac{dt_k}{ds} = \frac{x' + \mu_k y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2}}, \quad N'_k(z_k) = \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \frac{A_{kl}}{z_k - z_{kl}} + \sum_{r=1}^R \frac{A_{kr}^0}{z_k - z_{kr}^0};$$

$$\varphi'_{k0n}(z_k) = \frac{n}{R_{k0}} \left(\frac{z_k - z_{k0}}{R_{k0}} \right)^{n-1}, \quad \varphi'_{kln}(z_k) = -\frac{n}{\zeta_{kl}^{n-1} R_{kl} (\zeta_{kl}^2 - m_{kl})} \quad (l = \overline{1, \mathcal{L}});$$

x' , y' – производные по параметру θ параметрического задания эллипсов (1).

Граничным условиям (20) будем удовлетворять обобщенным методом наименьших квадратов [4, 6, 7]. Для этого выберем на каждом из контуров L_p ($p = \overline{0, \mathcal{L}}$) систему точек $M_{pm}(x_{pm}, y_{pm})$ ($m = \overline{1, M_p}$), в которых удовлетворим заданным граничным условиям. Подставив функции (21) в граничные условия (20), получим переопределенную систему линейных алгебраических уравнений

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} g_{ikp} \delta_{kps} \varphi'_{kln}(t_{kpm}) a_{kln} = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{ikp} \delta_{kps} \Gamma_k + \frac{df_{ip}(t_{pm})}{ds} \quad (i = \overline{1, 2}, p = \overline{g, \mathcal{L}}, m = \overline{1, M_p}). \quad (22)$$

После нахождения псевдорешения системы (22) методом сингулярного разложения [8, 9] постоянные a_{kln} , а, следовательно, и комплексные потенциалы (17), будут известны и по ним можно найти в любой точке основные напряжения [1]

$$(\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 (\mu_k^2, 1, -\mu_k) \Phi'_k(z_k), \quad (23)$$

а также нормальные и касательные напряжения [1, 10]

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \sigma_x \cos^2(nx) + \sigma_y \cos^2(ny) + 2\tau_{xy} \cos(nx) \cos(ny), \\ \sigma_s &= \sigma_x \cos^2(ny) + \sigma_y \cos^2(nx) - 2\tau_{xy} \cos(nx) \cos(ny), \\ \tau_{ns} &= (\sigma_y - \sigma_x) \cos(nx) \cos(ny) + \tau_{xy} (\cos^2(nx) - \cos^2(ny)), \end{aligned} \quad (24)$$

на любых площадках с нормалью n и касательной s . При этом, если некоторый эллипс L_l переходит в прямолинейный разрез (трещину или жесткое линейное включение), то в его концах производные комплексных потенциалов (21), а следовательно, и напряже-

ния будут иметь сингулярность и можно определить и коэффициенты интенсивности напряжений (КИН), используя известные формулы [11]

$$\begin{aligned}
 k_1^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left[\mu_k^2 \sin^2 \varphi_l + \cos^2 \varphi_l + 2\mu_k \sin \varphi_l \cos \varphi_l \right] M_{kl}, \\
 k_2^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left[(1 - \mu_k^2) \cos \varphi_l \sin \varphi_l - \mu_k (\cos^2 \varphi_l - \sin^2 \varphi_l) \right] M_{kl},
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

где

$$M_{kl} = -\frac{\sqrt{a_l}}{2R_{kl}} \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^n n a_{kln}
 \tag{26}$$

Здесь верхний знак соответствует правому концу разреза в локальной системе координат $O_l x_l y_l$, нижний – к его левому концу.

Как частные случаи из приведенного решения следуют решения задач теории упругости для изотропной пластинки. В последнем случае один из коэффициентов деформации a_{ij} нужно брать несколько отличным от реального, например, a_{11} и a_{22} брать отличающимися друг от друга 5-6 значащей цифрой в конце. В этом случае корни характеристического уравнения (4) будут близки к мнимой единице i , но несколько отличаться друг от друга (слабая анизотропия) и общая программа позволит получать значения напряжений и деформаций, практически совпадающие с данными, получаемыми при решении задачи теории упругости изотропного тела с использованием комплексных потенциалов Колосова-Мусхелишвили [10].

Решение некоторых частных задач. Приведенный подход был использован для решения различных частных задач. Исследования проводились для пластин из изотропного материала алюминий (материал М1) [12], сильно анизотропного материала («степень анизотропии» материала характеризуется степенью отличия отношения a_{11}/a_{22} от 1) углепластик HMS/DX209 [13] с жесткими волокнами вдоль оси Ox (материал М2) или вдоль оси Oy (материал М22) и средне анизотропной березовой фанеры [1] с жесткими волокнами вдоль оси Ox (материал М3) или вдоль оси Oy (материал М33). Технические постоянные этих материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технические постоянные некоторых материалов

Материал	E_1 , МПа	E_2 , МПа	G_{12} , МПа	ν_{21}
М1	71000	71000,5	28400	0,2500
М2	188800	6000	2700	0,3000
М22	6000	188800	2700	0,0095
М3	11768	5884	686	0,0710
М33	5884	11768	686	0,0355

Заметим, что по техническим постоянным коэффициенты деформации вычисляются по формулам

$$a_{11} = \frac{1}{E_1}, \quad a_{22} = \frac{1}{E_2}, \quad a_{12} = -\frac{\nu_{12}}{E_2} = -\frac{\nu_{21}}{E_1}, \quad a_{66} = \frac{1}{G_{12}}.$$

Также отметим, что для изотропного материала М1 постоянная E_2 принята несколько отличной от истинного значения, чтобы изотропную пластинку рассматривать как анизотропную и использовать приведенное выше решение, иначе при $E_2 = E_1$ корни μ_k характеристического уравнения (4) были бы равны i и это не давало бы возможность проводить ряд вычислений, например, определители систем линейных уравнений (9) – (11) были бы равны нулю.

Корни характеристического уравнения (4) для указанных материалов получились такими:

$$\begin{aligned} \text{материал М1: } & \mu_1 = 0,9987i, \quad \mu_2 = 1,0013i; \\ \text{материал М2: } & \mu_1 = 0,6759i, \quad \mu_2 = 8,2987i; \\ \text{материал М22: } & \mu_1 = 0,1205i, \quad \mu_2 = 1,4794i; \\ \text{материал М3: } & \mu_1 = 0,3441i, \quad \mu_2 = 4,1102i; \\ \text{материал М33: } & \mu_1 = 0,2433i, \quad \mu_2 = 2,9064i. \end{aligned}$$

При проведении исследований количество членов в бесконечных рядах (21) для каждого отверстия L_p и «коллокационных точек» M_p на этом контуре, для которых составлялись уравнения (22), увеличивалось до тех пор, пока граничные условия на контурах не удовлетворялись с достаточно высокой степенью точности (пока значения напряжений на площадках, касательных к контурам, не были менее 10^{-3}). В описываемых ниже случаях для такого удовлетворения граничным условиям необходимо было в указанных рядах оставлять от 10 до 150 членов, и на каждом из контуров брать от 100 до 500 «коллокационных точек». Ниже описаны некоторые из полученных результатов для пластинки из изотропного материала (М1) и сильно анизотропного материала углепластик (М2 и М22). Результаты для средне анизотропного материала березовая фанера (М3 и М33) согласуются с известными и здесь не описываются.

Для растяжения пластинки с 2 одинаковыми круговыми отверстиями радиуса a_1 ($b_1 = a_1$, $b_2 = a_2 = a_1$) (рис. 3) с неподкрепленными контурами усилиями $\sigma_y^\infty = p$ в табл. 2 в зависимости от отношения c/a_1 , где c – расстояние между контурами отверстий, и центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox , с точностью до интенсивности приложенной нагрузки p приведены значения нормальных напряжений σ_s в точках контура левого отверстия на площадках, перпендикулярных к нему, а на рис. 4 изображены графики распределения этих напряжений для некоторых значений c/a_1 . При этом сплошные, штриховые и пунктирные линии относятся к пластинке соответственно из материалов М22, М2 и М1.

Как видно из данных табл. 2 и рис. 4 и других полученных результатов, при сближении отверстий друг с другом значения напряжений около контуров вблизи точек перемены резко возрастают, особенно в случае пластинки из «сильно анизотропного» материала при ее растяжении вдоль направления жестких волокон (материал М22). При расстояниях между контурами, больших диаметров отверстий ($c/a_1 \geq 2$), влиянием одного контура на напряженное состояние около другого незначительно и им можно пренебречь. Значения напряжений в случае изотропной пластинки совпадают с известными [5].

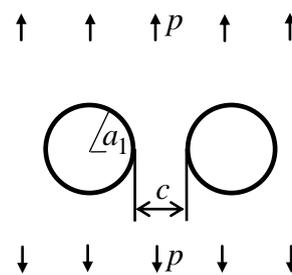


Рис. 3

Таблица 2

Значения напряжений σ_s / p около контура левого отверстия в пластинке с 2-мя круговыми отверстиями

Материал	θ , рад.	c / a_1					
		∞	2	1	0,5	0,1	0,01
M1	0	3,000	3,020	3,264	4,034	8,689	29,340
	$\pi/6$	2,000	2,200	2,446	2,658	2,409	1,091
	$\pi/3$	0,000	0,232	0,302	0,258	-0,087	-0,510
	$\pi/2$	-1,000	-0,881	-0,884	-0,913	-0,988	-1,052
	$2\pi/3$	0,000	0,066	0,098	0,145	0,269	0,386
	π	3,000	3,066	3,151	3,261	3,512	3,735
M2	0	2,600	2,758	3,132	3,866	7,925	25,971
	$\pi/6$	1,949	2,091	2,225	2,361	2,113	0,926
	$\pi/3$	1,047	1,267	1,252	1,132	0,602	0,021
	$\pi/2$	-5,584	-4,602	-4,826	-5,144	-5,871	-6,475
	$2\pi/3$	1,047	1,130	1,209	1,312	1,551	1,756
	π	2,600	2,687	2,766	2,857	3,054	3,219
M22	0	9,975	10,331	10,936	12,262	20,398	68,258
	$\pi/6$	0,392	0,446	0,502	0,563	0,618	0,415
	$\pi/3$	-0,056	-0,025	-0,011	-0,007	-0,030	-0,081
	$\pi/2$	-0,178	-0,161	-0,158	-0,160	-0,168	-0,178
	$2\pi/3$	-0,056	-0,045	-0,042	-0,038	-0,028	-0,013
	π	9,975	10,229	10,469	10,779	11,556	12,494

Как показали исследования для пластинки с эллиптическими отверстиями с большими полуосями a_i вдоль направления, перпендикулярного направлению растяжения, с уменьшением отношения полуосей b_i / a_i эллипса L_i значения напряжений вблизи концов большой полуоси бесконечно растут и при $b_i / a_i \leq 10^{-3}$ отверстие с контуром L_i можно считать трещиной и вычислять для ее концов КИН.

В табл. 3 для пластинки с двумя одинаковыми коллинеарными (рис. 5, а) или параллельными (рис. 5, б) трещинами длины $2l$ в зависимости от c / l , где c – расстояние между трещинами, для концов первой (левой или верхней) трещины приведены значения КИН k_1 . Из данных табл. 3 и других полученных результатов следует, что в случае трещин вдоль одной прямой при растяжении пластинки поперек линии трещин КИН k_1 (в этом случае $k_2 = 0$) от материала не зависит и мало меняется при изменении расстояния между трещинами; при $c \rightarrow 0$ КИН стремится к $\sqrt{2l}$, к КИН для трещины двойной полудлины $2l$, то есть обе трещины, сливаясь, создают одну трещину двойной длины. В случае пластинки с параллельными трещинами при ее аналогичном растяжении влияние материала пластинки значительно; для параллельных трещин КИН

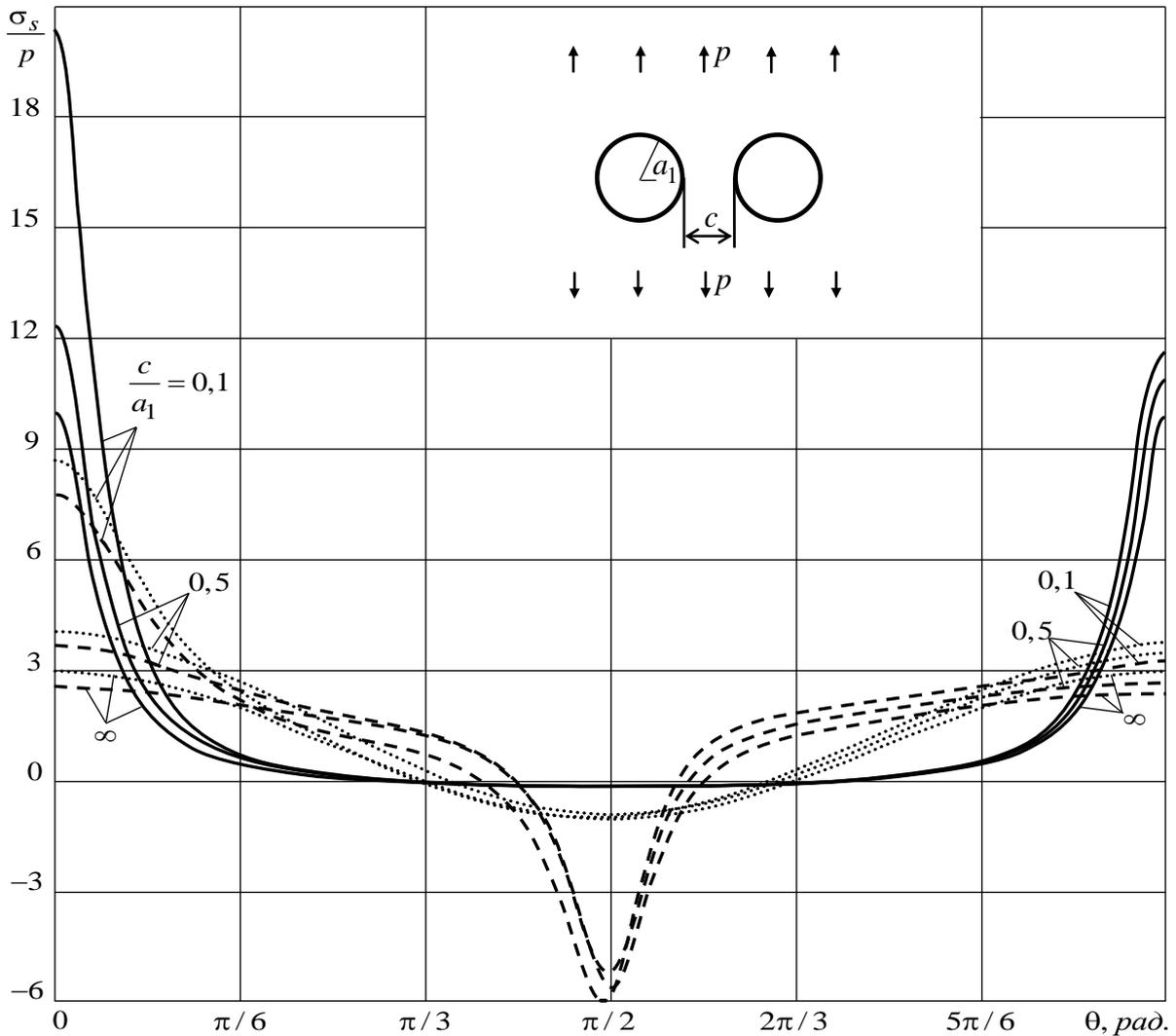


Рис. 4

$k_1^- = k_1^+$ и значительно меньше, чем в случае одной трещины; в случае параллельных трещин $k_2 \neq 0$, причем $k_2^- = -k_2^+$; если расстояние между параллельными трещинами больше длины трещин ($c/l > 2$), то влияние одной трещины на КИН для концов другой трещины незначительно и им можно пренебречь; в последнем случае и КИН k_2 пренебрежимо мало; на значения КИН k_2 велико влияние степени анизотропии материала, причем, если трещина направлена вдоль мягких волокон (материал М2), то k_2 гораздо больше, чем в случае направления трещины вдоль жестких волокон (материал М22).

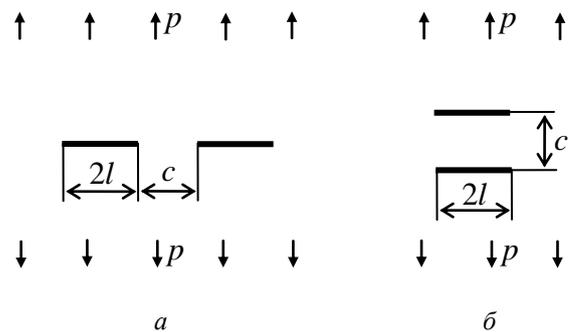


Рис. 5

Таблица 3

Значения КИН для пластинки с двумя одинаковыми коллинеарными или параллельными трещинами в зависимости от c/l

Геометрия трещин	Материал	КИН	c/l				
			∞	2	1	0,5	0,1
Коллинеарные трещины (рис. 5,а)	Любой	k_1^-	1,0	1,028	1,0517	1,0811	1,1510
		k_1^+	1,0	1,048	1,1125	1,2289	1,7950
Параллельные трещины (рис. 5,б)	М1	k_1^\pm	1,0	0,843	0,7734	0,7312	0,6881
		k_2^-	0,0	0,061	0,1166	0,1543	0,1968
	М2	k_1^\pm	1,0	0,877	0,8094	0,7630	0,7102
		k_2^-	0,0	0,048	0,1088	0,1752	0,2973
	М22	k_1^\pm	1,0	0,747	0,7229	0,7083	0,6940
		k_2^-	0,0	0,037	0,0467	0,0540	0,0630

В табл. 4 для пластинки с круговым отверстием радиуса a_1 и внутренней трещиной полудлины $l = a_1$ (рис. 6, а) в зависимости от отношения c/l , где c – длина перемычки между контуром отверстия и трещиной, и центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox , с точностью до интенсивности приложенной

Таблица 4

Значения напряжений σ_s / p около контура отверстия в пластинке с круговым отверстием и внутренней трещиной в зависимости от c/l

Материал	θ , рад.	c/l					
		∞	2	1	0,5	0,1	0,01
М1	0	3,000	3,068	3,134	3,220	3,427	13,27
	$\pi/36$	2,970	3,042	3,129	3,331	7,674	12,13
	$\pi/12$	2,732	2,833	3,034	3,633	5,580	3,42
	$\pi/6$	2,000	2,144	2,403	2,774	2,337	1,33
	$\pi/3$	0,000	0,091	0,108	-0,004	-0,493	-0,78
	$\pi/2$	-1,000	-0,977	-1,004	-1,059	-1,161	-1,22
	$2\pi/3$	0,000	0,028	0,046	0,076	0,173	0,22
	π	3,000	3,068	3,134	3,220	3,427	3,59
М22	0	9,975	10,383	10,908	11,823	15,875	30,34
	$\pi/36$	6,531	6,807	7,180	7,894	12,971	29,17
	$\pi/12$	1,671	1,761	1,904	2,203	3,331	3,23
	$\pi/6$	0,391	0,428	0,481	0,553	0,592	0,34
	$\pi/3$	-0,056	-0,043	-0,038	-0,044	-0,088	-0,14
	$\pi/2$	-0,178	-0,174	-0,176	-0,181	-0,196	-0,20
	$2\pi/3$	-0,056	-0,051	-0,050	-0,047	-0,039	-0,02
	π	9,975	10,236	10,464	10,753	11,473	12,26

нагрузки p приведены значения нормальных напряжений σ_s в точках контура отверстия на площадках, перпендикулярных к нему, а в табл. 5 даны значения КИН k_1 для концов трещины. Из этих таблиц видно, что при сближении трещины с отверстием резко возрастают напряжения около отверстия в зоне между отверстием и трещиной и незначительно они изменяются в зоне около отверстия противоположной от трещины. Значительно увеличивается и КИН k_1^- в случае сильно анизотропного материала пластинки при сравнительно малом увеличении k_1^+ .

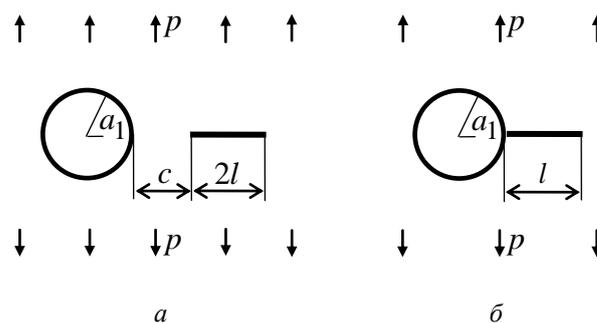


Рис. 6

Таблица 5
Значения КИН для концов трещины в пластинке с круговым отверстием и внутренней трещиной в зависимости от c/l

Материал	КИН	c/l					
		∞	2	1	0,5	0,1	0,01
M1	k_1^-	1,0	1,058	1,157	1,355	2,177	3,951
	k_1^+	1,0	1,032	1,065	1,112	1,230	1,306
M2	k_1^-	1,0	1,078	1,186	1,365	2,064	3,638
	k_1^+	1,0	1,044	1,085	1,136	1,244	1,281
M22	k_1^-	1,0	1,050	1,120	1,253	1,933	4,431
	k_1^+	1,0	1,029	1,054	1,086	1,168	1,262

В табл. 6 для пластинки с круговым отверстием радиуса a_1 и краевой трещиной длины l (рис. 6, б) в зависимости от отношения l/a_1 и центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox , с точностью до интенсивности приложенной нагрузки p приведены значения нормальных напряжений σ_s в точках контура отверстия на площадках, перпендикулярных к нему и КИН для конца трещины. Из данных табл. 6 видно, что при увеличении длины краевой трещины значения напряжений около отверстия резко уменьшаются в зоне около точки выхода трещины на контур и увеличиваются в зоне, противоположной точке выхода, вблизи соответствующей параметру $\theta = \pi$ точке.

В табл. 7 для пластинки с двумя круговыми отверстиями радиуса a_1 и трещиной (разрезом) длины l (рис. 7) в зависимости от отношения l/a_1 и центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox , с точностью до интенсивности приложенной нагрузки p приведены значения нормальных напряжений σ_s в точках контура левого отверстия на площадках, перпендикулярных к нему и напряжений σ_x/p в точке А в центре разреза.

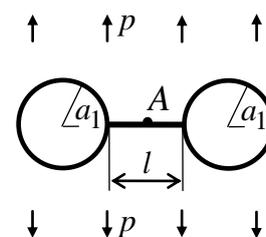


Рис. 7

Таблица 6

Значения напряжений σ_s / p около контура отверстия в пластинке с круговым отверстием и краевой трещиной в зависимости от l / a_1

Материал	θ , рад.	l / a_1				
		0,01	0,1	0,5	1	2
М1	$\pi/36$	3,064	0,515	-0,098	-0,016	0,010
	$\pi/12$	2,742	2,019	-0,112	-0,182	-0,126
	$\pi/6$	2,002	1,811	0,313	-0,334	-0,559
	$\pi/3$	0,000	-0,031	-0,436	-0,902	-1,372
	$\pi/2$	-1,000	-1,001	-1,046	-1,138	-1,280
	$2\pi/3$	0,000	0,009	0,103	0,215	0,394
	π	3,000	3,014	3,181	3,417	3,843
М22	$\pi/36$	5,143	0,010	-0,120	-0,064	-0,034
	$\pi/12$	1,613	0,672	-0,104	-0,174	-0,180
	$\pi/6$	0,387	0,259	-0,044	-0,153	-0,206
	$\pi/3$	-0,056	-0,069	-0,133	-0,185	-0,236
	$\pi/2$	-0,178	-0,179	-0,190	-0,204	-0,222
	$2\pi/3$	-0,056	-0,052	-0,039	-0,026	-0,004
	π	9,980	10,146	10,989	11,974	13,718

Таблица 7

Значения σ_s / p около контура левого отверстия в пластинке с двумя круговыми отверстиями и разрезом между ними в зависимости от l / a_1

Материал	θ , рад.	l / a_1					
		0,5	1	2	5	10	50
М1	$\pi/36$	0,005	0,009	0,013	0,019	0,019	0,022
	$\pi/12$	0,037	0,023	-0,043	-0,078	-0,086	-0,137
	$\pi/6$	-0,025	-0,159	-0,389	-0,590	-0,650	-0,806
	$\pi/3$	-0,960	-1,111	-1,354	-1,694	-1,822	-1,816
	$\pi/2$	-1,121	-1,150	-1,204	-1,272	-1,186	-0,086
	$2\pi/3$	0,539	0,617	0,758	1,125	1,666	4,624
	$5\pi/6$	2,928	3,078	3,358	4,081	5,050	9,773
	π	4,053	4,228	4,558	5,415	6,555	11,998
	В т. А	0,015	0,022	-0,208	-0,709	-0,915	-1,001
М22	$\pi/36$	-0,010	-0,012	-0,015	-0,008	-0,010	-0,026
	$\pi/12$	-0,040	-0,090	-0,141	-0,173	-0,185	-0,230
	$\pi/6$	-0,078	-0,127	-0,181	-0,226	-0,241	-0,273
	$\pi/3$	-0,182	-0,203	-0,235	-0,272	-0,283	-0,262
	$\pi/2$	-0,195	-0,200	-0,208	-0,214	-0,195	-0,022
	$2\pi/3$	0,018	0,028	0,046	0,096	0,174	0,601
	$5\pi/6$	0,647	0,688	0,763	0,957	1,221	2,528
	π	14,516	15,259	16,643	20,211	25,001	48,210
	В т. А	-0,008	-0,030	-0,078	-0,144	-0,168	-0,178

Как видно из табл. 7, начиная с l , больших диаметра отверстия ($l/a_1 > 2$), с увеличением длины разреза значения напряжений около отверстия в зоне, противоположной точке выхода разреза на контур, резко возрастают. В остальных точках значения напряжений изменяются незначительно.

Таким образом, с использованием комплексных потенциалов плоской задачи теории упругости анизотропного тела решена задача для многосвязной анизотропной пластинки с конечным числом отверстий при произвольном их количестве, месторасположении и конфигурации. Описаны результаты численных исследований для бесконечной пластинки с двумя отверстиями или трещинами, с отверстием и трещиной, в том числе краевой, с двумя отверстиями и прямолинейным разрезом между ними. Изучено влияние геометрических характеристик отверстий и свойств материала пластинки на значения возникающих в ней напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела / С.Г. Лехницкий. – М.: Наука, 1977. – 416 с.
2. Космодамианский А.С. Напряженное состояние анизотропных сред с отверстиями или полостями / А.С. Космодамианский. – К., Донецк: Вища шк., 1976. – 200 с.
3. Калоеров С.А. Двумерное напряженное состояние многосвязного анизотропного тела с полостями и трещинами / С.А. Калоеров, Е.С. Горянская // Теорет. и прикладная механика. – 1995. – Вып. 25. – С. 45–56.
4. Калоеров С.А. Термовязкоупругое состояние многосвязной анизотропной пластинки / С.А. Калоеров, О.А. Паршикова // Прикладная механика. – 2012. – № 3 (48). – С. 103–116.
5. Калоеров С.А. Концентрация напряжений в многосвязных изотропных пластинках / С.А. Калоеров, Е.В. Авдюшина, А.Б. Мироненко. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2013. – 440 с.
6. Воеводин В.В. Вычислительные основы линейной алгебры / В.В. Воеводин. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
7. Форсайт Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малкольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
8. Drmač Z. New fast and accurate Jacobi SVD algorithm. 1 / Z. Drmač, K. Veselič // SIAM J. Matrix Anal. Appl. – 2008. – Vol. 29, № 4. – P. 1322–1342.
9. Drmač Z. New fast and accurate Jacobi SVD algorithm. 2 / Z. Drmač, K. Veselič // SIAM J. Matrix Anal. Appl. – 2008. – Vol. 29, № 4. – P. 1343–1362.
10. Мусхелишвили Н.И. Некоторые основные задачи математической теории упругости / Н.И. Мусхелишвили. – М.: Наука, 1966. – 708 с.
11. Калоеров С.А. Определение коэффициентов интенсивности напряжений, индукции и напряженности для многосвязных электроупругих сред / С.А. Калоеров // Прикладная механика. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 56–62.
12. Савин Г.Н. Распределение напряжений около отверстий / Г.Н. Савин. – К.: Наук. думка, 1968. – 888 с.
13. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др. Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

Поступила в редакцию 02.12.2021 г

STRESS CONCENTRATION IN A MULTIPLY CONNECTED ANISOTROPIC PLATE

S.A. Kaloerov, A.B. Mironenko, E.S. Glushankov

A solution to the problem of elasticity theory for an anisotropic plate with holes and cracks is given, which uses complex potentials, conformal mappings, representations of holomorphic functions by Laurent series and Faber polynomials, and satisfaction of the boundary conditions on the contours by the generalized least squares method. The results of numerical studies are described for a plate with two holes or cracks, with a hole and a crack, including a boundary one, with two holes and a crack between them, including those leading to the contours of the holes. The influence of the physical and mechanical properties of the plate's material, the number

and relative positions of holes and cracks on the values and distribution of stresses, on the values of the SIFs was investigated.

Keywords: anisotropic plate with holes and cracks; complex potentials; generalized least squares method, stress concentration, SIFs.

Калоеров Стефан Алексеевич

доктор физико-математических наук, профессор;
профессор кафедры теории упругости и вычислительной математики имени академика
А.С. Космодамианского
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: kaloerov@mail.ru

Kaloerov Stefan Alekseevich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor,
Donetsk National University, Donetsk, DPR

Мироненко Андрей Борисович

кандидат физико-математических наук;
доцент кафедры теории упругости и вычислительной математики имени академика
А.С. Космодамианского
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: a.mironenko@donnu.ru

Mironenko Andrey Borisovich

Candidate of Physico-Mathematical Sciences,
Donetsk National University, Donetsk, DPR

Глушанков Евгений Сергеевич

кандидат физико-математических наук;
доцент кафедры теории упругости и вычислительной математики имени академика
А.С. Космодамианского
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: evgenij.glushankov@gmail.com

Glushankov Eugene Sergeevich

Candidate of Physico-Mathematical Sciences,
Donetsk National University, Donetsk, DPR

Ф И З И К А

УДК 532.782

АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ ПО ТЕРМОГРАММАМ ПЛАВКОСТИ

© 2021. Е.А. Покинтелица

Описаны три этапа последовательного затвердевания переохлажденного расплава – зародышеобразования за инкубационный период, коагуляции зародышей и этап последующей изотермической докристаллизации. Введено понятие энтальпии зародышеобразования ΔH_{nucl} . Установлена зависимость ΔH_{nucl} от степени переохлаждения ΔT^- . Для целого ряда простых веществ и химических соединений проведены расчеты величины ΔH_{nucl} и степени кристалличности после коагуляции зародышей. Проанализирована кинетика процессов, происходящих на каждом этапе затвердевания метастабильного расплава.

Ключевые слова: энергия Гиббса; термограммы; расплав; кристаллизация; переохлаждение; энтальпия зародышеобразования; инкубационный период; зародыши; кластеры; коагуляция.

Введение. В основе термодинамических представлений о кристаллизации расплавов лежит анализ зависимости изобарно-изотермического потенциала G от температуры, давления, концентрации и др. [1–2]. На рис. 1 показана зависимость энергии Гиббса для кристалла G_S и расплава G_L от температуры T . Видно, что в случае кристаллизации из переохлажденного расплава изменение энергии Гиббса ΔG есть функция переохлаждения ΔT^- от температуры плавления T_L до начала кристаллизации T_{min} : $\Delta T^- = T_L - T_{min}$. А энергия Гиббса будет меняться по пути $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow f$.

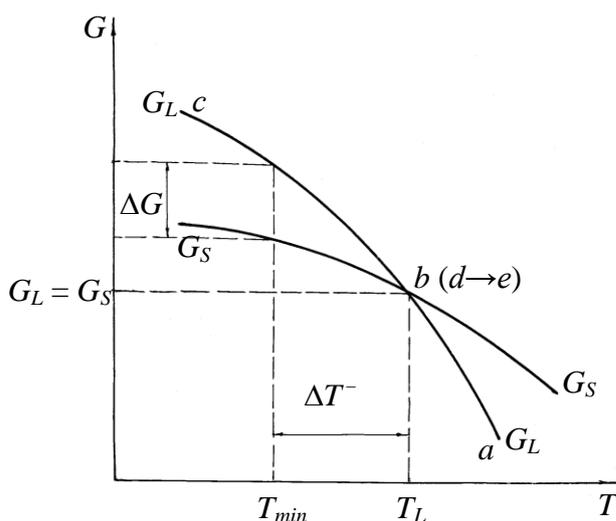


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса G от температуры T для твердой (G_S) и жидкой (G_L) фаз. Показаны пути равновесной abe и неравновесной кристаллизации $abcdbe$.

Для изучения величины переохлаждения и кинетики кристаллизации расплавов наиболее распространенными являются термические методы. На рис. 2 в качестве примера приведена схематическая термограмма I в координатах температура T – время τ , характеризующая плавление и кристаллизацию с переохлаждением [3–5]. Это экспериментальное переохлаждение перекликается с теоретическим при анализе энергии Гиббса (рис. 1). Экспериментальная кривая охлаждения $abcdef$ с учетом фазового превращения дает достаточную информацию о кинетических параметрах затвердевания: скорости массовой кристаллизации dm/dt , инкубационном периоде τ_1

зародышеобразования, времени коагуляции зародышей τ_2 , времени изотермической докристаллизации τ_3 , степени переохлаждения ΔT^- , времени затвердевания τ_S : $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. При охлаждении расплава из точки a до точки c (в особенности, от точки b до точки c) на термограмме какие-либо экзотермические эффекты не фиксируются. Принято считать, что в точке c при температуре T_{min} начинается затвердевание расплава через определенный инкубационный период времени τ_1 . Далее температура быстро поднимается от температуры T_{min} до температуры плавления T_L за время τ_2 . Быстрый подъем температуры от точки c до точки d свидетельствует о некоторой реакции, происходящей в переохлажденном расплаве, в результате которой расплав массой m_0 прогревается от T_{min} до T_L . Затем в течение времени τ_3 прочерчивается горизонтальное плато, характеризующее изотермический характер затвердевания по линии de . Эти точки совпадают с точкой b , характеризующей температуру плавления как на рис. 2, так и на рис. 1.

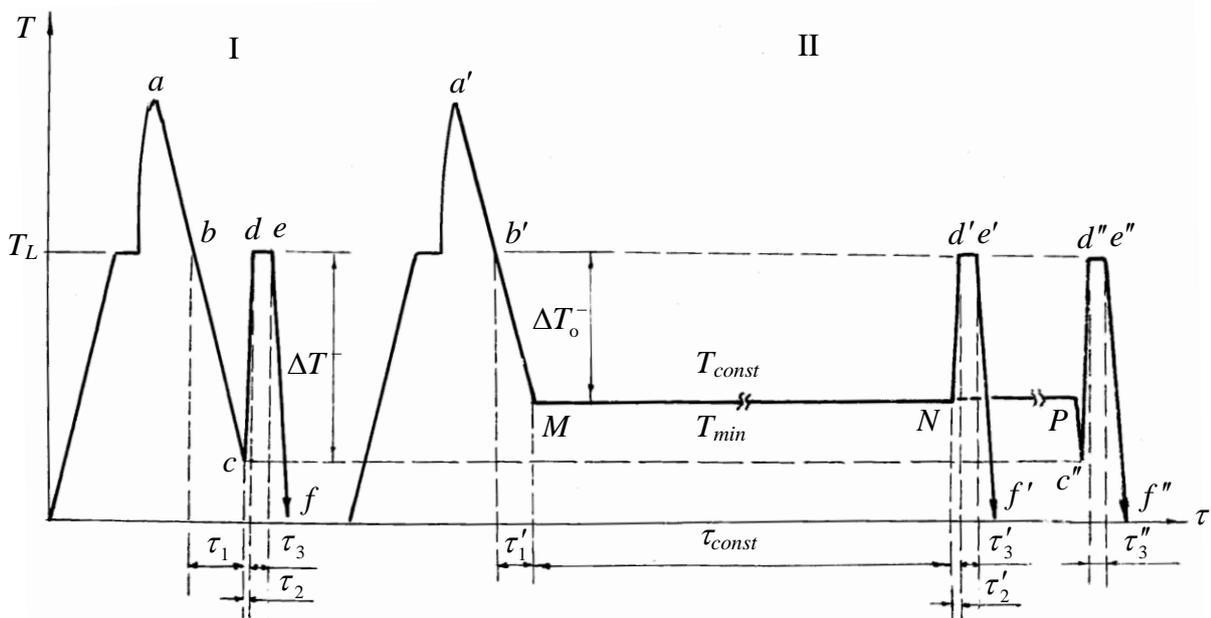


Рис. 2. Схематические термограммы нагрева и охлаждения без термообработки (I) и с изотермической выдержкой переохлаждённого расплава (II).

Данная работа посвящена анализу физико-химических явлений, происходящих на каждом из перечисленных этапов по термограммам плавкости, поскольку в литературе такому анализу уделяется недостаточно внимания. Анализ различных этапов кристаллизации переохлажденных расплавов представляет большой интерес, как для прикладных направлений материаловедения и химической технологии, так и для фундаментальных исследований поведения веществ в конденсированном состоянии.

Теоретическая часть. Рассмотрим с термодинамической точки зрения процесс кристаллизации переохлажденного расплава. Движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса $\Delta G_{LS} = G_L - G_S$ между жидкой (L) и твердой (S) фазами [1]. Энергии G_L и G_S связаны с энтропией S и энтальпией H соответствующих фаз ($G_L = H_L - TS_L$, $G_S = H_S - TS_S$). Из выражений G_L и G_S следует

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Если принять изменение энтропии при плавлении как $\Delta S = \Delta H / T_L$, то получается зависимость ΔG от переохлаждения ΔT^- в виде

$$\Delta G = \Delta H \Delta T^- / T_L. \quad (1)$$

В расчете на единицу объема ($\Delta G / V = \Delta q_V$) удельную энергию фазового превращения Δq_V можно представить в виде

$$\Delta q_V = \rho \Delta H \Delta T^- / T_L, \quad (2)$$

где ρ – плотность среды, $[\Delta q_V] = \text{Дж/м}^3$, $[\Delta H] = \text{Дж/кг}$.

Выражение (1) применимо лишь в случае наличия переохлаждения ΔT^- , т.е. только к этапу зародышеобразования. Оно уже не может «работать» на участке плато de , где происходит изотермическая докристаллизация при температуре T_L ($\Delta T^- = 0$).

Проанализируем различные этапы затвердевания переохлажденного расплава за промежутки времени τ_1 , τ_2 , τ_3 . Согласно кластерно-коагуляционной модели [5] при охлаждении ниже температуры плавления в переохлажденном расплаве формируются кристаллоподобные кластеры и зародыши. За время τ_1 во всем объеме V_0 расплава идет накопление этих частиц. При охлаждении жидкости ниже T_L внутренняя энергия системы за счет теплоотвода уменьшается, подвижность молекул снижается, вязкость и плотность расплава увеличивается. В то же самое время усиливается роль межмолекулярных связей, за счет которых могут формироваться разнообразные надмолекулярные частицы близкие по строению к структуре кристаллов.

При образовании зародышей или кластеров должна выделяться определенная энергия в виде теплоты Q_1 за инкубационный период времени τ_1 . Тот факт, что на участке bc (рис. 2) не фиксируются какие-либо признаки экзо-эффектов, не есть доказательство того, что за время τ_1 в расплаве ничего не происходит. Имеется немало работ [4–6], свидетельствующих о том, что в переохлажденном расплаве флуктуационно возникают единичные зародыши кристаллов. Однако теплота, выделяемая при этом, настолько мала, что практически не может быть зарегистрирована измерительной аппаратурой.

Примером, характеризующим явление медленного кластеро- и зародышеобразования в переохлажденном расплаве, могут служить опыты по изучению влияния длительной изотермической выдержки переохлажденного расплава на начало самопроизвольной кристаллизации. Подобные исследования лежат в основе статистического термического анализа (СТА) для изучения кинетики образования кристаллов из жидкой фазы [7–10]. Аналогичные исследования проводились и нами на различных веществах [5, 11–13], среди которых в основном металлы, кристаллогидраты и низкомолекулярные органические соединения. На рис. 2 (термограмма II) показана схематическая термограмма, характеризующая подобный вид термообработки переохлажденного расплава при некоторой T_{const} . Для сравнения и пояснения некоторых деталей она приведена рядом с термограммой I, записываемой без учёта подобной термообработки. На термограмме II весь ход записи температуры с учётом термообработки по пути $a' \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow d' \rightarrow e' \rightarrow f'$ состоит из нескольких этапов: охлаждения ($a' \rightarrow M$), изотермической выдержки переохлажденного расплава на величину ΔT_0^- ($\Delta T_0^- < \Delta T^-$) по линии MN за время τ_{const} , подъёма температуры от T_{const} до T_L по линии Nd' за время τ_2' , и наконец, запись плато $d'e'$ при температуре плавления T_L , которое отражает тепловыделение при изотермической докристаллизации за время τ_3' .

После выдержки расплава при температуре T_{const} в течение времени τ_{const} в точке N наблюдается самопроизвольный скачок температуры от точки N до точки d' , обусловленный выделением достаточного количества теплоты кристаллизации за время τ'_2 , способной прогреть весь образец на величину ΔT_0^- от T_{const} до T_L . Если же долговременная выдержка расплава при T_{const} не приводит к самопроизвольной кристаллизации, то в этом случае ее можно стимулировать путем охлаждения расплава от точки P (термограмма III) до точки c'' , соответствующей температуре T_{min} (или переохлаждению ΔT^- на термограмме I). В точке c'' как и в точке c наступает самопроизвольная кристаллизация, при которой температура поднимается на величину ΔT^- до точки d'' (по линии $c'' d''$) за время τ''_2 с дальнейшей докристаллизацией по линии плато $d'' e''$ за время τ''_3 .

Подобные явления вписываются в рамки кластерно-коагуляционной модели кристаллизации, согласно которой как за период времени τ'_1 , так и за время выдержки τ_{const} в переохлажденном расплаве могут постепенно образовываться кристаллоподобные кластеры и зародыши кристаллов. Когда концентрация этих частиц в определенной части расплава доходит до некоторого критического значения в точке N , они начинают коагулировать, образуя за время τ'_2 начальную твердую фазу, которая затем растёт за время τ'_3 , охватывая весь объём образца.

Рассмотрим тепловые эффекты за промежутки времени τ_1, τ_2, τ_3 . Теплота Q_1 за инкубационный период (либо с учетом времени выдержки) может выделяться при образовании N_{nucl} зародышей. Поскольку при возникновении каждого зародыша критического размера l_k совершается работа A_k , то очевидно

$$Q_1 = A_k \cdot N_{nucl}. \quad (3)$$

При образовании, например, критического зародыша кубической формы с длиной ребра l_k его размер и работа A_k определяются по формулам [1]:

$$l_k = 4\sigma / \Delta q_V; \quad A_k = -\Delta q_V \cdot l_k^3 + 6\sigma l^2 = 32\sigma^3 / \Delta q_V^2, \quad (4)$$

где σ – межфазная поверхностная энергия.

Число «критических» зародышей N_k можно определить отношением объема тела V_0 к объему V_{nucl} одного зародыша в случае, если все зародыши полностью заполняют объем тела, т.е. суммарный объем всех зародышей равен объему тела $N_k = V_0 / V_{nucl} = V / l_k^3 = \Delta q_V^3 V_0 / 64\sigma^3$ (принимая, что все зародыши имеют одинаковый размер). Следовательно, с учетом формул (2) и (3), получаем $Q_1 = A_k N_k = \Delta q_V V / 2$. Окончательно

$$Q_1 = m_0 \cdot \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L. \quad (5)$$

Можно сделать вывод о том, что движущая сила кристаллизации (1) проявляется в виде выделяющейся теплоты Q_1 ($Q_1 = \Delta G_1$) и применима лишь к участку bc (рис. 1), т.е. к этапу зародышеобразования за время τ_1 , связанному с переохлаждением.

Введем понятие энтальпии зародышеобразования ΔH_{nucl} и свяжем ее с теплотой Q_1

$$Q_1 = m_0 \cdot \Delta H_{nucl}. \quad (6)$$

Сравнивая выражения (5) и (6), получим связь между ΔH_{nucl} и энтальпией плавления ΔH_{LS}

$$\Delta H_{nucl} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L. \quad (7)$$

Из формулы (7) можно сделать вывод о том, что энтальпия зародышеобразования ΔH_{nucl} есть функция от переохлаждения. При температуре плавления $\Delta T^- = 0$ и $\Delta H_{nucl} = 0$, т.е. нет процесса зародышеобразования. Зависимость ΔH_{nucl} от температуры T (или от переохлаждения) показана на рис. 3. Аналогичную зависимость имеет и энергетический коэффициент зародышеобразования

$$K = \Delta H_{nucl} / \Delta H_{LS} = \Delta T^- / 2T_L. \quad (8)$$

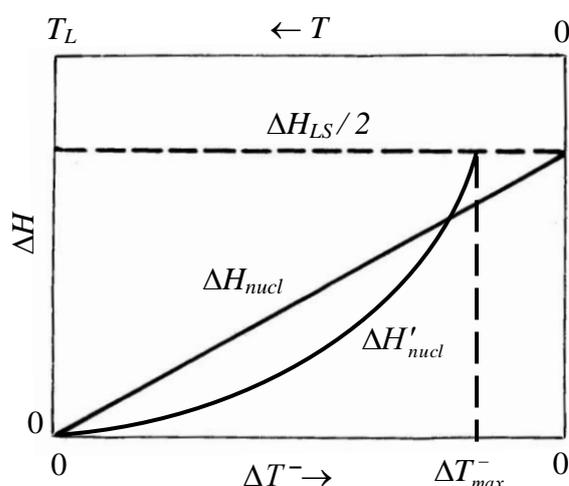


Рис. 3. Зависимость энтальпий зародышеобразования ΔH_{nucl} , $\Delta H'_{nucl}$ от переохлаждения ΔT^- , ΔH_{LS} – энтальпия плавления.

В приведенной таблице для целого ряда простых веществ и химических соединений приведены расчетные значения ΔH_{nucl} и K при одинаковых для всех веществ переохлаждениях $\Delta T^- = 20$ К. Из таблицы видно, что ΔH_{nucl} составляет незначительную долю от энтальпии плавления ΔH_{LS} и лишь при температуре 0 К $\Delta H_{nucl} = \Delta H_{LS} / 2$.

Уравнения (5) – (8) выведены из условия, что суммарный объем всех зародышей равен объему всего тела. Т.е. за время τ_1 , либо за время τ'_1 и τ_{const} весь переохлажденный расплав оказывается полностью состоящим из кристаллоподобных зародышей. Таким

Таблица
 Параметры зародышеобразования ΔH_{nucl} , $\Delta H'_{nucl}$, K , η и справочные характеристики [14–15] некоторых веществ

Вещество	T_L , К	ΔH_{LS} , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	c_p , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	при $\Delta T^- = 20$ К			
				ΔH_{nucl} , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	K , %	η , %	$\Delta H'_{nucl}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$
Олово	505.1	59.6	0.26	2.38	4.0	8.0	0.10
Висмут	544.6	54.7	0.15	1.97	3.6	6.1	0.11
Сурьма	903.9	162.4	0.25	3.57	2.2	3.0	0.11
Вода	273.0	335.0	2.10	24.12	7.2	12.5	3.08
Бензол	278.6	127.6	1.64	9.18	7.2	25.7	2.35
Нафталин	353.5	146.9	1.70	8.22	5.6	23.1	1.92
Дифенил	343.5	120.8	1.35	7.00	5.8	22.4	1.57
о-Терфенил	330.0	74.7	1.80	2.26	3.0	48.2	1.09
$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	331.0	274.4	2.8	16.46	6.0	20.4	3.38
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	321.0	204.8	1.45	12.70	6.2	14.2	1.81
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	305.4	191.4	1.04	12.44	6.5	10.9	1.36
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	306.0	210.4	1.66	13.68	6.5	15.8	2.17

образом фактически игнорируются процессы, происходящие за время τ_2 и τ_3 . Получается, что процесс массовой кристаллизации ограничивается зародышеобразованием. По рис. 1 это означает, что весь расплав закристаллизовывается в точке c . Такой вид кристаллизации действительно имеет место при больших скоростях охлаждения и при незначительных массах вещества.

С учетом второго и третьего этапов характер массовой кристаллизации меняется. Если кристаллизация заканчивается в точке d (рис. 2, термограмма I), то необходимо учитывать и процесс, происходящий за время τ_2 . Если кристаллизация заканчивается в точке e , то приплюсовывается процесс, происходящий за время τ_3 .

Проанализируем второй этап кристаллизации, связанный с быстрым подъемом температуры от T_{min} до T_L за время τ_2 из области переохлаждения. За инкубационный период τ_1 в переохлажденном расплаве накапливается достаточно большое количество зародышей и кластеров. В реальном метастабильном расплаве распределение этих частиц неоднородно. В наиболее «благоприятной» области образца объемом V_x (массой m_x) концентрация кластеров-зародышей достигает критического значения η_k

$$\eta_k = V_x / V = m_x / m_0. \quad (9)$$

Близость этих надмолекулярных структур способствует их коагуляции за время τ_2 с образованием первичной твердой массы m_x . При этом выделяется теплота $Q_2 = m_x \Delta H_{LS}$, которая затрачивается на прогрев всего образца $c_p m_0 \Delta T^-$ от температуры T_{min} до T_L . Скорость подъема температуры от точки c до точки d за время τ_2 значительно превышает скорость теплоотвода. Это позволяет пренебречь теплопотерями в окружающую среду и приравнять $m_x \Delta H_{LS} \approx c_p m_0 \Delta T^-$, откуда можно рассчитать долю η_k первоначально закристаллизованной части образца

$$\eta_k = m_x / m_0 = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}, \quad (10)$$

где c_p – удельная теплоемкость вещества.

В таблице при переохлаждениях $\Delta T^- = 20$ К приведены значения η_k для тех же веществ, для которых рассчитывались величины ΔH_{nucl} .

Вернемся к уравнениям (5) – (7) в предположении, что объем зародышей, накопившихся за время τ_1 , составляет $V_x = \eta \cdot V_0$, т.е. $V_x < V_0$. Тогда число зародышей в объеме V_x будет равно

$$N'_k = V_x / V_{nucl} = \eta \cdot V_0 / V_{nucl}, \quad (11)$$

а с учетом формул (2), (3), (4) и (10), получим выражение для теплоты Q'_1 , выделяющейся за время τ_1

$$Q'_1 = m_0 c_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L. \quad (12)$$

Если записать формулу (6) в виде $Q'_1 = \Delta H'_{nucl} \cdot m_0$, то получаем из (12) зависимость $\Delta H'_{nucl}$ от переохлаждения в виде

$$\Delta H'_{nucl} = c_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L. \quad (13)$$

Видно, что при $c_p \approx const$ зависимость $\Delta H'_{nucl}$ от ΔT^- имеет вид параболы (рис. 3), пересекающую прямую $\Delta H_{LS}/2$ в точке M , т.е. при некотором максимальном переохлаждении ΔT^-_{max} . Значения $\Delta H'_{nucl}$ для разных веществ при $\Delta T^- = 20$ К приведены в таблице.

Объединяя все виды тепловыделения при неравновесной кристаллизации за промежутки времени τ_1, τ_2, τ_3 , можно записать

$$\Delta H_{LS} = \Delta H_{nucl} + \Delta H_{coag} + \Delta H_{cont}, \quad (14)$$

где $\Delta H_{nucl} = c_p(\Delta T^-)^2 / 2T_L$ – энтальпия зародышеобразования, $\Delta H_{coag} = c_p \Delta T^- / \eta$ – энтальпия коагуляции зародышей-кластеров, $\Delta H_{cont} = (1-\eta)\Delta H_{SL}$ – энтальпия изотермической докристаллизации оставшейся части $(1-\eta)$ расплава.

Очевидно, что при $\Delta T^- = 0, \eta = 0, \Delta H_{LS} = \Delta H_{SL}$, т.е. энтальпия плавления ΔH_{LS} равна энтальпии кристаллизации ΔH_{SL} только при равновесном затвердевании.

Обратимся теперь к кинетическим параметрам кристаллизации. При квазиравновесной кристаллизации на линии плато степень нарастания твёрдой фазы подчиняется уравнению [16]:

$$\eta = 1 - \exp(-Z't^n). \quad (15)$$

где Z' – константа кристаллизации, n – показатель Аврами.

В случае неравновесной кристаллизации данное уравнение применимо лишь для участка плато de (рис. 2, термограмма I), когда затвердевание происходит при постоянной температуре за время τ_3 . Вид этого уравнения в данном случае зависит от учёта процессов, происходящих за время τ_1 и τ_2 .

Рассмотрим кинетику образования зародышей за инкубационный период τ_1 . В реальном случае из-за невозможности создания идеальных условий по всему объёму тела этот процесс носит случайный характер. Распределение зародышей по всему объёму неоднородно. Одни зародыши появляются раньше, другие позже. Каждый i -ый зародыш имеет свой инкубационный период времени τ_i . Здесь мы можем применить модель зародышеобразования Геллера-Закса [17] при условии независимого формирования каждого зародыша, т.е. без учёта их столкновения. Согласно этой модели кинетику нарастания массы зародышей за время τ_1 можно описать уравнением

$$m(t) = \int_0^{\tau_1} I(\tau_i) m_i(t - \tau_i) dt \quad (16)$$

или в относительных единицах

$$\eta_1 = 8 \int_0^{\tau_1} I(\tau_i) u_i^3 (t - \tau_i)^3 dt, \quad (17)$$

где $\eta_1 = m(t)/m_0$, m_0 – масса образца, $u_i = f(t - \tau_i)$ – скорость роста i -го зародыша. Полагаем, что он имеет кубическую форму с длиной ребра l_i . Тогда $u_i = l_i / 2 \tau_i$.

При коагуляции зародышей за время τ_2 их число в объёме V_k стремительно уменьшается, образуя начальный твёрдый конгломерат. Процесс объединения

зародышей (на участке cd) за время от τ_1 , до $\tau_1 + \tau_2$ можно описать уравнением [18]:

$$n_k = n_{k0} \exp(-k(t - \tau_1)), \quad (18)$$

где $n_{k0} = N_k / V_k$ – концентрация зародышей в объёме V_k на начало коагуляции, N_k – число зародышей перед их коагуляцией, n_k – критическая концентрация зародышей через время $t - \tau_1$ от начала коагуляции. Константу коагуляции k можно найти из термограммы (рис. 2, термограмма I) на основании уравнений (10) и (18), считая $\eta_k = n_k / n_{k0}$:

$$k = \frac{\ln(c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS})}{\tau_2}. \quad (19)$$

Таким образом, динамику изменения степени кристалличности η_2 за интервал времени τ_2 можно представить в виде:

$$\eta_2 = \eta_k \{1 - \exp[-k(t - \tau_2)] \Theta(t - \tau_2)\},$$

$$\Theta(t - \tau_2) = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_2, \\ 1, & t > \tau_2. \end{cases} \quad (20)$$

Наличие Θ -функции Хэвисайда обусловлено быстрым наращиванием твердой фазы в расплаве за время τ_2 .

Дальнейшее затвердевание за время τ_3 происходит гораздо медленнее и может быть описано уравнением (15), преобразованным для участка de (рис. 2, термограмма I) к виду:

$$\eta_3 = (1 - \eta_k) \exp[-Z^n (t - \tau_1 - \tau_2)^n] \quad (21)$$

при $t > \tau_1 + \tau_2$.

Учитывая, что $\eta = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3$, общая скорость изменения степени кристалличности будет иметь вид

$$\frac{d\eta}{dt} = J_1 + J_2 + J_3, \quad (22)$$

где $J_1 = d\eta_1 / dt$, $J_2 = d\eta_2 / dt$, $J_3 = d\eta_3 / dt$.

Выводы. Проанализированы различные этапы кристаллизации переохлажденного расплава на основании термограмм плавкости. Результаты трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели. Введены понятия энтальпий зародышеобразования ΔH_{nuct} , коагуляции зародышей ΔH_{coag} и изотермической докристаллизации ΔH_{cont} . Для каждого этапа предложены уравнения для расчетов степени зародышеобразования η_1 , образования кристаллической фазы η_2 при коагуляции зародышей и затвердевания оставшейся части расплава η_3 . Полученные новые уравнения пополняют банк данных в области фундаментальных исследований поведения веществ в конденсированном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chalmers B. Principles of Solidification / B. Chalmers. – New York. London. Sidney: John Wiley Sons Inc., 1968. – 288 p.

2. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
3. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкости / В.И. Данилов. – К.: АН УССР, 1956. – 520 с.
4. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б. И. Кидяров. – Новосибирск: СО АН СССР, 1979. – 132 с.
5. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред (Сборник избранных трудов) / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, – 2011. – 590 с.
6. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 298 с.
7. Кидяров Б.И. Кинетика начальной стадии кристаллизации полупроводников и пьезоэлектриков из растворов и расплавов: автореф. канд. дисс. / Б.И. Кидяров. – Новосибирск, 1973. – 16 с.
8. Буторин Г.Т. Изучение кинетики зародышеобразования в переохлажденных жидкостях: автореф. канд. дисс. / Г.Т. Буторин. – Свердловск, 1971. – 20 с.
9. Кидяров Б.И. Статистическое исследование кинетики зародышеобразования в расплавах. I. Скорость зарождения центров кристаллизации / Б.И. Кидяров, Ю.В. Болховитянов, Э.А. Демьянов // Журнал физической химии. – 1970. – Т. 44, № 3. – С. 668-672.
10. Kidyarov V.I. On the method of determination of the nucleation Kinetic parameters in supercooled liquids / V.I. Kidyarov, V.I. Kosyakov // Proceedings of the VIII International Conference on Nucleation. – М.: Gidrometeoizdat. – 1975. – P. 128-132.
11. Александров В.Д. Исследование влияния термической предыстории капель олова и свинца на их кристаллизацию методом циклического термического анализа / В.Д. Александров, А.А. Баранников // Химическая физика. – 1998. – Т. 17, № 10. – С. 140-147.
12. Постников В.А. Кинетика кристаллизации низкомолекулярных органических веществ: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / В.А. Постников. – Макеевка, 2005. – 221 с.
13. Александров В.Д. Построение диаграмм состояния резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон методами термического анализа / В.Д. Александров, Н.В. Щебетовская // Наукові праці Донецького нац. техн. ун-ту. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2011. – Вип. 16 (184). – С. 32-36.
14. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
15. Таблица физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат., 1976. – 1006 с.
16. Mao Ming Accurate determination of the Avrami exponent in phase transition / M. Ming, Z. Altunjan. // Matter. Sci and Eng. A – 1991. – Vol. 149, No 1. – P. 15-18.
17. Закс Г. Практическое материаловедение ч.1 и ч.2. / Г.Закс. – М.-Л.: ОНТИ-НКТП, 1936.
18. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

ANALYSIS OF DIFFERENT STAGES OF CRYSTALLIZATION OF SUPERCOOLED MELTS BY FUSION THERMOGRAMS

O.A. Pokyntelytsia

Three stages of successive solidification of a overcooled melt are described - nucleation during the incubation period, coagulation of nucleuses and the stage of subsequent isothermal recrystallization. The concept of enthalpy of nucleation is introduced ΔH_{nucl} . The dependence of ΔH_{nucl} on the degree of overcooling ΔT^- has been established. For a number of simple substances and chemical compounds, the ΔH_{nucl} value and the degree of crystallinity after the coagulation of the nuclei were calculated. The kinetics of the processes occurring at each stage of solidification of a metastable melt is analyzed.

Keywords: Gibbs energy; thermograms; melt; crystallization; overcooling; enthalpy of nucleation; incubation period; nucleus; clusters; coagulation.

Покинтелица Елена Анатольевна
кандидат технических наук, доцент
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры», г. Макеевка, ДНР.
E-mail: lnk0013@gmail.com

Pokyntelytsia Olena Anatoliyivna
candidate of technical sciences, associate professor,
SEI HPE «Donbass national academy of civil
engineering and architecture», Makeyevka, DPR.
E-mail: lnk0013@gmail.com

УДК 536.7+548.5

РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ

© 2021. *Н.В. Щebetовская*

Предложен альтернативный вариант расчёта критических размеров зародышей и работы их образования при кристаллизации из пересыщенных растворов. Отмечается существенное отличие предлагаемого метода от общепринятого. Оно заключается в том, что в «классическом» виде разность химических потенциалов между насыщенным и пересыщенным растворами принимается за движущую силу фазового превращения, тогда как эта разность является лишь составной частью общей движущей силы кристаллизации – изменения энергии Гиббса. С учётом этого обстоятельства при анализе энергии Гиббса получены альтернативные выражения для расчётов размеров зародышей и работ их образования. Показано, что в новой интерпретации критические размеры зародышей близки к параметрам кристаллических решёток, а работы их образования – к энергиям межмолекулярных связей в кристаллах.

Ключевые слова: кристаллизация; пересыщенный раствор; зародыш кристалла; энергия Гиббса; расчет размеров зародышей.

Введение. Росту органических кристаллов уделяется пристальное внимание, поскольку эти вещества в силу своих уникальных физико-химических свойств все чаще используются в современной электронной технике в виде полупроводников, люминофоров, сцинтилляторов и др. [1–5]. Особое место в этом фазовом превращении принадлежит начальной стадии появления кристаллов, а именно зародышеобразованию.

Термодинамические основы теории зародышеобразования были заложены в работах [6–9]. В них было обозначено, что процесс начальной стадии кристаллизации протекает по механизму флуктуационного возникновения мельчайших зародышей кристаллов и их дальнейшего роста. Теоретическое рассмотрение этой стадии кристаллизации сопряжено с необходимостью изучения неравновесных систем, что существенно усложняет решение данной задачи. Это приводит зачастую к формальному подходу к ключевому вопросу о механизме образования зародыша. Постановка этого вопроса представляется актуальной, т.к. формальное описание, принятое в термодинамике, приносит мало пользы при рассмотрении экспериментальных данных о наносистемах.

Предыстория вопроса. Расчет размеров зародышей l и работ A их образования при кристаллизации основан на анализе изменения энергии Гиббса ΔG между жидкой G_L и твердой G_S фазами [6–7]. При нормальных условиях кристаллизации (когда температура среды меньше температуры плавления) для образования зародыша конкурирующими являются объемная ΔG_V и поверхностная ΔG_F составляющие

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_F. \quad (1)$$

Для зародыша кубической формы с длиной ребра l на единицу объема зародыша

$$\Delta G = -\Delta q_V l^3 + 6\sigma l^2, \quad (2)$$

где σ – межфазная поверхностная энергия, Дж/м²; Δq_V – удельная энергия Гиббса на единицу объема, Дж/м³.

При адаптации уравнения (2) к процессу образования зародышей кристаллов из пересыщенных растворов [10–11] вместо Δq_V используют разность химических потенциалов $\Delta\mu$ насыщенного и пересыщенного растворов

$$\Delta\mu = RT \ln(C/C_0), \quad (3)$$

где $R \approx 8,31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $[\Delta\mu] =$ Дж/моль, C – концентрация пересыщенного раствора, C_0 – концентрация насыщенного раствора. Умножая (3) на ρ/M получим удельную энергию Гиббса на единицу объёма:

$$\Delta q_v = \Delta\mu \cdot \frac{\rho}{M} = (RT\rho/M) \ln(C/C_0), \quad (4)$$

где ρ – плотность кристалла, M – молярная масса.

Выразим $\ln(C/C_0)$ через относительное пересыщение $\xi = \Delta C/C_0$, где $\Delta C = C - C_0$ абсолютное пересыщение.

При малых пересыщениях в первом приближении

$$\ln\left(\frac{C_0 + \Delta C}{C_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta C}{C_0}\right) = \ln(1 + \xi) \approx \xi.$$

В этом случае
$$\Delta\mu \approx \frac{\rho RT}{M} \xi. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (2), получают [12–13]

$$\Delta G = -l^3 \frac{\rho RT}{M} \xi + 6l^2 \sigma. \quad (6)$$

Приравнявая производную $\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial l} \right|_{l=l_k}$ к нулю, выводят выражение для критического размера l_k зародыша в зависимости от ξ

$$l_k = \frac{4\sigma M}{\rho RT \xi}. \quad (7)$$

Подставляя же (7) в (6), записывают выражение для работы A_k образования такого зародыша

$$A_k = \frac{32\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 \xi^2}. \quad (8)$$

Рассмотрим зародыш кристалла нафталина, образующийся к примеру из раствора с бензолом, и рассчитаем для него величины l_k и A_k . Примем для нафталина $\sigma = 30,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $M = 128 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\rho = 1,17 \cdot 10^3$ кг/м³, $T = 353,5$ К (температура плавления) [14].

Используя приведенные физические параметры, проанализируем функции $l_k(\xi)$ и $A_k(\xi)$ по формулам (7) и (8).

Анализ выражений (7) и (8) свидетельствует, что с уменьшением пересыщения раствора величины l_k и A_k быстро увеличиваются, а вблизи насыщенного раствора $\xi \approx 0$ достигают бесконечно больших значений, чего на практике никогда не наблюдается.

Обратим также внимание на то (см. таблицу), что при понижении ξ от 0,02 до 0,01 критические размеры зародышей l_k сразу увеличиваются от 225 до 447 нм, а величина A_k возрастает от 18724 эВ до 74896 эВ. Эти примеры заставляют усомниться в корректности изложенного выше «классического» подхода к выводу выражений для l_k (7) и A_k (8).

Таблица

ξ	0,0	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50
l_k , нм	∞	447,00	225,00	89,52	45,97	21,77	9,68
l'_k , нм	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,73	0,75
A_k , эВ	∞	74896,43	18724,11	2995,86	748,96	187,24	29,96
A'_k , эВ	0,173	0,174	0,174	0,176	0,178	0,184	0,203

Примерами такого подхода к вычислению l_k и A_k могут служить работы [12] и [13]. В первом случае изучалась кристаллизация компонентов в системе *n*-гексадекан – *n*-октадекан, а во втором, кристаллизация *p*-терфенила в пересыщенном растворе с толуолом. Во втором случае, несмотря на хорошие результаты при учете влияния анизотропии поверхностного натяжения на l_k и A_k , объемная часть энергии Гиббса осталась в своем «классическом» варианте.

Решение проблемы. Попытаемся разобраться в причинах подобных коллизий. Во-первых, во всех перечисленных источниках принимается, что разность химических потенциалов является движущей силой кристаллизации. Если бы $\Delta\mu$ отражала разность химических потенциалов между жидкой (μ_L) и твердой (μ_S) фазами, то она действительно была бы движущей силой фазового превращения. Однако величина $\Delta\mu$ в виде (3) отражает лишь состояние пересыщенного раствора с потенциалом μ по отношению к насыщенному раствору с потенциалом μ_0 ($\Delta\mu = \mu - \mu_0$), а движущая сила кристаллизации характеризуется разностью свободных энергий Гиббса.

Во-вторых, в уравнениях (3) - (8) не фигурирует удельная теплота фазового превращения L_f . Кристаллизация из раствора (как и из расплава) есть фазовый переход первого рода, при котором скачком меняется не только объем, но и энтропия с выделением скрытой теплоты кристаллизации.

Для учета вклада этой теплоты в работу образования зародыша, а вернее в объемную составляющую ΔG_V в (1), запишем изменение объемной составляющей энергии Гиббса через энтальпию ΔH и энтропию ΔS фазового превращения [15]

$$\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S. \quad (9)$$

На единицу объема это выражение будет иметь вид

$$\Delta q_v = \Delta h - T\Delta s, \quad (10)$$

где $\Delta q_v = \Delta G_V/V$, $\Delta h = \Delta H/V$, $\Delta s = \Delta S/V$.

Энтропия пересыщенного раствора по отношению к насыщенному имеет вид $\Delta s = \frac{\rho RT}{M} \ln(\gamma_1 C / \gamma_2 C_0)$, где γ_1 и γ_2 – коэффициенты активностей в соответствующих фазах [10–11]. Примем, что $\gamma_1 \approx \gamma_2$, тогда

$$\Delta s = \frac{\rho RT}{M} \ln(C / C_0). \quad (11)$$

Для перехода к уравнению (10) необходимо первое слагаемое записать в виде $\Delta h = \rho L_f$, где L_f – удельная (на единицу массы) теплота кристаллизации. В этом случае уравнение (10) примет вид

$$\Delta q_V = \rho \left(L_f - \frac{RT}{M} \ln \frac{C}{C_0} \right) \quad (12)$$

или

$$\Delta q_V \approx \rho \left(L_f - \frac{RT}{M} \xi \right). \quad (13)$$

Подставляя (13) в (2), получим другое уравнение для изменения энергии Гиббса

$$\Delta G = -\rho \left(L_f - \frac{RT}{M} \xi \right) l^3 + 6l^2 \sigma. \quad (14)$$

Анализ данных. Анализируя (14) при $\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial l} \right|_{l=l_k} = 0$, находим новые выражения для расчета критических размеров зародышей l'_k

$$l'_k = \frac{4\sigma}{\rho \left(L - \frac{RT}{M} \xi \right)} \quad (15)$$

и для работы A'_k

$$A'_k = \frac{32\sigma^3}{\rho^2 \left(L - \frac{RT}{M} \xi \right)^2}. \quad (16)$$

В таблице приведены некоторые значения l'_k и A'_k , вычисленные по формулам (15) и (16) для зародышей кристаллов нафталина, образующихся из раствора в системе бензол – нафталин [14]. В этой же таблице приведены данные по l_k и A_k , полученные по формулам (7) и (8) для сравнения. Видно, что критические параметры l'_k и A'_k , вычисленные по формулам (15) и (16), слабо зависят от пересыщений, в отличие от l_k и A_k , получаемых по формулам (7) и (8). Кроме того, размеры l'_k зародышей в среднем достаточно близки к параметрам кристаллической решетки нафталина. Как известно [16], параметры моноклинного кристалла нафталина составляют $a = 0,823$; $b = 0,600$; $c = 0,816$ нм. Сравнивая параметры решеток с размерами зародышей l'_k получается, что в роли зародыша может выступать кристалл, имеющий размер порядка размеров элементарной ячейки. Из таблицы следует также, что работы A'_k образования зародышей соответствуют энергиям ван-дер-ваальсовых связей между молекулами $C_{10}H_8$, параллельное расположение которых в виде «паркетных» слоев приводит к образованию пластинчатых кристаллов.

Рассмотрим зависимость изменения свободной энергии Гиббса от размеров зародышей по уравнению (2). В качестве примера проанализируем зависимость $\Delta G = f(l)$ по формулам (6) и (14) при $\xi = 0,1$ и температуре 343,5 К (т.е. при $\Delta T_L^- = 10$ К). График функции, построенный по формуле (6), приведен на рис. 1, а.

На рис. 1, б для сравнения приведена подобная зависимость, полученная по уравнению (14).

Видно, что оба графика подчиняются одним и тем же закономерностям, за исключением того, что параметры, показанные на соответствующих осях, резко отличаются друг от друга.

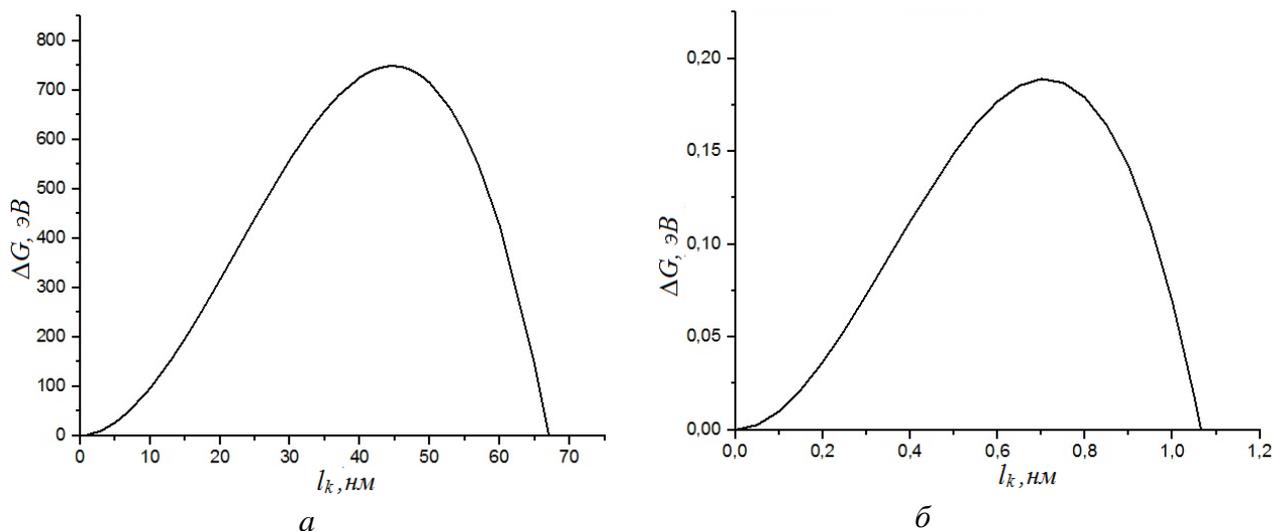


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от размеров зародышей: при кристаллизации из раствора, рассчитанная по формуле (6) – кривая *а* и по формуле (14) – кривая *б*.

Выводы. В работе предложены более корректные выражения для расчета критических размеров зародышей, а также работ их образования при кристаллизации в зависимости от степени пересыщения раствора. На примере образования зародыша кристалла нафталина из пересыщенного раствора показана существенная разница между результатами, получаемыми общепринятым и альтернативным способами. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Postnikov V.A. Solubility and Crystal Growth of p-Quaterphenyl and Its Derivative with Trimethylsilyl Terminal Substituents / V.A. Postnikov, M.S. Lyasnikova, A.A. Kulishov and other // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – V. 93, No 9. – P. 1741-1746.
2. Bruevich V.V. Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors / V.V. Bruevich, A.V. Glushkova, O.Yu. Poimanova and other // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V. 11, No 6. – P. 6315–6324.
3. Sosorev A.Yu. Impact of terminal substituents on the electronic, vibrational and optical properties of thiophene–phenylene co-oligomers A.Yu. Sosorev, M.K. Nuraliev, E.V. Feldman and other // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – V. 21. – P. 11578-11588.
4. Borshchev O.V. Influence of chemical structure of branched and dendritic organosilicon luminophores on their optical and thermal properties / O.V. Borshchev, E.A. Kleymyuk, N.M. Surin and other // Org. Photonics Photovolt. – 2017. – No 5. – P. 1–8.
5. Постников В.А. Рост крупных монокристаллических пластин нафталина и антрацена на границе раздела жидкость – воздух / В.А. Постников, С.В. Чертопалов // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 651–658.
6. Гиббс Дж. Термодинамические работы / Дж. Гиббс. – М.-Л.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
7. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
8. Холломон Д.Н. Успехи физики металлов. / Д.Н. Холломон, Д. Торнбалл. – М.: Мет, 1956. – Т. 1. – С. 304–367.
9. Ziabitski A. Generalized theory of nucleation kinetics / A. Ziabitski // J.Chem.Phys. – 1968. – V. 48, No 10. – P. 4368-4374.
10. Хамский Е.В. Кристаллизация из раствора / Е.В. Хамский. – Л.: Наука, 1967. – 230 с.
11. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов / Я. Нывлт – М.: Химия, 1974. – 150 с.
12. Кузьменко Ю.П. Фазовое равновесие жидкость–твердое тело в системе *n*-гексадекан – *n*-октадекан / Ю.П. Кузьменко, Б.А. Касымбеков, С.К. Мясников // ИОНХ АН СССР. – М.: 1984. – 15 с. – Деп. в ЦСНФ ЦНИИ Нефтехим. 20.03.1985, №25, НХ-85.

13. Постников В.А. Термодинамическая модель зародышеобразования кристаллов *p*-терфенила с анизотропией поверхностной энергией на межфазной границе жидкость – воздух / В.А. Постников и др. // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, вып. 12. – С. 2432–2435.
14. Александров В.Д. Исследование переохлаждений в системе бензол – нафталин / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щebetовская // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1013–1019.
15. Еремин В.В. Основы физической химии учебник в 2-х частях / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская и др. – М.: Лаборатория знаний, 2019. – 348 с.
16. Китайгородский А.И. Строение органического вещества / А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Бельский. – М.: Мет, 1982. – 548 с.

Поступила в редакцию 04.10.2021 г.

CALCULATION OF THE SIZES OF NUCLEUS DURING CRYSTALLIZATION OF LOW MOLECULAR ORGANIC SUBSTANCES FROM SOLUTIONS

N.V. Shchebetovskaya

An alternative version of calculating the critical sizes of nuclei and the work of their formation during crystallization from oversaturated solutions is proposed. A significant difference between the proposed method and the generally accepted one is noted. It consists in the fact that in the «classical» form, the difference in chemical potentials between saturated and oversaturated solutions is taken as the moving force of phase transformation, while this difference is only a component of the overall driving force of crystallization - the change in Gibbs energy. Taking this circumstance into account, when analyzing the Gibbs energy, alternative expressions were obtained for calculating the sizes of nuclei and the work of their formation. It is shown that, in the new interpretation, the critical sizes of nuclei are close to the parameters of crystal lattices, and the work of their formation is close to the energies of intermolecular bonds in crystals.

Key words: crystallization; oversaturated solution; crystal embryo; Gibbs energy; calculation of the size of the nucleus.

Щebetовская Наталья Витальевна

кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, ДНР.
E-mail: nvs_phyz@mail.ru

Shchebetovskaya Nataly Vitalievna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Physical Materials Science, SEI HPE «Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture», Makeevka, DPR.
E-mail: nvs_phyz@mail.ru

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 547.288.4:541.124/541.123

**ДИМЕРНЫЙ КАТИОННЫЙ ДЕТЕРГЕНТ,
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ,
В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА
4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА**

© 2021. *И.А. Белоусова, Т.М. Зубарева, Н.Г. Разумова, Т.С. Гайдаш,
Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов*

Исследованы кинетические закономерности щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната в сомицеллах димерного катионного ПАВ, функционализированного гидроксильной группой ($C_{14}H_{29}Im^+ - CH_2 - CH(OH) - CH_2Im^+ C_{14}H_{29} \cdot 2Cl^- - GS I$), и мономерных детергентов – бромидов цетилтриметиламмония (СТАВ) и 1-метил-3-тетрадецилимидазолия (MTImB). Максимальное увеличение скорости реакции установлено для сомицелл с долей GS I, равной 0,5, и таковое достигает ~ 100 раз по сравнению с чистым растворителем. Концентрирование субстрата, более эффективное связывание гидроксид-иона и рост реакционной способности – основные факторы, ответственные за мицеллярный «катализ». Гидроксильная группа в мостиковом звене GS I создает дополнительные возможности для межмолекулярных взаимодействий и обеспечивает рост мицеллярных эффектов по сравнению с мономерными детергентами и димерными ПАВ с метиленовыми мостиковыми звеньями.

Ключевые слова: димерные катионные ПАВ; мицеллярный «катализ»; эффект концентрирования; микроокружение; мостиковое звено.

Введение. Мономерные и димерные (GS, Gemini Surfactant) ПАВ нашли и находят свое применение в практике как катализаторы, солюбилизующие соединения, лекарственные, диагностические препараты и т. п. [1–7]. Конструирование новых каталитических систем требует детального анализа взаимосвязи «структура ПАВ–свойство–мицеллярные эффекты». При этом такие системы должны обеспечивать аномально высокие скорости реакции в относительно «мягких» условиях: pH среды, температура, низкие концентрации реагентов и т.д. Основные подходы к дизайну высокорекреационноспособных систем заключаются в следующем. Первый – создание супрамолекулярных, поликомпонентных систем [8, 9]. Второй – модификация структуры поверхностно-активных веществ, в том числе, получение функционализированных детергентов, в состав которых входят функциональные фрагменты (гидроксил-, amino-, оксиматный, гидроксаматный, амидоксиматный и другие), обуславливающие реализацию дополнительных внутри- или межмолекулярных взаимодействий [10–17]. При этом в ПАВ такого строения обеспечивается максимальная концентрация функциональной группировки.

В настоящей работе изучены мицеллярные эффекты димерного катионного ПАВ на основе имидазола, содержащего гидроксильную группу (GS I), в сомицеллярных системах переменного состава в реакциях щелочного гидролиза. В качестве содетергентов были использованы бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ) и 1-метил-3-тетрадецилимидазолия (MTImB). Модельный аналог экотоксикантов – 4-нитрофенилдиэтилфосфонат (NPDEPN) выступал как субстрат (рис. 1).

Влияние мицеллообразования на скорость реакции в присутствии GS I сопоставлено с таковым в случае GS II, что позволяет рассмотреть роль природы мостикового звена.

Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С.,
Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.

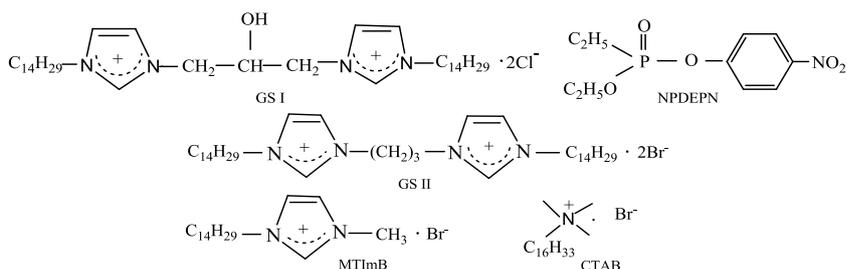


Рис. 1. Структурные формулы димерных и мономерных катионных детергентов

Экспериментальная часть. Димерные катионные имидазолиевые ПАВ синтезированы и очищены согласно методикам, приведенным в [18]. Структура соединений подтверждена данными ^1H -ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Мономерный детергент МТІмВ получили, как указано в [19]. Неорганические реактивы квалификации «ч.д.а» и «ос.ч» использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при $25\text{ }^\circ\text{C}$ путем добавления малых количеств концентрированного KOH. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744. Контроль за проведением реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, $25\text{ }^\circ\text{C}$, λ 400 нм), спектрофотометр Genesys 10S UVVIS (Thermo Electron Corp.). Константы скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$) определялись из изменения поглощения во времени:

$$\ln(A_\infty - A_\tau) = \ln(A_\infty - A_0) - k_{\text{obs.}} \cdot \tau,$$

где A_0 , A_τ и A_∞ – поглощение в начальный, текущий момент времени и по завершению реакции, соответственно.

Сплошные линии на рисунках соответствуют обработке экспериментальных результатов с использованием псевдофазной распределительной модели (см. ниже).

Результаты и обсуждение. Кинетические закономерности щелочного гидролиза NPDEPN в мицеллах GS I аналогичны установленным ранее для димерных катионных ПАВ [13, 14, 19–24]. Наблюдаемые константы скорости в присутствии мицелл GS I возрастают как с увеличением концентрации детергента (рис. 2), так и pH среды (рис. 3).

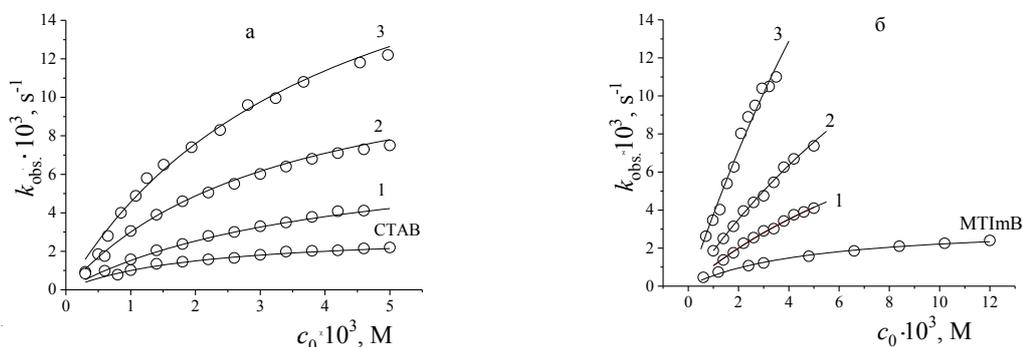
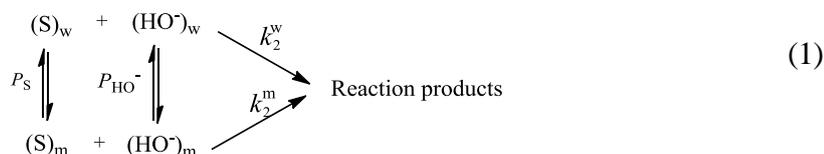


Рис. 2. Зависимость величин $k_{\text{obs.}}$ от концентрации ПАВ для щелочного гидролиза NPDEPN в сомицеллах GS I/CTAB (а) и GS I/MTImB (б) при разных долях GS I: χ – 0,1 (1), 0,25 (2), 0,5 (3); pH 11,0; вода, $25\text{ }^\circ\text{C}$

В условиях эксперимента щелочной гидролиз протекает по двум параллельным маршрутам в мицеллярной (m) и водной (w) фазе с константами скорости второго

порядка k_2^m и k_2^w , характеризующими нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона в мицеллах ПАВ и в воде, соответственно (схема (1)):



При этом распределение субстрата и реагента между водной фазой и мицеллярной псевдофазой характеризуется соответствующими коэффициентами распределения (2):

$$\begin{aligned}
 P_S &= [S]_m / [S]_w, \\
 P_{HO^-} &= [HO^-]_m / [HO^-]_w.
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

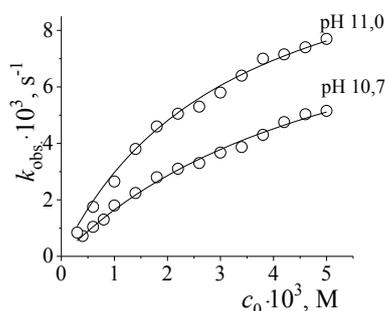


Рис. 3. Зависимость величин k_{obs} от концентрации ПАВ для щелочного гидролиза NPDEPN в сомицеллах GS I/СТАВ при разных pH, χ 0,25; вода, 25 °С.

Для обработки результатов кинетических измерений была использована псевдофазная распределительная модель (PPM) [25–29]. С учетом схемы (1) и уравнения (2) наблюдаемая скорость реакции (k_{obs} , s^{-1}) в рамках PPM во всем изученном интервале концентраций полученные кинетические данные хорошо описываются уравнением (3).

$$k_{obs} = \frac{\chi(k_2^m/V_m)K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [OH^-]_0 = \frac{\chi \cdot k_m \cdot K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0,
 \quad (3)$$

где χ – мольная доля димерного катионного ПАВ в сомицеллах GS/СТАВ,

$c = c_0 - c_{mc}$, М (c_{mc} – критическая концентрация мицеллообразования);

c_0 – суммарная концентрация ПАВ;

V_m , M^{-1} – парциальный мольный объем ПАВ;

$K_S \approx P_S \cdot V_m$ и $K_{HO^-} \approx P_{HO^-} \cdot V_m$, M^{-1} – константы связывания субстрата и нуклеофила;

k_2^w и k_2^m , $M^{-1}s^{-1}$ – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность HO^- -иона в воде и мицеллярной псевдофазе;

$k_m = (k_2^m/V_m)$, s^{-1} – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе.

Величина c_{mc} – важнейшая физико-химическая характеристика процесса мицеллообразования [14, 30, 31]. Поскольку кинетические закономерности щелочного гидролиза были изучены в сомицеллах GS I/СТАВ и GS I/MTImB переменного состава, то в каждом случае были определены значения c_{mc} кинетическим методом (рис. 4).

Для кинетических экспериментов, по-видимому, такой подход к оценке c_{mc} является предпочтительным, так как позволяет учесть влияние среды, например, буферных добавок и т.п. Именно этими обстоятельствами можно объяснить обычно существующие незначительные расхождения с результатами, полученными другими методами – кондуктометрией, тензиометрией и др. [32–34]. При уменьшении доли димерного ПАВ в сомицеллах c_{mc} увеличивается, достигая таковой для мономерных детергентов – СТАВ и MTImB (рис. 5). Минимальные значения c_{mc} имеют место для GS I, а максимальные для мономерных ПАВ – СТАВ и MTImB.

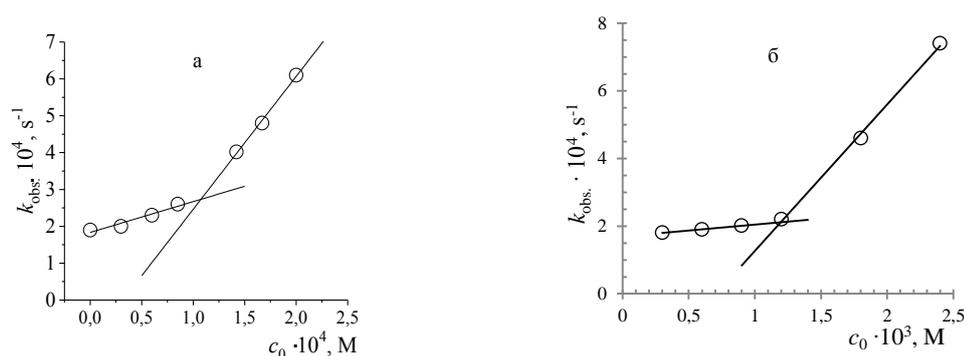


Рис. 4. Определение смс кинетическим методом для реакции щелочного гидролиза NPDEPN в присутствии сомицелл GS I/CTAB (а) и MTImB (б) (χ 0,25); pH 11,0, вода, 25 °С

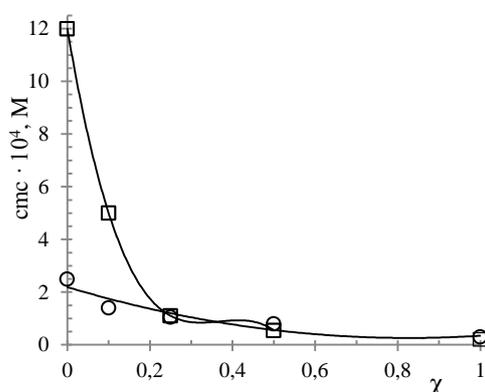


Рис. 5. Зависимость величин смс от доли GS I (χ) для реакции щелочного гидролиза NPDEPN в присутствии сомицелл GS I/CTAB (O) и GS I/MTImB (□); pH 11,0, вода, 25 °С

Реакции нуклеофильного замещения, в том числе, и процессы щелочного гидролиза эфиров фосфорных, фосфоновых, карбоновых, толуолсульфоновых кислот обычно ускоряются в присутствии как димерных, так и мономерных катионных ПАВ. Концентрирование иона гидроксила положительно заряженной поверхностью мицеллы способствует взаимодействию с солюбилизованным в мицеллярной псевдофазе гидрофобным субстратом. Величина мицеллярных эффектов может быть охарактеризована отношением $k_{\text{obs}}^m/k_{\text{obs}}^w$ при $c_0 = \text{const}$ и $\text{pH} = \text{const}$ (табл. 1). Максимальный каталитический эффект имеет место для

Таблица 1

Мицеллярные эффекты ПАВ в реакции щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната; pH 11,0, 25 °С, вода

ПАВ	$\chi = 0,5^1$		$\chi = 0,25^1$		$\chi = 0,1^1$	
	c_0, M	$k_{\text{obs}}^m/k_{\text{obs}}^w$ 2	c_0, M	$k_{\text{obs}}^m/k_{\text{obs}}^w$ 2	c_0, M	$k_{\text{obs}}^m/k_{\text{obs}}^w$ 2
GS I/MTImB	0,0035	61	0,005	41	0,005	23
GS I/MTImB	0,003	58	0,003	27	0,003	16
MTImB ³	0,012	13				
MTImB ³	0,003	7				
GS I/CTAB	0,005	68	0,005	43	0,005	23
GS I/CTAB	0,003	54	0,003	32	0,003	18
CTAB ³	0,004	17				
CTAB ³	0,003	13				
GS II ³	0,005	13				
	0,003	10				

Примечания:

1 – Доля GS I в сомицеллах.

2 – При pH 11,0 величина $k_{\text{obs}}^w = 1,8 \cdot 10^{-4}, \text{s}^{-1}$.

3 – Величины k_{obs}^m получены в мицеллах указанных ПАВ.

сомицелл GS I/СТАВ и GS I/MTImB, и таковой закономерно возрастает с увеличением доли димерного катионного ПАВ GS I (рис. 2). Необходимо отметить следующее. Во-первых, увеличение скорости щелочного гидролиза значительно выше, чем в случае не только мономерных детергентов СТАВ и MTImB, но и димерного GS II. Во-вторых, даже при доле GS I, равной 0,5, каталитический эффект в 4–5 раз больше, чем для ПАВ – СТАВ, MTImB и GS II (табл. 1)¹⁾.

Рассмотрим факторы, ответственные за аномалии в кинетическом поведении GS I, функционализированного гидроксильной группой. Основные физико-химические параметры, характеризующие процесс щелочного гидролиза NPDEPN, представлены в табл. 2. Выше уже было указано, что не вызывает сомнения каталитический эффект ПАВ, его масштаб, прежде всего, связан с концентрированием реагентов в мицеллярной псевдофазе и влиянием микроокружения [34–37]. Эффективность солюбилизации гидрофобного субстрата описана соответствующими константами связывания NPDEPN (K_S , M^{-1} , см. табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические параметры щелочного гидролиза NPDEPN в присутствии димерных ПАВ (GS I, GS II) и мономерных (СТАВ, MTImB): pH 11,0, 25 °C

ПАВ	χ	смс, M^{-1}	K_S , M^{-1}	$\chi (k_2^m/V_m)$, s^{-1}	k_m , s^{-1}
GS I	1	$3 \cdot 10^{-5}$	–	–	–
GS I/СТАВ	0,5	$8 \cdot 10^{-5}$	160 ± 25	1,08	2,16
GS I/СТАВ	0,25	$1,05 \cdot 10^{-4}$	200 ± 20	0,588	2,35
GS I/СТАВ	0,1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	250 ± 10	0,267	2,67
СТАВ	1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	550 ± 50	0,112	0,112
GS I/MTImB	0,5	$5,5 \cdot 10^{-5}$	210 ± 40	1,07	2,14
GS I/MTImB	0,25	$1,1 \cdot 10^{-4}$	140 ± 20	0,576	2,30
GS I/MTImB	0,1	$3,5 \cdot 10^{-4}$	120 ± 10	0,403	4,03
MTImB	1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	85 ± 15	0,28	0,28
GS II	1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	170 ± 10	0,175	0,175

Примечания:

1 – Значения смс определены из зависимостей $k_{obs.} - c_0$ (рис. 4а, б). Константа скорости второго порядка для щелочного гидролиза NPDEPN в воде $0,18 M^{-1}s^{-1}$.

2 – Величина $k_m = k_2^m/V_m$.

Характер изменения констант связывания, несомненно, зависит от структуры содетергента. Для сомицелл GS I/СТАВ величины K_S уменьшаются с ростом доли димерного катионного ПАВ, и наоборот противоположная картина наблюдается для смешанных мицелл GS I/MTImB. По-видимому, такой порядок эффективности солюбилизации субстрата отражает более предпочтительное связывание мицеллами СТАВ по сравнению с MTImB (ср. K_S для СТАВ и MTImB в табл. 2). Данный факт вполне предсказуем, поскольку известно, что сомицеллы ведут себя как агрегаты, проявляющие свойства образующих их ПАВ [38].

Нуклеофильная реакционная способность гидроксид-иона возрастает с увеличением доли GS I (рис. б). Так как определенную трудность представляет выбор парциального мольного объема для смешанных мицелл, сопоставление нуклеофильности OH^- -аниона проведено в рамках значений $k_m = (k_2^m/V_m)$ (см. табл. 2). Однако порядок изменения величин k_2^m будет таким же, как k_m . Действительно, если

¹⁾ Ввиду ограниченной растворимости оценить влияние GS I при $\chi = 1,0$ не удастся.

полагать $V_m \approx 0,6 \text{ M}^{-1}$, как для GS I [32, 33], или 0,37, как для СТАВ [25], то имеет место пропорциональное уменьшение значений k_2^m .

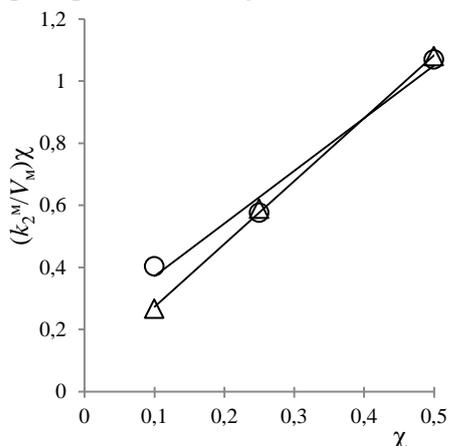
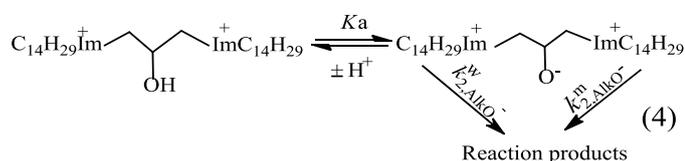


Рис. 6. Зависимость величин $(k_2^m/V_m) \chi, \text{ s}^{-1}$ от доли GS I (χ) для реакции щелочного гидролиза NPDEPN в присутствии сомицелл GS I/СТАВ (Δ) и GS I/MTImB (\circ); pH 11,0, вода, 25°C

Обычно щелочной гидролиз в мицеллах катионных ПАВ характеризуется величинами k_2^w и k_2^m , функционализированный GS I даже при доле 0,5 обеспечивает максимальную скорость реакции за счет эффекта концентрирования субстрата и, что особо следует отметить, за счет увеличения k_2^m ($k_2^m > k_2^w$) (табл. 1, 2). Для СТАВ, MTImB и GS II нуклеофильность OH^- -группы заметно ниже (см. табл. 2). Более высокая реакционная способность OH^- -иона в мицеллах GS I может быть обусловлена рядом факторов, в том числе реализацией дополнительных межмолекулярных взаимодействий (водородная связь) между молекулами воды и гидроксильной группой. Такое взаимодействие способствует насыщению мицеллярной псевдофазы молекулами воды и более эффективному концентрированию OH^- -иона.

Не исключено, что величина константы связывания для OH^- -аниона превосходит значение K_{OH} , использованное нами [13]. Кроме того, нельзя не принимать во внимание возможность ионизации гидроксильной группы GS I, а схема реакции будет иметь более сложный вид и включает не только щелочной гидролиз, но и алкоголиз субстрата в водной и мицеллярной псевдофазах (схема (4)):



Однако, при $\text{pH} \leq 11,0$ вклад этих потоков в наблюдаемую скорость реакции крайне мал. Во-первых, константа кислотной ионизации гидроксильной группы GS I вряд ли меньше 11,0, для холиноподобных мономерных ПАВ III–V (рис. 7) значения $\text{p}K_a$ были оценены как $\sim 12,9$ (III), 12,4 (IV) и 12,7 (V) [39].

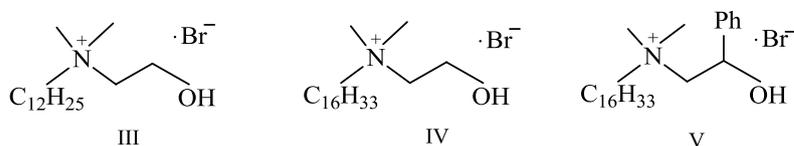


Рис. 7. Структурные формулы холиноподобных мономерных ПАВ

Во-вторых, реакционная способность алколят-ионов сопоставима или значительно меньше таковой для гидроксид-иона [40]. Если предположить, что $\text{p}K_a$ гидроксильной группы GS I $\approx 11,0$, то для алколят-иона сопоставимой основности $k_{2, \text{AlkO}^-}^w \approx 3 \cdot 10^{-3}, \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, а наблюдаемая скорость реакции при $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}, \text{ M}$, $\chi = 0,5$ и степени ионизации $\alpha = 0,5$

²⁾ Максимальная концентрация $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ GS I в сомицеллах GS I/СТАВ.

составляет $\sim 3,7 \cdot 10^{-6}$, s^{-1} . В то же время $k_{obs,OH}^w = 1,8 \cdot 10^{-4}$, s^{-1} , т.е. вклад алкоголиза незначителен. При протекании алкоголиза в мицеллярной псевдофазе вряд ли следует ожидать увеличения k_{obs} более чем в 10^2 раз, т.е. $k_{obs}^m \approx 3,7 \cdot 10^{-4}$. В то же время экспериментально найденная величина составляет $1,22 \cdot 10^{-2}$, s^{-1} . Следовательно, ионизация гидроксильной группы не может обеспечить такой рост k_{obs}^m . Дополнительным фактором, оказывающим влияние на эффективность мицеллярного «катализа», могут выступать межмолекулярные взаимодействия между молекулами воды и гидроксильной группой GS I, способствующие гидрофилизации мицеллярной псевдофазы. Аналогичный характер влияния OH^- -группы мостикового звена обнаружен и для димерных тетраалкиламмониевых детергентов 16–6–16 и 16–10(OH)–16. Увеличение скорости щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот существенно выше в случае функционализированного ПАВ. Авторы относят наблюдаемые различия в мицеллярных эффектах к реализации межмолекулярных взаимодействий и стабилизации переходного состояния реакции [14].

Выводы.

1. Кинетические закономерности щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната в сомицеллах димерного катионного ПАВ, функционализированного гидроксильной группой (GS I), и мономерных детергентов (содетергенты – бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ) и 1-метил-3-тетрадецилимидазолия (MTImB)) аналогичны установленным ранее для взаимодействия гидроксид-иона с NPDEPN в мицеллах ПАВ различной структуры. Наблюдаемые константы скорости увеличиваются с ростом pH, концентрации ПАВ и доли GS I в сомицеллах.

2. Величины σ_{sc} (M), определенные кинетическим методом, уменьшаются с ростом доли GS I и для растворов ПАВ составляют: $3 \cdot 10^{-5}$ – GS I, $2,5 \cdot 10^{-4}$ – СТАВ и $1,2 \cdot 10^{-3}$ – MTImB. Аномально низкие величины σ_{sc} позволяют достигать одних и тех же скоростей реакции при концентрации ПАВ на порядок меньших, чем для мономерных детергентов.

3. Мицеллярные эффекты сомицелл GS I/СТАВ и GS I/MTImB при доле, равной 0,5, достигают ~ 100 раз и в 4–6 раз превосходят таковые для СТАВ и MTImB. Определяющую роль при этом играют эффекты концентрирования реагентов и изменение нуклеофильной реакционной способности гидроксид-иона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antibacterial Activity, in Vitro Cytotoxicity, and Cell Cycle Arrest of Gemini Quaternary Ammonium Surfactants / Shanshan Zhang, Shiping Ding, Jing Yu, Xuerui Chen, Qunfang Lei, Wenjun Fang // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31, No 44. – P. 1216-2169.
2. Self-Assembly and Biophysical Properties of Gemini 3-Alkyloxypyridinium Amphiphiles with a Hydroxyl-Substituted Spacer / Vinay Chauhan, Sukhprit Singh, Taranjeet Kaur, Gurcharan Kaur // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31, No 10. – P. 2956-2966.
3. Gemini Imidazolium Surfactants: Synthesis and Their Biophysicochemical Study / Raman Kamboj, Sukhprit Singh, Avinash Bhadani, Hardeep Kataria, Gurcharan Kaur // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, No 33. – P. 11969-11978.
4. Synthesis, surface/interfacial properties, and biological activity of amide-based Gemini cationic surfactants with hydroxyl in the spacer group / Yakui Wang, Yajie Jiang, Tao Geng, Hongbin Ju, Shengfu Duan // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – Vol. 563. – P. 1-10.
5. Bio-Environment-Friendly Cationic Gemini Surfactant as Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl Solution / Mohammad Mobin Ruby Aslam, Saman Zehra, Musheer Ahmad // *J. Surfactants Deterg.* – 2017. – Vol. 20, No 1. – P. 57-74.
6. Synthesis, Surface and Antimicrobial Activities of Cationic Gemini Surfactants with Semi-Rigid Spacers / Hai-lin Zhu, Zhi-yong Hu, Xue-mei Ma, Jian-long Wang, Duan-lin Cao // *J. Surfactants Deterg.* – 2016. – Vol. 19, No 2. P. 265-274.

7. Sanders I. Cationic Surfactant. Properties. Uses and Toxicity / Nova Science Publishers. Incorporated. – 2016. – 132 p.
8. Zakharova L.Ya., Konovalov A.I. Supramolecular systems based on cationic surfactants and amphiphilic macrocycles // Colloid Journal. – 2012. – Vol. 74, No 2. – P. 194-206.
9. Self-assembly strategy for the design of soft nanocontainers with controlled properties / R.R. Kashapov, T.N. Pashirova, A.B. Mirgorodskaya, O.G. Sinyashin // Mendeleev Commun. – 2016. – Vol. 26. – P. 457-468.
10. Brown P., Butsand C.P., Eastoe J. Stimuli-responsive surfactants // Soft Matter. – 2013. – Vol. 9. – P. 2365-2374.
11. Tehrani-Bagha, Holmberg K. Cleavable surfactants // Curr. Opin Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 12. – P. 81-91.
12. Synthesis and properties of biodegradable cationic Gemini surfactants with diester and flexible spacers / D. Xi, X. Ni, C. Zhang, J. Mao, Ch. Song // J. Mol. Liq. – 2017. – Vol. 240. – P. 542-548.
13. Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds / T.M. Zubareva, A.V. Anikeev, E.A. Karpichev, A.N. Red'ko, T.M. Prokop'eva, A.F. Popov // Theor. Exp. Chem. – 2012. – Vol. 47, No 6. – P. 377-383.
14. Dicationic hydroxylic surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect / A.B. Mirgorodskaya, F.G. Valeeva, S.S. Lukashenko, R.A. Kushnazarova, T.M. Prokop'eva, T.M. Zubareva, V.A. Mikhailov, L.Ya. Zakharova // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 250. – P. 229-235.
15. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: II. Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants // I.V. Kapitanov, I.A. Belousova, A.E. Shumeiko, M.L. Kostrikin, T.M. Prokop'eva, A.F. Popov // Russ. J. Org. Chem. – 2014. – Vol. 50, No 5. – P. 694-704.
16. Supernucleophilic Systems Underlain by Functionalized Surfactants in Cleavage of 4-Nitrophenyl Esters of Phosphorus and Sulfur Acids: IV. Micellar Effects of Functionalized Surfactants with a Variable Nature of the Head Group and Hydrophobicity in Transfer Reactions of the Phosphonyl Group / T.M. Prokop'eva, I.A. Belousova, M.K. Turovskaya, N.G. Razumova, B.V. Panchenko, V.A. Mikhailov // Russ. J. Org. Chem. – 2018. – Vol. 54, No 11. – P. 1630-1637.
17. Reactivity of co-micellar systems based on dimeric functionalized tetraalkylammonium surfactant in phosphoryl and sulfonyl group transfer processes / T.M. Prokop'eva, I.V. Kapitanov, I.A. Belousova, A.E. Shumeiko, M.L. Kostrikin, A.A. Serdyuk, M.K. Turovskaya, N.G. Razumova // Russ. J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 53, No 4. – P. 510-513.
18. The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect / A.D. Voloshina, S.K. Gumerova, A.S. Sapunova, N.V. Kulik, A.B. Mirgorodskaya, A.A. Kotenko, T.M. Prokopyeva, V.A. Mikhailov, L.Ya. Zakharova, O.G. Sinyashin // Biochim Biophys Acta Gen Subj. – 2020. – Vol. 1864, No 12. – art. 129728.
19. Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экоотоксикантов гидроксид-ионом / Ю.С. Симаненко, А.Ф. Попов, Т.М. Прокопьева, Е.А. Карпичев, И.А. Белоусова, В.А. Савелова // Теорет. и эксперим. химии. – 2002. – Т. 38. – С. 238-244.
20. Пероксигидролиз 4-нитрофенилдиэтилфосфата в мицеллярных системах на основе имидазолиевых димерных ПАВ / Ю.С. Садовский, Т.Н. Соломойченко, М.К. Туровская, И.В. Капитанов, Ж.П. Пискунова, М.Л. Кострикин, Т.М. Прокопьева, А.Ф. Попов // Теорет. и эксперим. химии. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 112-119.
21. Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид-ионы / И.В. Капитанов, Т.М. Прокопьева, Ю.С. Садовский, Т.Н. Соломойченко, М.К. Туровская, Ж.П. Пискунова, Н.Г. Разумова, А.Ф. Попов // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80. – С. 30-37.
22. Bhattacharya S., Kumar P.V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69. – P. 559-562.
23. Bayissa L.D., Ohmat Y., Hoj M. Influences of Micelle Formation and Added Salts on the Hydrolysis Reaction Rate of *p*-Nitrophenyl Benzoate in Aqueous Buffered Media // Int. J. Chem. Kinet. – 2017. – Vol. 49. – P. 71-82.
24. Hydrolysis of *p*-Nitrophenyl Picolinate Catalyzed by Gemini Surfactants with Different Hydrophobic Tail Groups / J. Pang Qin-Hui, Zang Rong-Rong, Kang Ge-Li, Li Jian-Mei, Hu Wei, Meng Xiang, Zeng Xian-Cheng // Dispersion Sci. Technol. – 2015. – Vol. 27, No 5. – P. 671-675.
25. Bunton Clifford A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // Adv. Coll. Interface Sci. – 2006. – Vol. 123-126. – P. 333-343.

26. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. Effects of Surfactants on the Rate of Chemical Reactions / B. Samiey // J. Chem. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-13.
27. Bedford, C.T. Reactions of Carboxylic, Phosphoric, and Sulfonic Acids and their Derivatives. Organic Reaction Mechanisms, 2014 / Ed. Knipe A.C. : Wiley, 2018 – P. 73-106.
28. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. Физико-химические основы мицеллярного катализа // Усп. хим. – 1973. – Т. 42. – P. 1729-1756.
29. Kinetic study on effect of novel cationic dimeric surfactants for the cleavage of carboxylate ester /B. Kumar, D. Tikariha, Kallol K. Ghosh, N. Barbero, P. Quagliotto // Phys. Org. Chem. – 2013. – Vol. 26. – P. 626-631.
30. Агрегационные свойства и электрохимические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе диэпоксидов / А.В. Аникеев, Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 4. – С. 40-409.
31. Некоторые физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов / А.В. Аникеев, Т.М. Прокопьева, Т.М. Зубарева, А.Ф. Попов // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76, № 5-6. – С. 51-55.
32. Wetting S.D., Novak P., Verrall R.E. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution // Langmuir. – 2002. – P. 5354-5359.
33. Wettig S.D., Verrall R.E. Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants // J. Coll. Interface Sci. – 2001. – Vol. 235. – P. 310-316.
34. Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfactants / M.H. Mondal, A. Roy, S. Malik, A. Ghosh, B. Saha // Res. Chem. Intermed. – 2015. – Vol. 42, No 3. – P. 1913-1928.
35. Micellization Thermodynamic Behavior of Gemini Cationic Surfactants. Modeling its Adsorption at Air/Water Interface // V. Domínguez-Arca, J. Sabin, P. Taboada, L. García-Río, G. Prieto // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 308, No 15. P. 1-48.
36. Synthesis and properties of novel ester-containing gemini imidazolium surfactants // L.-H. Zhuang, K.-H. Yu, G.-W. Wang, C. J. Yao // Colloid Interface Sci. – 2013. – Vol. 408. – P. 94-100.
37. Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review // Adv. Colloid Interface Sci. – 2002. – 97, No 1-3. – P. 205-253.
38. Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups / J. Pal, S. Datta, V.K. Aswal, S. Bhattacharya // J. Phys. Chem. B. – 2012. – Vol. 116. – P. 13239-13247.
39. Effect of micellization on acid dissociation and headgroup conformation of hexadecyl(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumbromide / S.F. Yunes, H.J. Foroudian, N.D. Gillitt, C.A. Bunton // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2005. – Vol. 262. – P. 260-268.
40. Inorganic Anionic Oxygen-Containing α -Nucleophiles – Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the α -Nucleophile Series / Yu.S. Simanenko, A.F. Popov, T.M. Prokop'eva, E.A. Karpichev, V.A. Savelova, I.P. Suprun, C.A. Bunton // Russ. J. Org. Chem. – 2002. – Vol. 38, No 9. – P. 1286-1298.

Поступила в редакцию 09.07.2021 г.

HYDROXYL-FUNCTIONALIZED DICATIONIC SURFACTANT IN BASE CATALYZED HYDROLYSIS OF 4-NITROPHENYLDIETHYLPHOSPHONATE

I.A. Belousova, T.M. Zubareva, N.G. Razumova, T.S. Gaidash, T.M. Prokop'eva, V.A. Mikhailov

Kinetics of base catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyldiethylphosphonate in mixed micelles of hydroxyl-functionalized dicationic surfactant ($C_{14}H_{29}Im^+-CH_2-CH(OH)-CH_2Im^+C_{14}H_{29}, 2Cl^-$ – GS I) and monomeric surfactants – cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and 1-methyl-3-tetradecylimidazolium bromide (MTImB) have been studied. Reaction rate rose with an increase of GS I portion up to 0.5, and gave a magnification of ~ 100 compared with pure solvent. The main factors of micellar catalysis are substrate concentration, more effective binding of hydroxide-ion, and an increase of nucleophilic reactivity in micellar phase. Hydroxy-group in the GS I spacer creates additional opportunities for intermolecular interactions and provides micellar effects growth compared to monomeric surfactants and dimeric surfactants with polymethylene spacers.

Keywords: dimeric cationic surfactants; micellar catalysis; reagents concentrating; microenvironment; functionalized spacer.

Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С.,
Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.

Белоусова Ирина Алексеевна

кандидат химических наук,
научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Зубарева Татьяна Михайловна

кандидат химических наук,
научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Разумова Нина Григорьевна

младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Гайдаш Татьяна Степановна

ведущий инженер ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Михайлов Василий Александрович

кандидат химических наук, зав. отделом исследований нуклеофильных реакций ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Belousova Irina Alekseevna

Candidate of Chemical Sciences,
Researcher, SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Zubareva Tatyana Mikhailovna

Candidate of Chemical Sciences,
Researcher, SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Razumova Nina Grigoryevna

Junior researcher, SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Gaidash Tatyana Stepanovna

Leading engineer, SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Prokop'eva Tatyana Mefodievna

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Mikhailov Vasilii Aleksandrovich

Candidate of Chemical Sciences,
Head of department, SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

УДК 544.473: 544.478.1(541.128/128.5)

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В МЕЖФАЗНОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ АМИНОЛИЗА АКТИВИРОВАННЫХ ЭФИРОВ АМИНОКИСЛОТ

© 2021. В.С. Дорошкевич, О.В. Баранова

Исследована зависимость между каталитической активностью ряда ониевых солей в реакции аминотриэтилфосфата 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе жидкость–жидкость и рассчитанной величиной стандартной энтальпии обмена анионов в ионных парах с катионом катализатора. Величина стандартной энтальпии обмена ионной пары катиона аммониевых, фосфониевых, пиридиниевых, имидазолиевых и бензимидазолиевых солей и нуклеофила может применяться для оценки каталитической активности ониевых солей в межфазных процессах ацильного переноса.

Ключевые слова: аминотриэтилфосфат, ионная пара, ониевые соли, каталитическая активность, квантово-химические расчеты, межфазный катализ, ониевые соли, энтальпия реакции.

Введение. Межфазнокаталитические реакции широко используются в разных химико-технологических процессах [1– 3]. В качестве катализаторов этих реакций в двухфазных системах вода/органический растворитель широко применяются ониевые (аммониевые, фосфониевые, пиридиниевые, имидазолиевые, бензимидазолиевые и др.) соли [4]. Из-за широкого структурного разнообразия класса этих соединений возникает необходимость в построении модели для оценки и прогнозирования их эффективности. Наиболее распространен качественный подход, учитывающий структуру углеводного радикала (длина цепи и степень разветвления), а также природу анионной части ониевой соли. В тоже время практически отсутствуют способы количественной оценки эффективности межфазных катализаторов.

Цель данной работы – сопоставить экспериментальные данные по каталитической активности изучаемых солей (соединения I – VIII, табл. 1) в реакции аминотриэтилфосфата 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе хлороформ/глициновый буферный раствор (рН 10) с величинами стандартной энтальпии образования ионной пары катиона ониевой соли с нуклеофилом (глицинат-анионом) – «активной формы межфазного катализатора», а также предложить коли-

Таблица 1

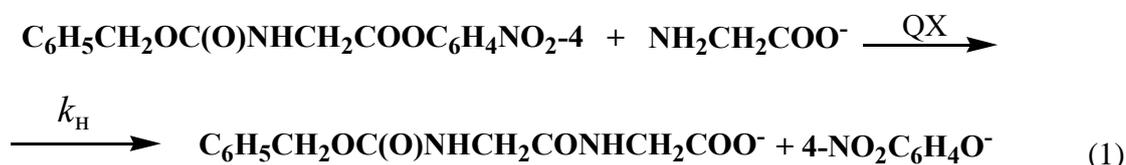
Структурные формулы изученных катализаторов

№	Формула катализатора	Название
I	$(C_2H_5)_4N^+Cl^-$	Тетраэтиламмоний хлорид
II	$BnCH_2N^+(C_2H_5)_3 Cl^-$	Бензилтриэтиламмоний хлорид
III	$PyC_{16}H_{33}Cl^-$	Цетилпиридиний хлорид
IV	$(C_6H_5)_4P^+ Cl^-$	Тетрафенилфосфоний хлорид
V	$(C_2H_5)_4N^+ Br^-$	Тетраэтиламмоний бромид
VI	$C_{16}H_{35}N^+(C_2H_5)_3 Br^-$	Гексадецилтриметиламмоний бромид
VII	$(C_6H_5)_4P^+ Br^-$	Тетрафенилфосфоний бромид
VIII	$[H_3C - N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N^+ - C_{16}H_{33}] Br^-$	1-метил-3-гексадецилимидазолий бромид

чественный параметр оценки эффективности межфазных катализаторов (ониевых солей) в экстракционном механизме межфазного катализа.

Методика эксперимента. Методики кинетических исследований представлены в работе [5]. Квантово-химические расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP. Оптимизация структур исходной и активной форм межфазного катализатора осуществлялась полуэмпирическим методом PM6. Структуры с минимальной энергией использовались в качестве начального приближения для расчетов на уровне B3LYP/6-311++G(d, p), выбор которого обусловлен опубликованными данными об успешном его применении для аммониевых и фосфониевых соединений [6]. Геометрия всех структур катализаторов и образующихся в реакции ионных пар была оптимизирована по всем независимым переменным. Влияние растворителя учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума PCM.

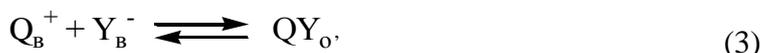
Анализ результатов. Изучаемый процесс осуществляется в соответствии со следующим стехиометрическим уравнением (1):



где QX – ониевая соль.

Реакцию (1) можно описать в рамках следующей кинетической модели:

до внесения субстрата в двухфазной системе устанавливаются экстракционные равновесия (2) и (3):

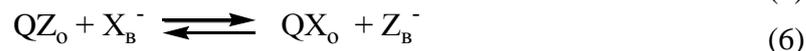
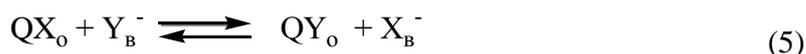


Целевая реакция (1) описывается уравнением (4)



где RX – субстрат (4-нитрофениловый эфир N-бензилоксикарбонилглицина), Q^+ – катион межфазного катализатора, Y^- – нуклеофил (глицинат – анион), Z^- – противоион межфазного катализатора, X^- – уходящая группа (4-нитрофенолят-анион). Индексы «O» и «B» обозначают органическую и водную фазы соответственно.

По мере накопления в системе продукта реакции вследствие осуществления реакции в органической фазе появляется дополнительный экстракционный поток и (5) и (6):



Поскольку в системе присутствует водная фаза, возможно параллельное протекание реакции гидролиза активированного эфира, а также вовлечение в экстракционные процессы гидроксид-аниона. Данная кинетическая схема не учитывает участие гидроксид-аниона в процессах конкурентной экстракции, поскольку он обладает низкой липофильностью и локализуется преимущественно в водной фазе [7].

Ранее было установлено, что в изучаемом процессе наиболее каталитически активными являются липофильные имидазолиевые, фосфониевые и бензимидазолиевые соли. Соль V со слабо липофильным катионом практически не ускоряет реакцию аминолиза. Соль I является несколько лучшим катализатором по сравнению с V. Увеличение липофильности катиона в случае II приводит к более высокой активности соли, которая заметно возрастает в случае аммониевых солей с длинным углеводородным радикалом – VIII, III. В изучаемых концентрационных условиях аммониевые соли с липофильным катионом и соли тетрафенилфосфония являются хорошими переносчиками глицинат-аниона из водной фазы в органическую. В данном случае катализаторы (I – V) с увеличением каталитической эффективности располагаются следующим образом: IV > II > III > VIII. Для солей тетрафенилфосфония значения наблюдаемых констант скорости реакции аминолиза в органической фазе в зависимости от аниона, уменьшаются в ряду: Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ > ClO₄⁻.

Математическим путем были проведены расчеты энтальпий образования ионов, присутствующих в системе (H₀), ионных пар, полученных ассоциацией ионов (ΔH₁), реакций обмена противоиона катализатора на нуклеофил (глицинат-анион) (ΔH₂) в реакции (5), обмена 4-нитрофенолят-аниона на глицинат-ион (ΔH₃) в реакции (6) и реакции образования «активной формы» межфазного катализатора.

В реакции (1) предполагается существование контактных ионных пар, в которых атомы электроотрицательных элементов анионов (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, OH⁻, 4-NO₂PhO⁻) располагаются в непосредственной близости к электроположительному катиону ониевого соли и значительно влияют на их свойства. Для проверки этого предположения выполнен квантово-химический расчёт оптимальных геометрий ионных пар для солей с целью получения информации о расположении ионов в пространстве, зарядах атомов и ионов.

Первым шагом в расчёте свойств и параметров каждого объекта был поиск оптимальной геометрической конфигурации. В связи с гибкостью структуры катиона ониевого соли, все полученные оптимизированные структуры проверялись на минимум энергии по отсутствию отрицательных частот в рассчитанном колебательном спектре. В оптимизированных контактных ионных парах расстояние между ионами увеличивали на ± 1 – 1,5 Å с шагом «мягкого» сканирования 0,1 Å с последующей оптимизацией геометрических параметров. На рис. 1 приведен расчет энергетической диаграммы межфазного катализатора тетрафенилфосфоний бромида, полученной при удалении и приближении Br⁻ к атому фосфора с шагом 0,1 Å.

Как видно, точка минимума суммарной энергии системы соответствует наиболее стабильной структуре ионной пары ониевого соли. Расстояние между атомами P⁺ – Br⁻ в минимуме суммарной энергии равно 2,38 Å. Для ониевого солей, в зависимости от структуры аниона, межуатомное расстояние d(Q⁺— X⁻) находится в пределах от 2,0 – 2,8 Å (табл. 2).

Анализ геометрического строения ионных пар ониевого солей (I – V) показывает, что, заместители в катионах стремятся к наиболее симметричной конформации с максимальным удалением друг от друга. Атомы водорода в ароматической структуре максимально удалены от ближайших атомов водорода соседних групп. Все расчеты проведены в стандартных условиях (T = 298 K, P = 1 атм). Начальные расчеты проводились в газовой фазе, а затем, использовались как основа для полной оптимизации геометрии реагентов и продуктов реакции в воде, результаты расчетов представлены в табл. 2.

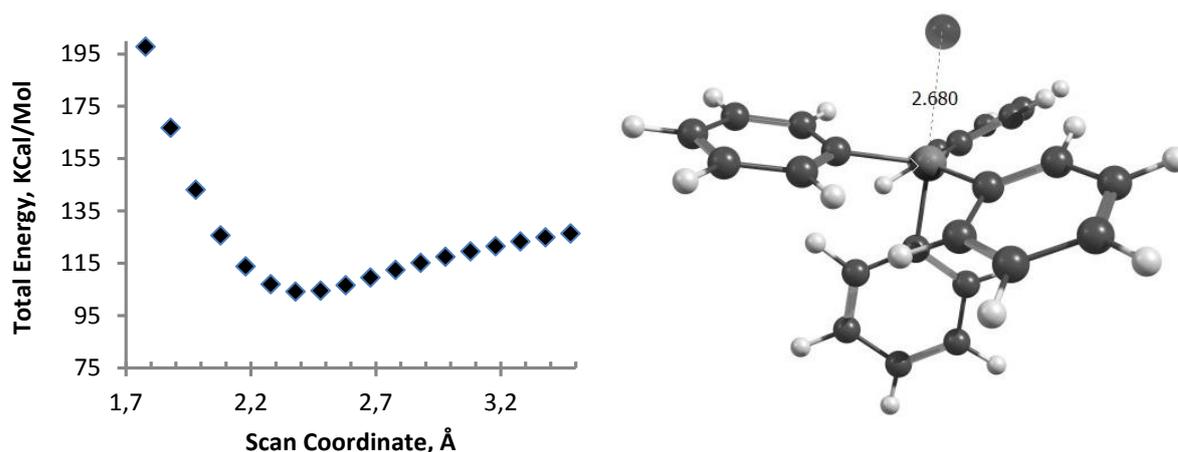
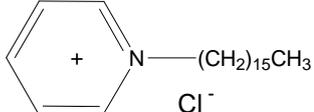
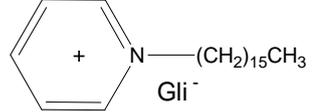
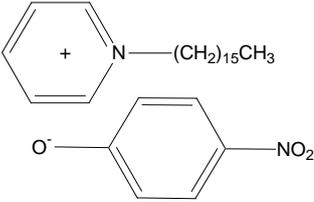
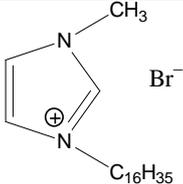
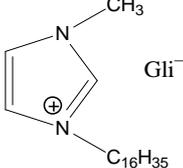


Рис. 1. Расчетные показатели зависимости энергии системы тетрафосфоний бромид при варьировании величины длины связи между атомами P—Br с шагом 0,1 Å и геометрия оптимизированной структуры контактной ионной пары в вакууме, расстояние между атомами P—Br составляет 2,68 Å

Таблица 2
 Расчётные величины стандартных энтальпий образования ионов, присутствующих в системе (H_0), ионных пар ассоциацией ионов (ΔH_1), реакций обмена противоиона катализатора на нуклеофил (глицинат-анион) (ΔH_2), 4-нитрофенолят-аниона на глицинат-ион (ΔH_3) и междуионные расстояния в оптимизированных структурах контактных ионных пар $d(Q^+ - X^-)$

Соединение	$d(Q^+ - X^-)$, Å	Изменение энтальпии реакции, кДж/моль		
		ΔH_1^0	ΔH_2^0	ΔH_3^0
$[P(Ph)_4]^+ Cl^-$	2.54	-368	38	-142
$[P(Ph)_4]^+ Br^-$	2.68	-318	-8	-92
$[P(Ph)_4]^+ J^-$	2.76	-251	-71	-29
$[P(Ph)_4]^+ Gli^-$	2.19	-326		-100
$[P(Ph)_4]^+ OPhNO_2^-$	2.03	-222	-100	
	2.81	-414	-372	-130
	2.59	-368		-84
	2.47	-285	-84	
$(C_2H_5)_4N^+ Gli^-$	2.16	-435		-113

Продолжение табл. 2

$(C_2H_5)_3-N^+-CH_2-C_6H_5\ Gli^-$	2.37	-389		-84
$(C_2H_5)_4^+ 4-NO_2-C_6H_4O^-$		-318	-113	
$(C_2H_5)_3-N^+-CH_2-C_6H_5 4-NO_2-C_6H_4O^-$		-301	-84	
	2.53			
	2.63			-48

Полученные расчетные величины стандартных энтальпий обмена ионной пары катиона катализатора и нуклеофила – глицинат аниона ΔH_{QY} сопоставлены с удельными константами скорости реакции в двухфазной системе $k_{y0} = \frac{k_n}{C_{кат}}$, (k_n – наблюдаемая константа скорости реакции (1) в изучаемой двухфазной системе, c^{-1} , $C_{кат}$ – концентрация межфазного катализатора, М.), которые представлены на рис. 2.

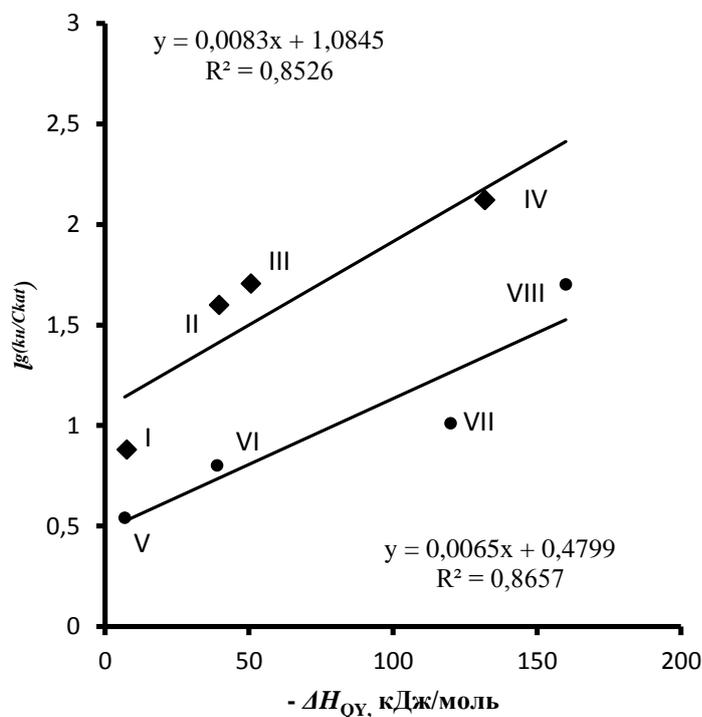


Рис. 2. Зависимость $\lg(k_n / C_{кат})$ от величины изменения стандартной энтальпии обмена противоиона катализатора на нуклеофил ΔH_{QY} . Катализаторы: тетраэтиламмония хлорид (I), триэтилбензиламмония хлорид (II), цетилпиридиния хлорид (III), тетрафенилфосфония хлорид (IV), тетраэтиламмония бромид (V), триметилцетиламмония бромид (VI), тетрафенилфосфония бромид (VII), метилцетилиммидазолия бромид (VIII).

Как видно из рис. 2, между величинами энтальпий обмена противоиона катализатора на нуклеофил установлены симбатные линейные однофакторные зависимости для хлоридных и бромидных ониевых солей (I–VIII), которые описываются уравнениями:

$$\lg\left(\frac{k_n}{C_{кат}}\right) = -(8.3 \pm 1.2) \cdot 10^{-3} \Delta H_{QY} + (1.08 \pm 0.03), r^2 = 0.85;$$

$$\lg\left(\frac{k_n}{C_{кат}}\right) = -(6.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-3} \Delta H_{QY} + (0.48 \pm 0.13), r^2 = 0.86.$$

Аналогичная зависимость была установлена нами ранее [8] для межфазно-каталитической реакции гидролиза активированных эфиров N-защищенных аминокислот в двухфазной системе жидкость/жидкость. Как видно из рис. 2, чем меньше величина стандартной энтальпии реакции образования активной формы межфазного катализатора (процесс (5)), тем выше эффект последнего, т.е. процесс (1) в целом определяется энергетическим фактором.

Выводы. Каталитическая эффективность ониевых солей в межфазнокаталитических процессах аминолиза в двухфазной системе жидкость/жидкость определяется величиной стандартной энтальпии реакции образования активной формы катализатора. Эта величина может быть использована как количественный параметр оценки эффективности ониевых солей как межфазных катализаторов в экстракционном механизме межфазного катализа. Полученная количественная связь представляет собой готовое полуэмпирическое уравнение для подбора эффективных катализаторов в реакции аминолиза активированных N-защищенных эфиров аминокислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Albanese Domenico. Phase Transfer Catalysis / Albanese Domenico, Penso Michele. – 2020. – P. 1–29.
2. Hashimoto T. The Basic Principle of Phase-Transfer Catalysis and Some Mechanistic Aspects. Asymmetric Phase Transfer Catalysis. / T. Hashimoto, K. Maruoka, (Eds.: K. Maruoka). – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 1–8.
3. Yadav G.D. Insight into Green Phase Transfer Catalysis / G.D. Yadav, Y. B. Jadhav // Chem. Engin. Sci. – 2003. – No 6. – P. 1–32.
4. Małkosza Mieczysław. Interfacial Processes – The Key Steps of Phase Transfer Catalyzed Reactions / M. Małkosza, M. Fedoryński // Catalysts. – 2020. – No 10 (12). – 1436 p.
5. Аминолиз активированных эфиров аминокислот в двухфазной системе бутанол/вода / О.В. Баранова, В.В. Космынин, В.А. Савелова и др. // Вісн. Донецк нац. ун-ту, Сер. А: Природн. науки. – 2006. – Вып. 1. – С. 302–306.
6. Квантово-химическое исследование влияния структуры субстратов лакказного окисления на энергию О-Н связи / О.В. Баранова, В.С. Дорошкевич, М.А. Рябцева и др. // Донецкие чтения 2018: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы III Международной научной конференции (Донецк, 25 октября 2018 г.). – Том 2: Химиико-биологические науки / под общей редакцией проф. С.В. Беспаловой. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2018. – 356 с.
7. Hydroxide ion initiated reaction in phase transfer catalysis / M. Halpern, M. Yonowich-Weiss, Y. Sasson, M. Rabinovich // Tetrahedron Lett. – 1981. – Vol. 22. – P. 703–704.
8. Baranova O.V. Estimation of the catalytic activity of onium chlorides and bromides in the alkaline hydrolysis of amino acids esters / A.N. Shendrik, O.V. Baranova, V.S. Doroshkevich // Russian Journal of Organic Chemistry, 2012. – N5. – P. 663–666.

Поступила в редакцию 09.09.2021 г.

QUANTITATIVE ESTIMATION OF THE ACTIVITY OF ONIUM SALTS IN THE PHASE TRANSFER CATALYTIC REACTION OF AMINOLYSIS OF ACTIVATED AMINO ACID ETHERS

V.S. Doroshkevich, O.V. Baranova

The relationship between the catalytic activity of a number of onium salts in the aminolysis of 4-nitrophenyl ether of N-benzyloxycarbonylglycine in a two-phase liquid – liquid system and the calculated value of the standard enthalpy of exchange of anions in ionic vapors with a catalyst cation was studied. The value of the standard enthalpy of exchange of the ionic pair of the cation of ammonium, phosphonium, pyridinium, imidazolium and benzimidazolium salts and the nucleophile can be used to assess the catalytic activity of onium salts in interfacial processes of acyl transfer.

Keywords: aminolysis, ion pair, onium salts, catalytic activity, quantum-chemical calculations, phase transfer catalysis, onium salts, enthalpy of reaction.

Баранова Оксана Викторовна

кандидат химических наук, доцент;
доцент кафедры биохимии и органической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: o.baranova@donnu.ru

Baranova Oksana Viktorovna

Candidate of Chemical Sciences, Docent;
Associate Professor of the Department of
Biochemistry and Organic Chemistry, SEI HPE
"Donetsk National University", Donetsk, DPR.

Дорошкевич Виктор Сергеевич

научный сотрудник ГОУ ВПО «Донецкий
национальный университет», г. Донецк, ДНР.
E-mail: v.doroshkevich@donnu.ru

Doroshkevich Viktor Sergeevich

Researcher, SEI HPE "Donetsk National University",
Donetsk, DPR.

УДК 543.42.062

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АВТОМОБИЛЬНОМ ТОПЛИВЕ И СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ МЕТОДАМИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

© 2021. А.Н. Рокун

Обоснована и разработана новая технология подготовки проб нефтепродуктов для атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа с применением микроэмульсий, позволяющая проводить прямое атомное спектральное определение металлов в нефтепродуктах. При использовании предложенной технологии достигается повышение экспрессности, снижение предела обнаружения и упрощение пробоподготовки спектроскопических методов определения меди, железа, марганца, никеля, хрома, цинка, кобальта, кадмия, свинца, молибдена, лития в бензине и смазочных маслах.

Ключевые слова: нефтепродукты, прямой анализ, пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, пламенная фотометрия, микроэмульсия.

Введение. Актуальность исследуемой проблемы связана с тем, что качество автомобильного топлива и смазочных масел является важным фактором, влияющим на экологические проблемы окружающей среды и безаварийную работу автомобильного транспорта. Металлы поступают в нефтепродукты в виде различных присадок, добавляемых специально с целью улучшения их качества, а также из материнской нефти в процессе ее переработки и при эксплуатации двигателей автомобилей [1].

Содержание металлов в нефтепродуктах регламентируется технологическими условиями и стандартами [2–3]. Существующие методы их определения [4–7] имеют ряд недостатков. Отсюда актуальной проблемой является их совершенствование с целью повышения экспрессности, избирательности, экологичности. Присутствие металлов в виде металлоорганических соединений, сложная органическая матрица, широкий диапазон содержания металлов делают нефтепродукты одними из самых трудных объектов для количественного определения металлов.

Из всех методов, используемых для определения металлов в нефтепродуктах, пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия является наиболее удобным методом вследствие избирательности, экспрессности, доступности. Однако ее использование ограничивается высоким содержанием ненасыщенных углеводородов, применением высокотемпературного пламени ацетилен-динитроксид. При этом наибольшую трудность вызывает необходимость применения для градуировки малодоступных в настоящее время металлоорганических стандартных образцов.

Широко используемым, детально теоретически обоснованным, изученным на практике способом получения градуировочных растворов для атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа является применение стандартных образцов – неорганических соединений металлов. В настоящее время имеется огромный выбор неорганических соединений, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к стандартным образцам. Напротив, металлоорганических соединений, удовлетворяющих требованиям к стандартным образцам, мало. Они недостаточно изучены, являются малодоступными, дорогими.

Поэтому в арсенале химиков-аналитиков имеются в основном неорганические стандартные вещества. Для того чтобы их использовать для градуировки, необходимо создание условий, при которых металлоорганические и неорганические соединения

будут давать одинаковые градуировочные зависимости, что достигается в прямых методах при создании эмульсий и микроэмульсий проб.

Постановка задачи. Существующие стандартные методы анализа топлива и моторных масел не могут быть использованы для скринингового анализа, что существенно снижает эффективность оперативного контроля. Такая задача может быть решена при повышении экспрессности стадии пробоподготовки в существующих инструментальных методах анализа.

Целью данной работы явилось исследование возможности подготовки проб нефтепродуктов для спектроскопического анализа с применением микроэмульсий, позволяющее проводить прямое атомное спектральное определение металлов в нефтепродуктах для достижения экспрессности, снижения предела обнаружения и упрощения пробоподготовки.

Экспериментальная часть. Измерения проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра «Сатурн-3» в пламени ацетилен-воздух и ацетилен-динитроксид. Применяли двухлучевую схему работы прибора. Использовали лампы с полым катодом типа ЛТ-2 и высокочастотные безэлектродные лампы типа ВСБ-2.

Исследование фазового равновесия бензин-изопропиловый спирт (ИПС)-вода или раствор смазочного масла в бутаноле-ИПС-вода проводили методом турбидиметрического титрования. ИПС был выбран в связи с тем, что он хорошо растворим как в бензине, так и в воде; кроме того, он положительно влияет на величину аналитического сигнала в методе атомно-абсорбционной спектроскопии. В модельных экспериментах бензин заменяли на гептан, вследствие чего была исследована также возможность получения микроэмульсии гептан-спирт-вода.

Методика проведения исследований была следующей. В колбу для титрования помещали аликвоту бензина, гептана, бутанола или раствора смазочного масла в бутаноле, прибавляли различные объемы ИПС, тщательно перемешивали. К полученному прозрачному раствору из бюретки прибавляли дистиллированную воду до точки помутнения, которую наблюдали визуально. Кроме того, проводили измерение оптической плотности полученной эмульсии в этот момент на фотоэлектроколориметре при длине волны 590 нм. Оптическая плотность полученной эмульсии изменялась от 0,01 до 0,02. Результаты исследований обработаны и представлены в виде трехкомпонентных диаграмм фазового равновесия на рис. 1 и 2. С помощью данных диаграмм выбирали соотношение объемов бензина, раствора смазочного масла в бутаноле, ИПС и воды для получения прозрачных устойчивых микроэмульсий. Этот состав может изменяться в широких пределах.

Область существования микроэмульсии вода-гептан-ИПС уже, чем микроэмульсии, в которой вместо гептана использовали бензин марки А-92. Это объясняется тем, что в состав бензина входят различные кислородосодержащие соединения, которые способствуют большему удерживанию воды в составе микроэмульсии, чем алканы. Было установлено, что добавление 60 % ИПС значительно повышает аналитический сигнал элементов и не создает помех в пламени. Прибавление большей концентрации ИПС способствует появлению неселективного поглощения и поэтому нежелательно. Таким образом, рекомендуемый состав микроэмульсии бензина следующий: 20 % об. бензина, 60 % об. ИПС и 20 % об. воды. Как видно из рис. 2, при введении в бутиловый спирт смазочного масла область существования микроэмульсии сужается.

Полученные микроэмульсии распыляли в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряли аналитический сигнал в режиме «абсорбция» или «эмиссия».

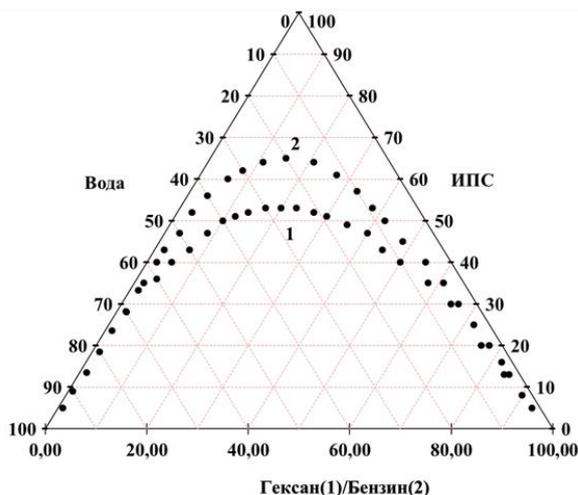


Рис. 1. Диаграмма равновесий:
1 – изопропиловый спирт-гептан-вода;
2 – изопропиловый спирт-бензин-вода

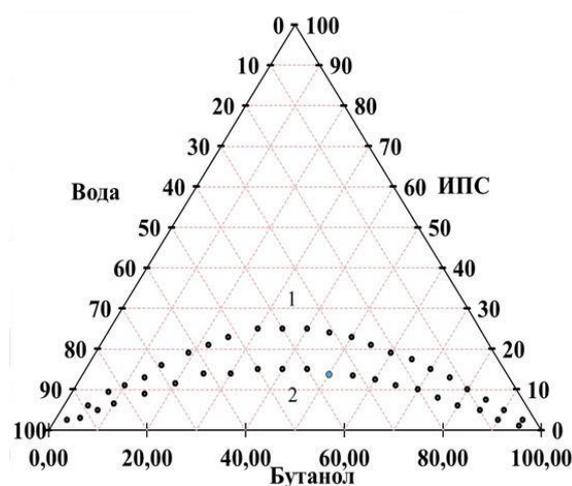


Рис. 2. Диаграмма равновесий:
1 – бутиловый спирт-изопропиловый спирт-вода;
2 – раствор масла 4 г/л в бутиловом спирте - изопропиловый спирт-вода

На примере молибдена изучено влияние химической формы соединения металла (рис. 3) и природы матрицы (рис. 4) на его атомно-абсорбционное определение. Так, при одинаковой концентрации в микроэмульсии железа и марганца, приготовленных из неорганических стандартных образцов (карбонильного железа и молибдата аммония) и из металлоорганических (ферроцена и метилциклопентадиенила трикарбонила марганца (ММТ) соответственно) наблюдается одинаковая абсорбционность исследуемых металлов в обогащенном пламени ацетилен-воздух. В то же время для молибдена в случае применения гексакарбонила молибдена (ГКМ) наблюдается большая чувствительность, чем для молибдата аммония (рис. 3).

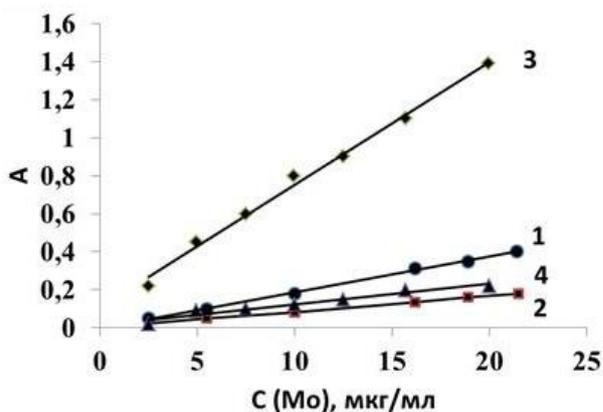


Рис. 3. Влияние химической формы соединения на атомное поглощение молибдена: пламя ацетилен-воздух:
1 – $\text{Mo}(\text{CO})_6$; 2 – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$;
пламя ацетилен-дinitроксид:
3 – $\text{Mo}(\text{CO})_6$; 4 – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

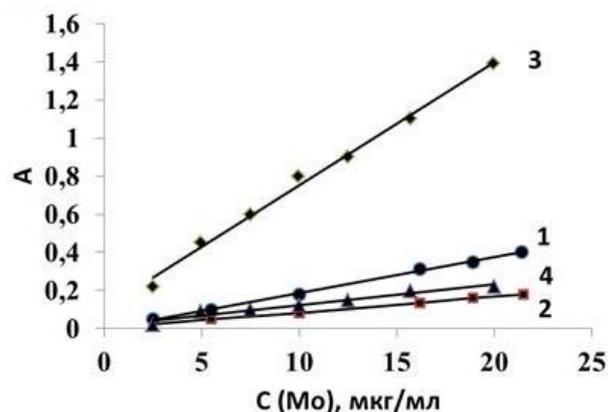


Рис. 4. Градуировочные графики для определения молибдена в пламени ацетилен-дinitроксид, полученные с использованием ГКМ в разных матрицах:
1 – изооктан-гептан-бутанол-SDS-вода; 2 – изооктан-гептан-ИПС-вода; 3 – изооктан-гептан-ИПС; 4 – изооктан-гептан

Аналогичное исследование было проведено в пламени ацетилен-дinitроксид (рис. 3).

Видно, что чувствительность атомно-абсорбционного определения молибдена из растворов с использованием ГКМ выше, чем из растворов с использованием молибденовокислого аммония. Следовательно, процесс атомизации молибдена из ГКМ протекает легче. Из проведенных исследований можно сделать вывод, что при определении молибдена методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии для приготовления градуировочных растворов необходимо использовать соединения молибдена, находящиеся в той же химической форме, что и в пробе.

Установлено, что чувствительность определения молибдена в микроэмульсии изооктан-гептан-бутиловый спирт-додецилсульфат натрия (SDS)-вода выше, чем в микроэмульсии изооктан-гептан-изопропиловый спирт-вода, и выше, чем в смесях растворителей изооктан-гептан и изооктан-гептан-изопропиловый спирт. Следовательно, для установления содержания ГКМ в бензинах необходимо проводить атомно-абсорбционное определение молибдена с использованием стандартных образцов ГКМ. Причем наиболее высокая чувствительность атомно-абсорбционного определения молибдена наблюдается в случае эмульсии бензин-бутиловый спирт-додецилсульфат натрия-вода (рис. 4).

Для снижения предела обнаружения металлов в автомобильном топливе необходимо уменьшение сигнала фона при атомно-абсорбционных измерениях. Этому способствует увеличение содержания воды в микроэмульсии. С этой целью изучена возможность применения анионного высокомолекулярного ПАВ додецилсульфата натрия. Было установлено, что образуется устойчивая микроэмульсия состава: 5 мл бензина, 5 мл бутанола, 2 г додецилсульфата натрия, вода – до общего объема 25 мл (примерно 13,2 мл). Такая микроэмульсия содержит более 50 % об. воды. Устойчивой является также микроэмульсия, содержащая более 70 % об. воды, например, состава: 14 % об. бензина, 14 % об. бутанола, 72 % об. водного раствора додецилсульфата натрия с концентрацией 56 мг/мл. Выбранные оптимальные условия получения микроэмульсии положены в основу методик атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного определения металлов в автомобильном топливе и смазочных маслах.

Пределы обнаружения исследуемых элементов по разработанным методикам приведены в табл. 1. В данной таблице представлены также интервалы определяемых концентраций и относительное стандартное отклонение результатов.

Таблица 1

Метрологические характеристики методик определения в бензине исследуемых элементов на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3

Элемент	Предел обнаружения, мкг/мл	Интервал определяемых концентраций, мкг/мл	S_r
Медь	0,12	0,6 – 40	0,01 – 0,02
Железо	0,17	3,5 – 30	0,02 – 0,05
Марганец	0,60	1 – 30	0,02 – 0,04
Никель	0,70	1,5 – 40	0,01 – 0,02
Хром	0,33	1 – 40	0,02 – 0,04
Цинк	0,11	0,25 – 30	0,02 – 0,08
Кобальт	0,03	1 – 20	0,02 – 0,04
Кадмий	0,008	0,5 – 20	0,01 – 0,02
Свинец	0,005	0,5 – 20	0,01 – 0,03
Молибден	2,0	5 – 50	0,03 – 0,05

По разработанным методикам было определено содержание металлов в различных пробах автомобильного топлива (табл. 2).

Таблица 2

Содержание металлов в пробах автомобильного топлива

Определяемый элемент	Найдено, мг/кг					
	Бензин АЗС РТК		Бензин из топливного бака аварийного автомобиля		Дизельное топливо	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r
хром	менее 0,33	–	менее 0,33	–	менее 0,33	–
железо	2,20±0,11	0,04	40±2	0,04	2,37±0,05	0,02
никель	1,46±0,08	0,04	2,16±0,08	0,03	менее 0,70	–
медь	0,40±0,01	0,02	0,23±0,01	0,04	0,40±0,02	0,04
свинец	0,91±0,09	0,08	2,00±0,05	0,06	6,67±0,21	0,03
цинк	0,12±0,03	0,04	менее 0,01	–	4,06±0,11	0,02
марганец	0,20±0,01	0,04	68±3	0,03	1,54±0,08	0,04
кобальт	менее 0,003	–	менее 0,003	–	менее 0,003	–
кадмий	менее 0,008	–	менее 0,008	–	менее 0,008	–
молибден	менее 2	–	менее 2	–	менее 2	–

Пробы автомобильного топлива непосредственно использовали для получения микроэмульсии, а вязкие смазочные масла сначала растворяли в подходящем органическом растворителе, а затем готовили эмульсию. Исследовали растворимость на примере смазочного масла Mobilgrease, в котором содержится литий в виде оксистеарата. Навеску масла массой 0,1 г, взвешенную с точностью до четвертого десятичного знака, растворяли в 25 мл соответствующего растворителя при комнатной температуре при нагревании до 80 °С и параллельно в ультразвуковом диспергаторе. Полученные растворы отфильтровывали через фильтр «синяя лента», промывали и разбавляли до нужного объема этим же растворителем. Осадок на фильтре обрабатывали соляной кислотой, переносили в колбу вместимостью 25 мл и разбавляли до метки водой.

Определяли содержание лития (в пересчете на оксистеарат) в полученных растворах методом эмиссионной фотометрии пламени. Учитывали содержание лития в осадке и в растворе. Полученные данные приведены в табл. 3, из которой видно, что наиболее полно исследуемое смазочное масло растворяется в бутиловом спирте при нагревании или при дополнительной ультразвуковой обработке.

Таблица 3

Сравнительная характеристика растворимости смазочного масла в различных органических растворителях при определении лития

Растворитель	Содержание лития, %			Содержание оксистеарата лития, %
	раствор	осадок	всего	
Бутанол	0,210	0,092	0,302	12,6
Бутанол (нагревание)	0,302	–	0,302	12,6
Бутанол (ультразвук)	0,302	–	0,302	12,6
Ацетон	0,025	0,275	0,300	12,5
Гексан	0,093	0,207	0,300	12,5
Бензин АИ 76	0,118	0,182	0,300	12,5

Для определения следовых количеств микроэлементов, не входящих в нефтепродукты в виде присадок, необходимы большие навески масла, что требует большей концентрации бутанола, однако прозрачной микроэмульсии в этом случае трудно добиться.

При концентрации масла 10–20 г/л наблюдается опалесценция, однако эмульсии устойчивы в течение нескольких суток. Поэтому для пламенного атомно-абсорбционного или атомно-эмиссионного определения металлов можно использовать такие гомогенные и устойчивые во времени эмульсии.

В спектроскопических методах органические растворители оказывают значительное влияние на величину аналитического сигнала. С целью выбора оптимальных условий пламенно-фотометрического определения исследовали влияние спиртов на величину интенсивности аналитического сигнала лития. Полученные данные обобщены в табл. 4.

Влияние спиртов оценивали по изменению аналитического сигнала, который рассчитывали по формуле:

$$\Delta I / I = \frac{I - I_0}{I_0},$$

где I_0 – интенсивность излучения лития в водном растворе, без добавки спирта, I – интенсивность излучения лития в водном растворе с добавкой спирта.

Из данных таблицы 4 следует, что добавки органических веществ повышают интенсивность излучения лития как в водных растворах, так и в микроэмульсии, поэтому для получения достоверных результатов необходимо проводить определение либо методом добавок, либо методом градуировочного графика, вводя в градуировочные растворы навеску базового масла, не содержащего определяемых элементов. Экспериментально установлено, что в отсутствие лития (контрольный опыт), аналитический сигнал микроэмульсии незначим.

Таблица 4

Влияние органических растворителей на величину интенсивности аналитического сигнала лития $C(\text{Li}) = 0,400$ мкг/мл

Органический растворитель	Относительное изменение интенсивности сигнала $(\Delta I/I) \cdot 100\%$ концентрация органического растворителя $C_{\text{доб}}$, % об.		
	0,40	2,0	8,0
Этиловый спирт	16	29	42
Изопропиловый спирт	19	35	45
Бутиловый спирт	22	39	51
Ацетон	52	75	98

Правильность разработанной методики определения лития проверяли методом добавок, а также сравнением со стандартными методами ASTM. В табл. 5, 6 представлены результаты исследований.

Таблица 5

Проверка правильности результатов пламенно-фотометрического определения лития в смазочном масле методом «введено-найдено» ($n = 5$; $P = 0,95$)

Введено	Концентрация лития, %	
	Найдено	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r
0,150	$0,150 \pm 0,005$	0,02
0,300	$0,299 \pm 0,009$	0,04

Таблица 6

Проверка правильности результатов определения лития сравнением с результатами независимого метода ($P = 0.95$; $n = 6$)

Марка масла	Найдено лития, %			
	разработанная методика		экстракционно-пламенно-фотометрическое определение [8]	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r
Mobilgrease XHP 222 NLGI 2	$0,302 \pm 0,006$	0,02	$0,295 \pm 0,012$	0,06

Найденные оптимальные условия существования микроэмульсии положены в основу растворения проб масла для пламенного атомно-абсорбционного определения элементов. С целью выбора оптимальных условий для атомно-абсорбционного определения следов металлов в маслах исследовали влияние изопропилового спирта на атомное поглощение элементов, в связи с тем, что изопропиловый спирт был выбран в качестве растворителя масел. Концентрацию изопропилового спирта варьировали от 10 до 80 %. Результаты исследований приведены в табл. 7.

Таблица 7

Влияние добавок изопропилового спирта (ИПС) на величину относительного изменения абсорбционности при атомно-абсорбционном определении металлов

Объемная доля ИПС, % об.	$\Delta A/A$		
	кальций	магний	цинк
10	0,08	0,08	0,10
20	0,19	0,42	0,42
30	0,19	0,55	0,68
40	0,20	0,67	0,79
50	0,24	0,70	0,93
60	0,29	0,85	1,10
70	0,30	0,98	1,30
80	0,32	1,10	1,57

Влияние спирта оценивали по изменению аналитического сигнала, который рассчитывали по формуле: $\Delta A / A = \frac{A - A_0}{A_0}$, где A_0 – атомное поглощение элемента в водном растворе, без добавки спирта, A – атомное поглощение элемента в водном растворе с добавкой спирта.

Из данных табл. 7 видно, что изопропиловый спирт повышает чувствительность определения для всех элементов (относительное изменение абсорбционности во всех случаях больше нуля).

Было доказано, что добавки масла оказывают депрессирующее влияние на атомное поглощение металлов. Одной из возможных причин этого является присутствие в смазочных маслах фосфатов. Известно, что фосфат-ионы отрицательно влияют на атомное поглощение кальция, цинка, магния вследствие образования трудно диссоциирующих фосфатов этих элементов в пламени.

Указанные помехи значительно снижаются или почти полностью исчезают в присутствии таких «освобождающих» агентов, как соли лантана или стронция. Соли стронция содержат примеси кальция и магния, что обуславливает большой сигнал холостого опыта, поэтому для устранения влияния фосфатов использовали «освобождающий» буфер – нитрат лантана.

Эффективность буферного раствора оценивали по возрастанию аналитического сигнала, который рассчитывали по формуле: $\Delta A / A = \frac{A - A_0}{A_0}$, где A_0 – атомное поглощение элемента в микроэмульсии масло – вода без добавки соли лантана; A – атомное поглощение элемента в растворе микроэмульсии масло – вода с добавкой соли лантана. Результаты исследований представлены в табл. 8.

Таблица 8

Влияние добавки нитрата лантана на атомное поглощение металлов

C(La(NO ₃) ₃), мг/мл	$\Delta A/A$		
	кальций	магний	цинк
1,0	–	–	–
2,0	0,02	0,06	0,07
3,0	0,03	0,09	0,09
4,0	0,07	0,10	0,14
5,0	0,22	0,10	0,24
6,0	0,36	0,10	0,33
7,0	0,38	0,10	0,34
8,0	0,38	0,10	0,32
9,0	0,37	0,07	0,27
10,0	0,36	0,05	0,24
11,0	0,35	0,02	0,21

Видно, что для магния и цинка чувствительность увеличивается в присутствии 2–6 мг/мл La(III), при концентрации 6–8 мг/мл практически не изменяется для всех элементов, а при большей концентрации уменьшается, возможно, вследствие роста холостого опыта. Оптимальные условия атомно-абсорбционного определения и выбор условий образования микроэмульсии масла были положены в основу методики атомно-абсорбционного определения кальция, магния, цинка в промышленных и моторных маслах. Определены содержания кальция, магния, цинка в смазочных маслах различных марок. Разработанная методика отличается экспрессностью и хорошей сходимостью результатов, которая не превышает 4 % относительных (табл. 9).

Таблица 9

Результаты определения металлов в смазочных маслах (P = 0,95; n = 6)

Марка масла	Найдено, %					
	цинк		кальций		магний	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r	$\bar{x} \pm \Delta x$	S_r
ИГП-30	0,039 ± 0,001	0,03	менее 0,002	–	менее 0,002	–
M ₁₀ B ₂	0,040 ± 0,002	0,03	0,081 ± 0,004	0,03	менее 0,002	–
M ₁₄ B ₂	0,129 ± 0,003	0,02	0,152 ± 0,004	0,04	0,019 ± 0,001	0,06
M-10 ДМ	0,038 ± 0,002	0,04	0,301 ± 0,008	0,04	менее 0,002	–

Выводы. Для повышения экспрессности, избирательности и точности определения примесных металлов и металлов, входящих в состав технологических присадок к автомобильному топливу и смазочным маслам, разработан системный подход к пробоподготовке для последующего спектроскопического анализа. С целью получения микроэмульсий проб нефтепродуктов, удовлетворяющих требованиям к

водно-органическим системам для пламенной атомизации, изучены многокомпонентные равновесия в системах: изопропиловый спирт-бутиловый спирт-вода, бензин-бутиловый спирт-додецилсульфат натрия-вода, бензин-изопропиловый спирт-вода, смазочное масло-изопропиловый спирт-бутиловый спирт-вода. На этой основе впервые разработаны экспрессные методики прямого атомно-абсорбционного и пламенно-фотометрического определения железа, марганца, молибдена, кальция, магния, цинка, лития, никеля, хрома, кобальта, кадмия, свинца в автомобильном топливе и смазочных маслах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы / А.В. Колодяжный, Т.Н. Ковальчук, Ю.В. Коровин, В.П. Антонович // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 90-104.
2. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия: ГОСТ 32513-2013. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 17 с.
3. Топливо дизельное евро. Технические условия: ГОСТ 32511-2013. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 23 с.
4. Современные способы определения микроэлементов в нефти и ее отдельных фракциях / Т.А. Марютина, О.Н. Катасонова, Е.Ю. Савонина, Б.Я. Спиваков // Журн. аналит. химии. – 2017. – Т. 72, № 5. – С. 417-436.
5. Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES): ASTM D5185-02e2. – Introduced 2001-01-10. – West Conshohocken, PA: ASTM Committee on Standards, 2001 – 5 p.
6. Standard Test Method for Manganese in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy: ASTM D3831-01. – Introduced 2012-06-01. – West Conshohocken, PA: ASTM Committee on Standards, 2010. – 4 p.
7. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry: ASTM D5863-00a. – Introduced 2000-01-01. – West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2011. – 7 p.
8. Коваленко А.П. Пламенно-фотометрическое определение лития в литийорганических продуктах / А.П. Коваленко, В.Ю. Маврин, И.И. Евгеньева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70, № 4. – С. 21-22.

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

DETERMINATION OF METALS IN AUTOMOTIVE FUEL AND LUBRICATING OILS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY AND ATOMIC EMISSION FLAME PHOTOMETRY

A.N. Rokun

The new technology for petroleum products samples preparation for atomic absorption and atomic emission analysis using microemulsions was proposed, which allows to carry out the direct atomic spectral determination of copper, iron, manganese, nickel, chromium, zinc, cobalt, cadmium, lead, molybdenum, lithium in petroleum products. The proposed technique flows to decrease the analysis duration, to reduce the detection limit and to simplify the sample preparation.

Keyword: oil products, direct analysis, flame atomic absorption spectrometry, flame photometry, microemulsion.

Рокун Антонина Николаевна

кандидат химических наук, доцент;
доцент кафедры аналитической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный
университет», г. Донецк, ДНР.
E-mail: rokun@mail.ru

Rokun Antonina Nikolaevna

Candidate of Chemical Sciences, Docent;
Associate Professor at the Department of Analytical
Chemistry, Donetsk National University,
Donetsk, DPR.
E-mail: rokun@mail.ru

УДК 544.463:532.612:631.4

ЭТОКСИЛИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

© 2021. С.Л. Хилько, О.И. Невечера, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова, А.С. Хилько

Методом механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате получены этоксилированные производные галогензамещенных бензойных кислот. Процесс этоксилирования осуществляли при взаимодействии бензойных кислот с образцами полиэтиленгликоля различной молекулярной массы (ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500). Продукты реакции охарактеризованы методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования. Установлено, что процесс этоксилирования с участием ПЭГ-1500 протекает с большим выходом, чем с ПЭГ-6000.

Ключевые слова: бензойная кислота; *орто*- и *мета*-хлорбензойные кислоты; *орто*- и *мета*-бромбензойные кислоты; *орто*-иодбензойная кислота; полиэтиленгликоль (ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500); механохимические реакции; ИК спектроскопия; кислотно-основное потенциометрическое титрование.

Введение. Проблема инициирования химических реакций механическими силами в настоящее время является актуальной, поскольку это связано с перспективами использования таких реакций в области создания новых технологических процессов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с традиционными методами [1]. Механическое воздействие приводит к необратимым изменениям формы и размеров твердого тела и сопровождается перемещениями атомов (молекул, ионов) в его объеме друг относительно друга. При этом имеет место механизм миграции структурных дефектов – деформационное перемешивание [2]. Благодаря явлению деформационного перемешивания проведение механохимических реакций в смесях твердых тел возможно при комнатной температуре. Эффект механической активации, как правило, требует больших плотностей энергии в рабочем пространстве. Механохимические эффекты, в основном, реализуются в аппаратах с высокой энергонапряженностью, таких как высокоинтенсивные вибрационные и центробежные. Использование этих аппаратов наиболее целесообразно именно в случае хрупких молекулярных кристаллов органических соединений.

Механохимическим превращениям твердых низкомолекулярных органических соединений посвящено относительно небольшое число исследований. В литературе описан ряд твердофазных механохимических реакций органического синтеза, таких как этерификация, циклизация, галогенирование, замещение галогена, гидрогенолиз, окисление, ацилирование и др. [3–7]. Исследование закономерностей протекания реакций механохимического органического синтеза является важным, поскольку такие реакции протекают в одну стадию (механическая обработка порошкообразного материала), при отсутствии растворителей, катализаторов, нагревания и с сокращением общего времени получения продукта.

Реакция этоксилирования (в общем виде, алкоксилирования) важна в органическом синтезе, поскольку продукты этой реакции используются в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, смачивающих, эмульгирующих, стабилизирующих агентов, растворителей и химических промежуточных соединений. Этоксилирование органических соединений с получением этоксилатов обычно проводят при добавлении этиленоксида к соединениям, содержащим активный водород

[8, 9]. Следует отметить, что проведение реакции этоксилирования химическими методами достаточно трудоемко и требует выполнения ряда условий: работа с газообразным оксидом этилена, наличие катализатора, длительность процесса, высокая температура [10–12]. Твердофазные механохимические реакции между молекулярными кристаллами органических веществ связаны, прежде всего, с радикальным механизмом реакций [13–15].

Известно, что галогензамещенные бензойные кислоты применяются в органическом синтезе [16] и как антибактериальные средства в технических жидкостях [17]. В результате реакции этоксилирования таких бензойных кислот возможно получение галогензамещенных неионогенных поверхностно-активных веществ, которые будут обладать бактерицидными свойствами.

Целью работы было проведение реакции этоксилирования галогензамещенных ароматических кислот полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500) механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов твердофазной реакции методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

Экспериментальная часть. Механохимические твердофазные реакции бензойной кислоты и ее галогензамещенных (*o*- и *m*-хлорбензойные, *o*- и *m*-бромбензойные и *o*-иодбензойная кислоты) с двумя образцами полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500) проводили при соотношении кислота : ПЭГ = 1 : 1 по массе в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла $296 \div 493$ м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1,13$ кг, составляла $334 \div 557$ Н ($F = M_T \times I$). Кинетическая энергия (K , Дж) рабочего тела массой M_T переходит в потенциальную энергию сил упругости деформируемых твердых частиц реакционной смеси, U_y , Дж [18]:

$$K = U_y = \frac{M_T V^2}{2},$$

где $V = A\omega = 2\pi\nu A = 0,942 \div 1,57$ м/с – виброскорость.

Количество энергии, приходящееся на единицу массы вещества (масса реакционной смеси, $m = 2$ г), составляло $K(U_y) / m = 0,25 \div 0,70$ Дж/г. Величина силы на единицу массы реакционной смеси, $F / m = 167,0 \div 278,5$ Н/г. Время механохимической активации смеси реагентов составляло $\tau_{AK} = 5$ минут.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr.

Количество карбоксильных групп определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значения pH растворов измеряли с помощью прецизионного pH-метра (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы солей бензойных кислот и продуктов их этоксилирования (50 мл 0,05 % растворов в 0,1 н NaOH) титровали 0,1 н раствором HCl. Точку эквивалентности определяли как максимум на дифференциальных кривых $\Delta pH / \Delta V = f(V_{HCl})$. Выход продуктов реакции (%) определяли как отношение разностей концентраций карбоксильных групп в растворах исходных кислот ($[COOH]_K$) и продуктов реакции ($[COOH]_П$) к концентрациям растворов исходных кислот:

$$\text{Выход (\%)} = \frac{[COOH]_K - [COOH]_П}{[COOH]_K} \cdot 100\%,$$

Результаты и их обсуждение. На рис. 1–4 приведены ИК спектры компонентов механохимических реакций: бензойных кислот, ПЭГ и продуктов их взаимодействия.

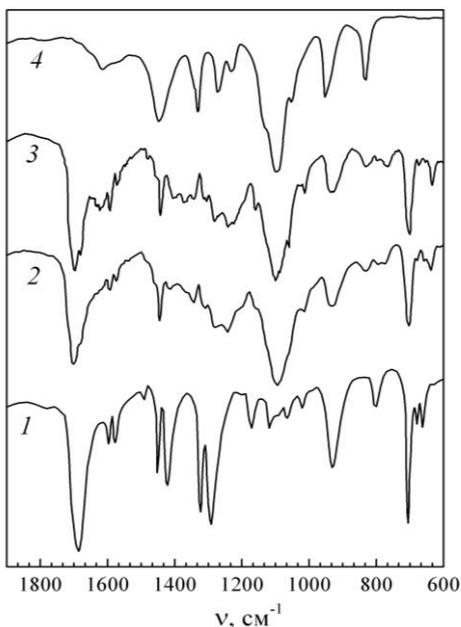


Рис. 1. ИК спектры образцов: 1 – бензойная кислота; 2 – бензойная кислота + ПЭГ-1500; 3 – бензойная кислота + ПЭГ-6000; 4 – ПЭГ-6000

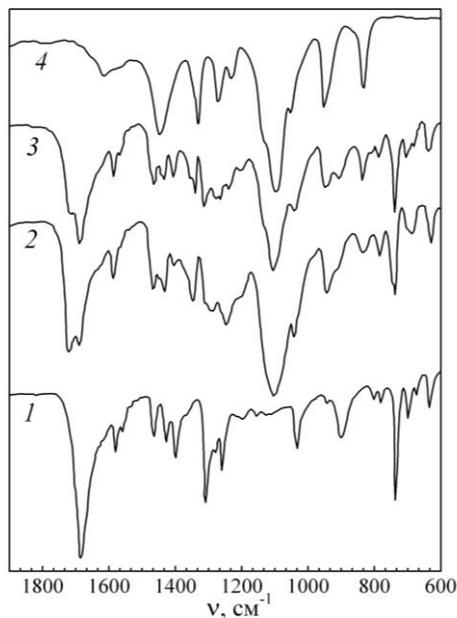


Рис. 2. ИК спектры образцов: 1 – *o*-хлорбензойная кислота; 2 – *o*-хлорбензойная кислота + ПЭГ-1500; 3 – *o*-хлорбензойная кислота + ПЭГ-6000; 4 – ПЭГ-6000

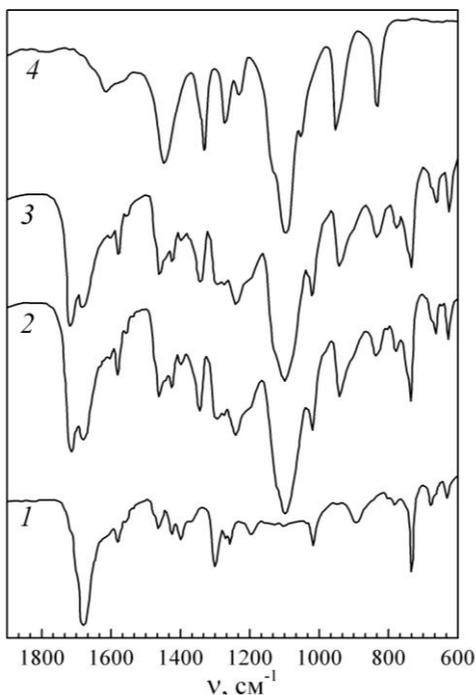


Рис. 3. ИК спектры образцов: 1 – *o*-бромбензойная кислота; 2 – *o*-бромбензойная кислота + ПЭГ-1500; 3 – *o*-бромбензойная кислота + ПЭГ-6000; 4 – ПЭГ-6000

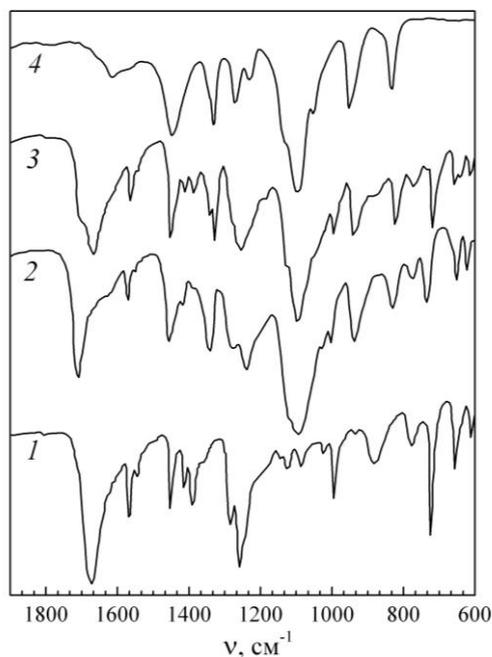


Рис. 4. ИК спектры образцов: 1 – *o*-иодбензойная кислота; 2 – *o*-иодбензойная кислота + ПЭГ-1500; 3 – *o*-иодбензойная кислота + ПЭГ-6000; 4 – ПЭГ-6000

В спектрах реакционных смесей присутствуют полосы поглощения исходных реагентов и новые полосы, которые можно отнести к продуктам реакции. В области валентных колебаний карбонильной группы регистрируются две полосы, одна из которых относится к исходной кислоте, а другая, смещенная в высокочастотную область на $20\text{--}35\text{ см}^{-1}$, может быть отнесена к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы образующегося соединения. Снижается интенсивность валентных OH -колебаний кислоты в области $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. После очистки путем высаживания избытка кислоты эти полосы исчезают. Изменения претерпевает область поглощения деформационных колебаний OH -групп в области $960\text{--}890\text{ см}^{-1}$. Вместо широкой полосы поглощения ПЭГ с максимумом при 960 см^{-1} регистрируются новые полосы при $950\text{--}940\text{ см}^{-1}$, что, возможно, связано как с наличием у ПЭГ второй, непрореагировавшей, OH -группы, так и со структурными изменениями в результате твердофазной реакции.

Это дает возможность предполагать, что в условиях механохимического синтеза бензойные кислоты взаимодействуют с ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500, однако реакция не проходит до конца.

Предполагаемая схема твердофазного синтеза этоксилированных производных бензойных кислот в условиях механохимической активации (МА) приведена на рис. 5.

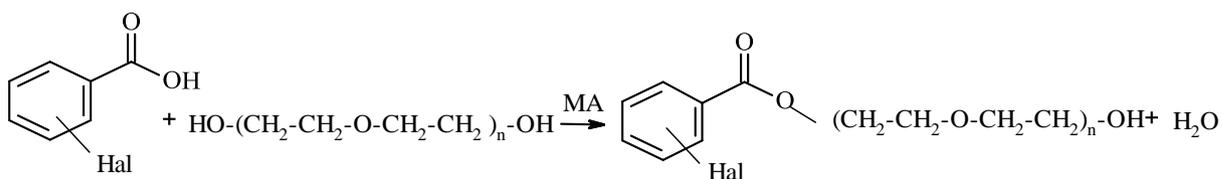


Рис. 5. Схема реакции этоксилирования галогензамещенных бензойных кислот механохимическим методом

Результаты потенциметрического кислотно-основного титрования галогензамещенных бензойных кислот и продуктов их взаимодействия с ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500 приведены в таблице.

Таблица

Характеристики бензойных кислот и продуктов их этоксилирования

Кислота	мг-экв/г кислоты в исходной реакционной смеси (теор./эксп.)	мг-экв/г кислоты в продукте реакции	Выход продукта реакции, %	Частота $\text{C}=\text{O}$ колебаний ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, см^{-1}) в ИК спектре	
				исходной кислоты	продукта реакции
Взаимодействие с ПЭГ-6000					
Бензойная	4,09 / 4,30	3,52	18	1688	1714
<i>o</i> -хлорбензойная	3,19 / 3,58	2,75	23	1694	1727
<i>m</i> -хлорбензойная	3,19 / 3,23	2,41	25	1698	1725
<i>o</i> -бромбензойная	2,49 / 2,65	1,78	32	1690	1727
<i>m</i> -бромбензойная	2,49 / 2,43	1,84	24	1688; 1693	1721
<i>o</i> -иодбензойная	2,02 / 2,31	1,48	35	1688	1722
Взаимодействие с ПЭГ-1500					
Бензойная	4,09 / 4,30	3,33	22	1688	1714
<i>o</i> -хлорбензойная	3,19 / 3,58	2,24	37	1694	1727
<i>o</i> -бромбензойная	2,49 / 2,65	1,48	44	1690	1726
<i>m</i> -бромбензойная	2,49 / 2,43	1,76	27	1688; 1693	1722
<i>o</i> -иодбензойная	2,02 / 2,31	1,19	48	1688	1724

Присоединение оксиэтиленовых групп может происходить по фрагментам молекул, содержащим «кислый» водород: группам OH, COOH, NH₂ [18, 19]. По данным потенциометрического титрования растворов галогенсодержащих бензойных кислот и продуктов их взаимодействия с ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500 в этоксилированных образцах уменьшается количество групп –COOH (таблица), что может указывать на участие этих групп в механосинтезе, то есть –COOH группа является реакционным центром, по которому протекает взаимодействие бензойных кислот с полиэтиленгликолем. Полученные данные согласуются с результатами этоксилирования гуминовых и некоторых ароматических кислот [20], где показано, что реакция может протекать по карбоксильным группам.

Механохимические превращения полимеров связаны с разрывом макромолекулярных цепей [3, 21–23]. При механическом воздействии на полиэтиленгликоль возможна деструкция его молекул с образованием более низкомолекулярных фрагментов [22, 23]. Взаимодействие карбоксильных групп бензойных кислот с олигомерными фрагментами полиэтиленгликоля или с его концевыми –ОН группами может приводить к образованию этоксилированных производных галогензамещенных бензойных кислот.

Как следует из данных таблицы, имеются отличия в процессах взаимодействия бензойных кислот с образцами полиэтиленгликоля различной молекулярной массы. Для всех исследованных кислот взаимодействие с ПЭГ-1500 приводит к большему выходу продуктов реакции по сравнению с ПЭГ-6000. Это может быть связано с большей деструкцией ПЭГ-1500 за счет перераспределения механической энергии в макромолекулах с меньшей молекулярной массой.

Таким образом, показана возможность твердофазного механохимического синтеза этоксилированных производных бензойных кислот в энергонапряженном вибрационном аппарате. Изменения структуры макромолекул этоксилированных производных бензойных кислот подтверждено методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования. Установлено, что выход продуктов реакции зависит от молекулярной массы полиэтиленгликоля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев В.В. Использование механохимии в создании «сухих» технологических процессов / В.В. Болдырев // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 12. – С. 48-52.
2. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 12. – С. 1031-1043.
3. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
4. Чуев В.П. Реакция ацилирования первичных ароматических аминов в условиях механохимического синтеза / В.П. Чуев, Л.А. Лягина, В.В. Болдырев // ДАН СССР. – 1990. – Т. 315, № 4. – С. 916-920.
5. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием / Н.З. Ляхов, Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, И.А. Ворсина // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 3. – С. 218-233.
6. Душкин А.В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов / А.В. Душкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – С. 251-274.
7. Kumar T. Achar. Mechanochemical synthesis of small organic molecules / Achar T. Kumar, A. Bose, P. Mal // Beilstein J. Org. Chem. – 2017. – V. 13. – P. 1907-1931.
8. Umbach W. Continuous alkoxylation process / W. Umbach, W. Stein // J. Am Oil Chem. Soc. – 1971. – V. 48, No 8. – P. 394-397.
9. Novel General Procedure for the Preparation of Homogeneous Nonionic Surfactants / P. Sallaya, L. Farkas, Z. Szlovák, G. Fogassy // J. Surfactants Deterg. – 2002. – V. 5, № 4. – P. 353-357.
10. O'Lenick A. J. Group selectivity of ethoxylation of hydroxy acids / A. J. O'Lenick // J. Society of Cosmetic Chemists. – 1993. – V. 44, No 6. – P. 319-328.

11. High Ethoxylated Alcohols with Narrow Distribution of Homologues / W. Hreczueh, W. Miszkiewicz, J. Szymanowski et al // J. Chem. Biotechnol. – 1996. – V. 67. – P. 53-60.
12. Ethylene Oxide Solubility and Ethoxylation Kinetics in the Synthesis of Nonionic Surfactants / M. Serio, R. Tesser, F. Felippone, E. Santacesaria // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – V. 34. – P. 4092-4098.
13. Радциг В.А. Механохимия полимеров глазами метода ЭПР (обзор) // Хим. физика. – 2004. – Т. 23, № 10. – С. 70-109.
14. Oprea C. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry / C. Oprea, C. Vasiliu-Oprea, F. Dan. – Cambridge: Cambridge Int. Sci., 2003. – 508 p.
15. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – С. 1935-1959.
16. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии / А.Е. Агрономов. – М.: Химия, 1990. – 560 с.
17. Антимикробные композиции, содержащие ароматические карбоновые кислоты и спиртовой растворитель: пат. 2325203 Рос. Федерация: МПК А 61 Q 17|00, А 61 К 8/36/ Тейлор Т.Т., Сейтц Э.П.Мл., Фокс П.С., Фалс Дж.Л.; заявитель и патентообладатель ЭЭ Дайал корпорейшн (US). – № 2006117688/15; заявл. 23.11.04; опубл. 27.05.08, Бюл. № 15. – 16 с.
18. Чуев В.П. Механохимический синтез фталазола / В.П. Чуев, Л.А. Лягина, Е.Ю. Иванов // ДАН СССР. – 1989. – Т. 307, № 6. – С. 1429-1432.
19. Sallaya P. Novel General Procedure for the Preparation of Homogeneous Nonionic Surfactant / P. Sallaya, L. Farkas, Z. Szlovák, G. Fogassy // J. Surfactants Deterg. – 2002. – V. 5. – P. 353-357.
20. Особенности реакции этоксилирования гуминовых и ароматических кислот / С.Л. Хилько, М.И. Рогатко, Р.А. Макарова и др. // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020/ – № 3-4. – С. 82-87.
21. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
22. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 342 с.
23. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology/ P. Balaz, M. Achimovicová, M. Balaz, P. Billik et al // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – P. 7571-7637.

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

ETHOXYLATION OF HALOGEN-SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS IN THE CONDITIONS OF SOLID-PHASE SYNTHESIS

S.L. Khil'ko, O.I. Nevecherya, R.A. Makarova, R.G. Semenova, A.S. Khil'ko

Ethoxylated derivatives of halogen-substituted benzoic acids were obtained by the method of mechanochemical solid-phase synthesis in a vibrating apparatus. The ethoxylation process was carried out by the interaction of benzoic acids with samples of polyethylene glycol of various molecular weights (PEG-6000 and PEG-1500). The reaction products were characterized by IR spectroscopy and acid-base potentiometric titration. It was found that the ethoxylation process with the participation of PEG-1500 proceeded with a higher yield than with PEG-6000.

Key words: benzoic acid; *ortho*- and *meta*-chlorobenzoic acids; *ortho*- and *meta*-bromobenzoic acids; *ortho*-iodobenzoic acid; polyethylene glycol (PEG-6000 and PEG-1500); mechanochemical reactions; IR spectroscopy; acid-base potentiometric titration.

Хилько Светлана Леонидовна

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ведущий научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Khil'ko Svetlana Leonidovna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Leading Researcher, SI "The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.
E-mail: sv-hilko@yandex.ru

Невечеря Оксана Ивановна

Младший научный сотрудник
ГУ «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: nevecherya@bk.ru

Макарова Раиса Александровна

Кандидат химических наук, старший научный
сотрудник ГУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: makarova.ra@yandex.ru

Семенова Римма Григорьевна

Кандидат химических наук, старший научный
сотрудник ГУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: reemma2010@yandex.ua

Хилько Алексей Сергеевич

Инженер I категории
ГУ «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Nevecherya Oksana Ivanovna

Junior Researcher,
SI “The L.M. Litvinenko's Institute of Physical
Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR.
E-mail: nevecherya@bk.ru

Makarova Raisa Aleksandrovna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
SI “The L.M. Litvinenko's Institute of Physical
Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR.
E-mail: makarova.ra@yandex.ru

Semenova Rimma Grigor'evna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
SI “The L.M. Litvinenko's Institute of Physical
Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR.
E-mail: reemma2010@yandex.ua

Khil'ko Alexey Sergeevich

Engineer, SI “The L.M. Litvinenko's Institute
of Physical Organic and Coal Chemistry”,
Donetsk, DPR.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 574 : 58.632 : 581.4 : 502 (477.60)

ЗОНИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ ЦЕНТРАЛЬНОГО ДОНБАССА ПО КРИТЕРИЯМ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ФИТОМОНИТОРИНГА

© 2021. *Е.А. Гермонова*

Данные о состоянии и наличии растительных индикаторов Донбасса представлены в виде картографического материала с разными вариантами визуализации. В подготовке геоинформационного продукта использованы экологические шкалы варьирования признаков разного вектора значимости: по количеству и наличию видов-индикаторов в определенном геолокалитете, по количеству сопряженных признаков фитоиндикационной нагрузки и по количеству атипичного проявления структурного полиморфизма (по количеству аномалий индикаторных видов растений). Выделен подход для наиболее адаптированного представления картографического материала фитоиндикационного содержания.

Ключевые слова: геоинформационная система; фитомониторинг; Донбасс; картографическая визуализация.

Введение. Экологический мониторинг в техногенно измененном регионе является актуальной научно-прикладной задачей, решаемой, в том числе, на основании данных о биоиндикаторах [1–4] и, как частный пример, – фитоиндикаторах [5–7]. Внедренные технологии использования информации о состоянии промышленных экотопов для изучения и возможного контроля процессов антропогенеза являются важными в аспекте медико-биологических проблем [8], ботанико-экологической оценки воздействия на природные среды [9, 10], микроклиматических экспертиз [11] и пр. Имеющиеся в Донбассе результаты фитомониторинговых исследований [2, 12–15] и опыт геостратегического анализа таких данных [10, 11, 16] позволяют проводить исследования по требуемому для системы государственного менеджмента процессу получения картографических продуктов в доступном информационном виде.

Цель работы – реализовать картографическое зонирование территории Центрального Донбасса по имеющимся данным о состоянии растительных объектов в их индикационном использовании для экологического мониторинга.

Материал и методика исследования. Для ранее сформированной экологической сети Донбасса [17] были использованы данные о количественном и качественном состоянии фитоиндикаторов по технологиям и принципам проведения биомониторинга на территориях повышенного антропогенного вмешательства [18–20]. Для апробирования способов картографической визуализации данных использовали три принципиально разных показателя: 1) количество видов-индикаторов в каждой учетной площадке из числа цветковых растений (1-20), 2) количество доступных индикационных признаков для возможного применения в биомониторинговом эксперименте (1-20), 3) суммационный критерий частоты встречаемости аномалий (терат), регистрируемых в каждой точке забора образцов (1-100). Показатель количества видов был вычислен из факта наличия видов в мониторинговой зоне. Экспериментально установлено, что этот показатель не превышал количественного эквивалента из 20 видов: бодяк полевой, василек раскидистый, вьюнок полевой, галинсога мелкоцветковая, гелюха ястребинковидная, двурядник настенный, икотник серый, крестовник обыкновенный, лапчатка гусиная, лебеда раскидистая, лебеда садовая, марь белая, одуванчик лекарственный, осот полевой, пастушья сумка

обыкновенная, пижма обыкновенная, резеда желтая, спорыш птичий, цикорий обыкновенный, щирца запрокинутая. Для перечня фитоиндикационных признаков использовали списки по [4, 6, 7, 9, 12, 13, 15]. Расчет количества аномалий в диапазоне до 100 вариаций учитывали в соответствии с критериями тератообразования [13, 14].

Для зонирования территории Центрального Донбасса по критериям экологического фитомониторинга в 2017 году был создан проект в ГИС ArcView 10.4, в который по пространственным данным были занесены все точки отбора проб с точностью ± 5 м. В качестве картографических материалов были использованы топографические карты масштаба 1:10000. Для визуализации результатов анализа применялись в качестве подложки топографические карты масштаба 1:100000. Для того, чтобы можно было осуществлять обмен данными между различными проектами по анализу экологической ситуации, все картографические материалы были настроены на систему координат WGS 1984 Web Mercator (auxiliary sphere), которая является открытой и используется во множестве картографических веб-серверов, несмотря на критические отзывы о ней.

К проекту были добавлены табличные данные с названием, кодировкой и фотографиями растений-образцов. Кроме того, к проекту была добавлена таблица с количеством записей, соответствующих количеству точек забора образцов растений и имеющая следующую структуру:

- поле таблицы с номерами точек;
- поля логического типа (true – проба по этому растению есть; false – пробы нет), количество которых равно количеству анализируемых растений;
- суммарное поле с общим количеством образцов, анализируемых в каждой точке забора.

Все таблицы проекта имеют связи по номеру точек и по кодам растений. Это позволяет быстро выполнять различные виды обработки информации в системе экологического мониторинга.

Для анализа результатов по собранным материалам, кроме имеющегося инструментария модуля Spatial Analyst, были разработаны дополнительные инструменты. На рис. 1 приведен фрагмент модели нового инструмента для вычисления в процентном соотношении количества аномалий растений на единицу площади.

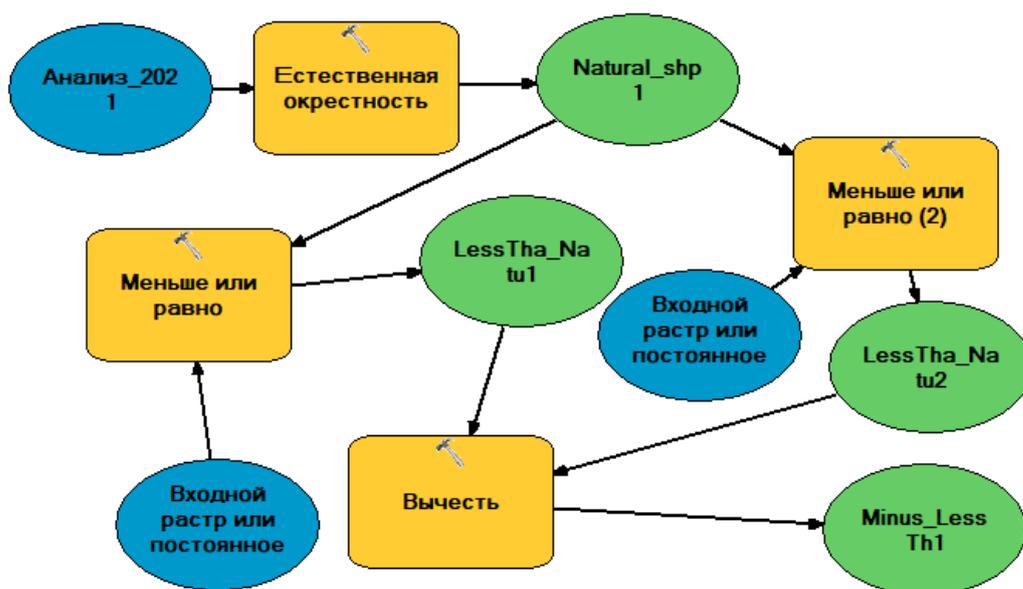


Рис. 1. Фрагмент модели реализации процесса зонирования по фитоиндикационному критерию

Для работы новых инструментов необходимо придерживаться заданной структуры проекта данных, что применимо и к другим критериям индикации по растениям в техногенно напряженном регионе.

Анализ результатов. Выполнено зонирование исследуемой территории по количеству и наличию видов-индикаторов в определенном геолокалитете. Установлено, что большая часть территорий (более 80 %) имеют для анализа 10 и более индикаторов. При этом большую значимость в фитоиндикационной оценке оказывали виды: василек раскидистый, галинсога мелкоцветковая, двурядник постенный, икотник серый, крестовник обыкновенный, лебеда раскидистая, марь белая, одуванчик лекарственный, осот полевой, пастушья сумка обыкновенная, пижма обыкновенная, резеда желтая, спорыш птичий и цикорий обыкновенный.

Результаты анализа по количеству сопряженных признаков фитоиндикационной нагрузки приведены в таблице 1. В этом критериальном подходе выделено 6 диапазонов варьирования признака. Зоной критического воздействия на природные системы определено более 5 % всей территории Центрального Донбасса.

Таблица 1

Шкала варьирования показателя фитоиндикации для процесса зонирования

Количество признаков	Территория, в %	Количество признаков	Территория, %
≤5	1.1%	>11 и ≤14	31.3%
>5 и ≤8	8.9%	>14 и ≤17	16.4%
>8 и ≤11	37.1%	больше 17	5.2%

На рис. 2 приведена карта-схема зонирования исследуемой территории по проявлениям аномалий растений-индикаторов.

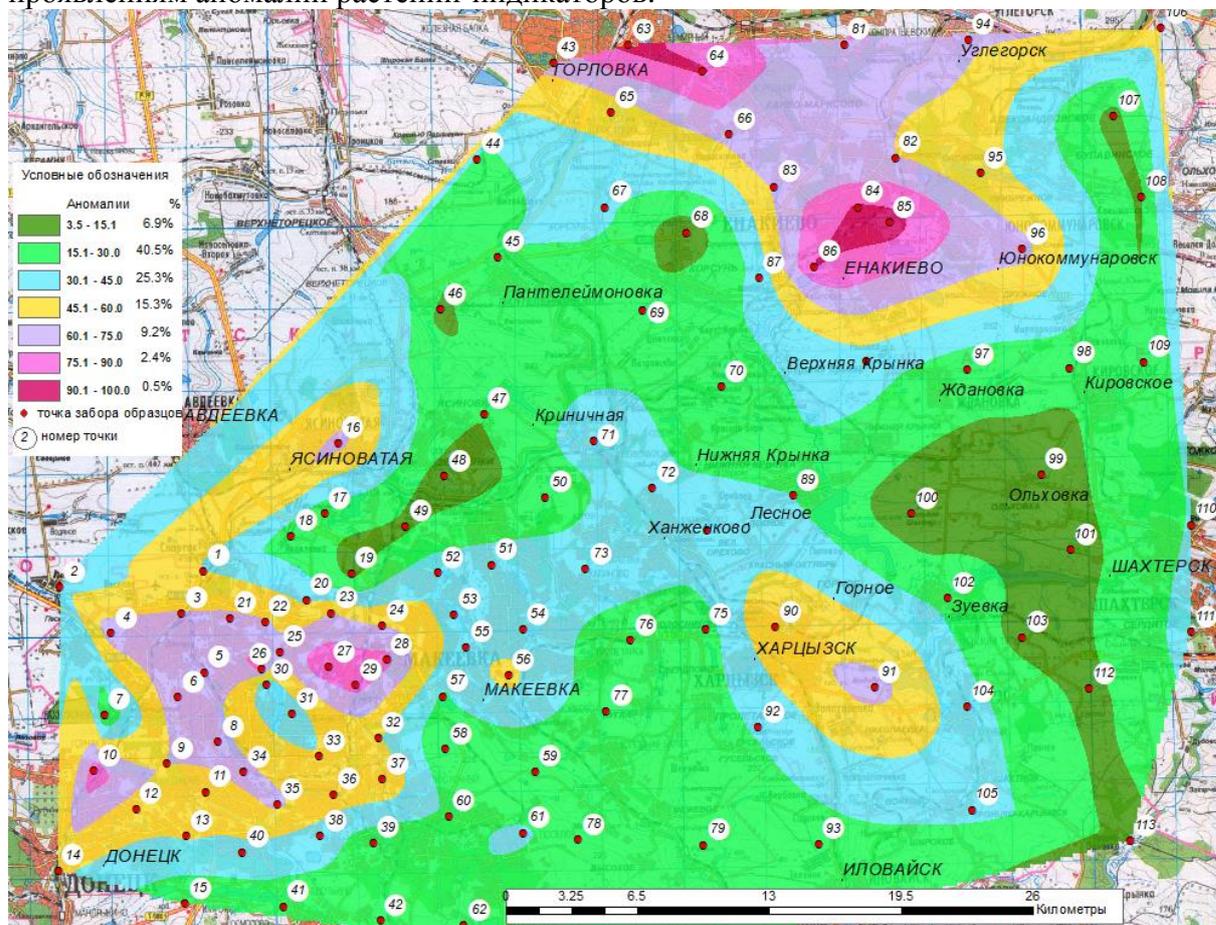


Рис. 2. Карта-схема распределения показателей аномалий индикаторных видов растений, 2021 г.

Для адекватного изображения границ между площадями с разными характеристиками при зонировании потребовалось выделить 7 диапазонов варьирования используемого критерия.

Показатели более 75 из 100 соответствуют 6-му и 7-му интервальному диапазону (рис. 2) и занимают в совокупности не более 3 % всей исследуемой территории. Для такой большой территории требуется дальнейшая детализация значения фитоиндикационного параметра именно в этих зонах критического антропогенного воздействия на экосистемы, что в большинстве случаев и является причиной стимулирования гетерогенности структуры популяционных и аутофитоиндикационных признаков в диагностике экотопов Донбасса.

Чтобы отследить изменения количественных данных атипичного проявления структурного полиморфизма, в работе приведен еще один вид визуализации – график по заданной линии (см. рис. 3). По точкам экстремумов на карте можно выявить причины их возникновения. Такая визуализация также может рассматриваться в качестве экологического профиля при ландшафтно-фитоиндикационном исследовании, а также в дальнейшем экстраполироваться по признакам любого индикационного назначения, включая статистические данные о состоянии здоровья населения, а также системные прогнозы на ближайшие годы, учитывая выявленные тенденции для своевременного принятия решений по деятельности, например, предприятий металлургического и коксохимического комплекса.

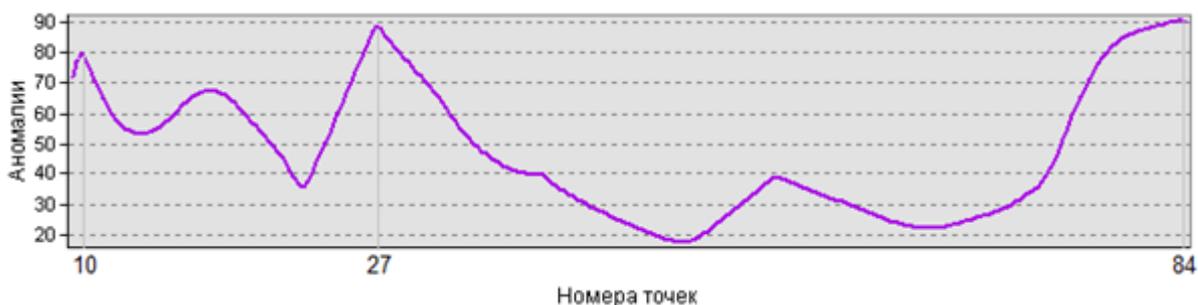


Рис. 3. Экологический профиль по линии, соединяющей точки 10, 27 и 84 (рис. 2); критерий – количество зафиксированных аномалий (терат) у индикаторных видов растений, 2021 г.

Из числа признаков структурного полиморфизма, оцененных в качестве аномального строения, выделены наиболее информативные группы по строению пыльцы (экзины, интины, скульптуры и орнаментации пыльцевого зерна), листового аппарата (микроструктур поверхности), степени гетерогенности архитектуры побегообразования и сопряженных с этими процессами трансформаций в гистоструктурах конформационных систем стеблей растений.

Таким образом, полученные картографические данные при функциональном зонировании позволили визуально оценить анализируемую территорию по: количеству и наличию видов-индикаторов в определенном геолокалитете (определены зоны, требующие детализации для выяснения причинно-следственных связей и возможного устранения неблагоприятных факторов воздействия), количеству сопряженных признаков фитоиндикационной нагрузки и количеству атипичного проявления структурного полиморфизма, что представлено в картографическом продукте. Так, например, в зонах с максимально выявленными аномалиями и атипичного проявления структурного полиморфизма в анализе участвовало минимальное количество видов-индикаторов и максимальное количество сопряженных признаков фитоиндикационной нагрузки, что указывает на большую значимость конкретных индикаторов, выживших

в зонах токсического напряжения и проявляющих большую индикационную значимость в проведенном фитомониторинговом эксперименте.

Выводы.

1. Встроенный и созданный в процессе выполнения исследований инструментарий в ГИС ArcView 10.4 позволяет в течение длительного времени собирать данные для экологического фитомониторинга.

2. Полученное зонирование позволило визуально и в процентном соотношении оценить проявления атипичности структурного полиморфизма.

3. Применение ГИС позволит в динамике отслеживать изменения экологической ситуации и с внесением дополнительных данных оценивать причины проявления аномалий индикаторных видов растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khondhodjaeva N.B. Bioindication and its importance in the conducting of ecological monitoring / N.B. Khondhodjaeva, K.B. Ismillaeva, N.T. Ruzimbayeva // *European Science*. – 2018. – № 4 (36). – P. 68-70.
2. Bepalova S.V. Conceptual approaches to standardization in system of environmental biomonitoring / S.V. Bepalova // *Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона*. – 2013. – № 1. – С. 8-15.
3. Yeprintsev S.A. Technologies for creating geographic information resources for monitoring the socio-ecological conditions of cities / S.A. Yeprintsev, S.V. Shekoyan, L.A. Lepeshkina // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Electronic edition. – 2019. – P. 012012.
4. Bepalova S.V. Determination of bioindicators sensitivity thresholds for ecologically unfavourable environmental factors / S.V. Bepalova // *Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона*. – 2010. – № 1(10). – С. 9-25.
5. Ибрагимова Э.Э. Мониторинг состояния окружающей среды методами фитоиндикации техногенного химического загрязнения / Э.Э. Ибрагимова // *Человек – Природа – Общество: Теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии*. – 2018. – № 4 (11). – С. 57-61.
6. Сафонов А.И. Комплексный показатель нарушенности экотопов по фитоиндикационному критерию в г. Донецке / А.И. Сафонов, Е.А. Гермонова // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки*. – 2019. – № 3-4. – С. 171-175.
7. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки*. – 2020. – № 1. – С. 96-100.
8. Епринцев С.А. Геоинформационное картографирование урбанизированных территорий как механизм пространственной оценки социально-экологических факторов / С.А. Епринцев, С.В. Шекоян // *Геополитика и экогеодинамика регионов*. – 2019. – Т. 5 (15), № 3. – С. 109-115.
9. Сафонов А.И. Инвентаризация промышленных объектов Донбасса по фитоиндикационным критериям / А.И. Сафонов // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки*. – 2019. – № 1. – С. 121-128.
10. Калинина А.В. Геостратегическая визуализация фитоценозов породных отвалов угольных шахт г. Макеевки в условиях самозарастания и рекультивации / А.В. Калинина, Е.А. Гермонова // *Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона*. – 2018. – № 3-4. – С. 28-34.
11. Гермонова Е.А. Визуализация микроклиматических изменений индикаторных признаков в локальных популяциях растений г. Донецка / Е.А. Гермонова, А.И. Сафонов // *Глобальные климатические изменения : региональные эффекты, модели, прогнозы : Материалы междунар. научн.-практич. конф. (г. Воронеж, 3-5 октября 2019 г.)*. – Воронеж: Издательство «Цифровая полиграфия», 2019. – Том 2. – С. 39-40.
12. Safonov A.I. Approbation of botanical expertise method in ecological monitoring / A.I. Safonov // *Геополитика и экогеодинамика регионов*. – 2014. – Т. 10, № 2. – С. 219-221.
13. Safonov A. Ecological phytomonitoring in Donbass using geoinformational analysis / A. Safonov, A. Glukhov // *Problems of Industrial Botany of Industrially Developed Regions 2021*. – BIO Web Conf. – Vol. 31, 00020. – 2021. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20213100020>.
14. Сафонов А.И. Тератогенез растений-индикаторов промышленного Донбасса / А.И. Сафонов // *Разнообразие растительного мира*. – 2019. – № 1 (1). – С. 4-16. – DOI: 10.22281/2686-9713-2019-1-4-16.

15. Сафонов А.И. Эколого-палинологическая ситуация в Донбассе (2014–2020 гг.) / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2021. – № 1-2. – С. 32-38.
16. Гермонова Е.А. Анализ ботанико-экологической информации по геолокации в промышленном Донбассе / Е.А. Гермонова, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы IV Международной научной конференции (Донецк, 31 октября 2019 г.). – Том 2: Химико-биологические науки Донецк: Изд-во ДонНУ, 2019. – С. 202-204.
17. Сафонов А.И. Экологические сети фитомониторингового назначения в Донбассе / А.И. Сафонов, Е.А. Гермонова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 3-4. – С. 37-42.
18. Душкова Д.О. Применение биоиндикационных методов при проведении мониторинговых исследований окружающей среды / Д.О. Душкова, А.Г. Горещкая, А.В. Евсеев // Проблемы региональной экологии. – 2017. – № 2. – С. 10-15.
19. Бешенцев А.Н. Научные основы информационной концепции картографического метода исследования / А.Н. Бешенцев // Вестник СГУГиТ. – Т. 23, № 1. – 2018. – С. 85-110.
20. Parmar T.K. Bioindicators: the natural indicator of environmental pollution / T.K. Parmar, D. Rawtani, Y.K. Agrawal // Frontiers in Life Science. – 2016. – Vol. 9, N 2. – P. 110-118.

Поступила в редакцию 14.10.2021 г.

ZONING OF THE CENTRAL DONBASS TERRITORY BY THE CRITERIA OF ECOLOGICAL PHYTOMONITORING

E.A. Germonova

Data on the state and presence of plant indicators of Donbass are presented in the form of cartographic material with different visualization options. In the preparation of the geoinformation product, ecological scales of variation of signs of different vectors of significance were used: by the number and presence of indicator species in a certain geolocality, by the number of associated signs of phytoindication load and by the number of atypical manifestations of structural polymorphism (by the number of anomalies of indicator plant species). An approach for the most adapted presentation of the cartographic material of phytoindication content is highlighted.

Keywords: geographic information system, phytomonitoring, Donbass, cartographic visualization.

Гермонова Екатерина Александровна

Кандидат технических наук, доцент;
Кафедра геоинформатики, геодезии и
землеустройства, ГОУ ВПО «Донецкий
национальный технический университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: germonova@mail.ru

Germonova Ekaterina

Candidate of Technical Sciences, Docent;
Department of Geoinformatics, Geodesy and Land
Management,
Donetsk National Technical University, Donetsk,
DPR.
E-mail: germonova@mail.ru

УДК 581.48:582.998

**МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЕМЯН ВИДОВ РОДА
PENSTEMON SCHMIDEL. В ИНТРОДУКЦИИ**

© 2021. Т.В. Демьяненко, И.В. Макогон

Приводится морфологическая характеристика семян 9 видов рода *Penstemon* Schmidel. произрастающих в интродукции в ГУ «Донецкий ботанический сад». Выделены специфические морфологические признаки семян, необходимые как при определении пенстемонов в виде собранных целых растений, так и при таксономическом анализе.

Ключевые слова: род *Penstemon*; морфология семян; карпология; интродукция.

Введение. Морфологические признаки плодов и семян важны для систематики растений, особенно для составления характеристики таксономических единиц. Детальное изучение морфологии плодов и семян имеет большое значение, о чем свидетельствует то, что классификация некоторых семейств базируется в значительной степени на их морфологических признаках (например, семейство зонтичных, астровых и т.д.). Однако в систематических описаниях растений до настоящего времени мало используют морфологические признаки семян [1]. Подробных исследований семян видов рода *Penstemon* (сем. Scrophulariaceae Juss.) не проводили, хотя большинство видов являются декоративными и некоторые уже введены в культуру [2–5]. Естественно виды рода *Penstemon* распространены по всей Северной Америке: от открытой пустыни до влажных лесов, однако не являются широко распространенными в пределах ареала [6, 7]. Многие виды являются декоративными и выращиваются в культуре далеко за пределами ареала. Основная цель нашей работы – составить морфологическое описание семян пенстемонов, для использования в таксономии.

Методика эксперимента. В статье приводятся результаты исследования семян 9 видов пенстемонов *Penstemon barbatus* (Cav.) Roth, *Penstemon digitalis* Nutt. ex Sims, *Penstemon grandiflorus* Nutt., *Penstemon hartwegii* Benth., *Penstemon hirsutus* (L.) Willd., *Penstemon ovatus* Douglas ex Hook., *Penstemon pinifolius* Green, *Penstemon serrulatus* Menz. ex Sm., *Penstemon strictiformis* Rydb, которые проходят интродукционное испытание в ГУ «Донецкий ботанический сад». Измерение семян проводили с помощью стереоскопического микроскопа Zeiss-C-2000 при увеличении 10x21 в расширении 0,8; 1; 1,25. Фиксирование изображения и измерение размеров проводили с помощью программы Zoom. Измеряли по 3–5 семян, каждого вида в 6–кратной повторности.

Описание морфологических признаков семян проводили по следующим основным признакам: форма семени, размеры (длина и ширина), поверхность семени, окраска семени. Использовали соответствующую терминологию и таблицу цветов, рекомендуемые для подобного рода исследований [8, 9].

Определяли абсолютный вес семян, т.е. массу 1000 шт. семян для каждого вида. Названный показатель определяет полноценность семян, что особенно важно для семенного возобновления растений.

Основная часть. В ГУ «Донецкий ботанический сад» создана коллекция «Норичниковые», в которой интродукционное испытание проходят 9 видов пенстемонов, некоторые виды уже введены в зеленое строительство.

Penstemon barbatus (Cav.) Roth – пенстемон бородачатый. Относительно неприхотлив в выращивании, благодаря чему стал самым распространенным видом пенстемонов. Многостебельное растение с прочными, прямыми, ветвистыми стеблями. Стебли прямостоячие, могут достигать до 90 см высотой. Листья ланцетные, кожистые, плотные, в узлах стеблей собраны парами. Цветки до 2,5 см в диаметре) узкотрубчатые, на небольших цветоножках, с длинной пузыревидной трубкой и двугубым отгибом, розовые или шарлахово-красные, реже белые, с желтыми волосками внутри трубки. Соцветие узкое кистевидное до 30 см длиной. Плод – двустворчатая коробочка с многочисленными мелкими семенами.

Выращивают растения с розовой, шарлахово-красной и реже белой окраской соцветия [6, 10].

Установили, что семя неправильной формы или угловатое по граням с узкими крыловидными выростами, 2,0–3,0 мм длиной и 1,2–2,1 мм шириной; ячеистое, светло-коричневое, редко буро-коричневое (рис. 1). Семенной рубчик округлый, светло окаймленный.

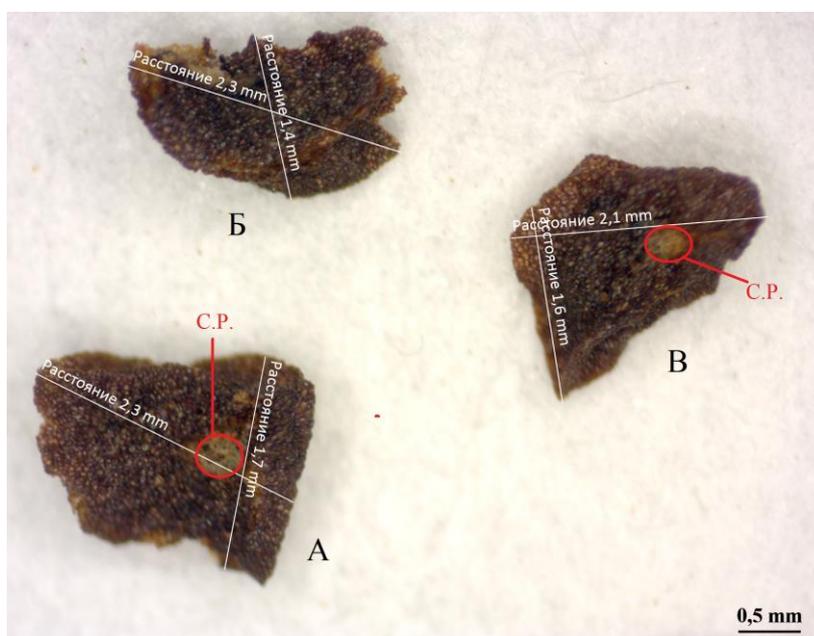


Рис. 1. Внешний вид и размеры семян *Penstemon barbatus* (Cav.) Roth (фото: Дикая А.А.): А, В – вид семени со стороны семенного рубчика; Б – вид семени сбоку; С.Р. – семенной рубчик.

Penstemon digitalis Nutt. ex Sims – пенстемон наперстянковый. Естественно произрастает в Северной Америке, где встречается в прериях, на полях, лесных окраинах, на опушках лесов и вдоль железнодорожных путей. Цветки белые, двустворчатые, трубчатые. Стебли прямые, жесткие. Цветение – с конца апреля до середины июня. Листья прикорневой розетки эллиптические, стеблевые листья имеют копьевидную или продолговатую форму [6, 12].

Установили, что семя имеет неправильную форму, угловатое с выраженными узкими выростами по граням, 1,1–1,5 мм длиной и 0,6–1,2 мм шириной; ячеистое, шероховатое; светло-коричневое или оранжево-коричневое (рис. 2). Семенной рубчик узкий, округлый, светло окаймленный. Масса 1000 семян – 0,26 г.

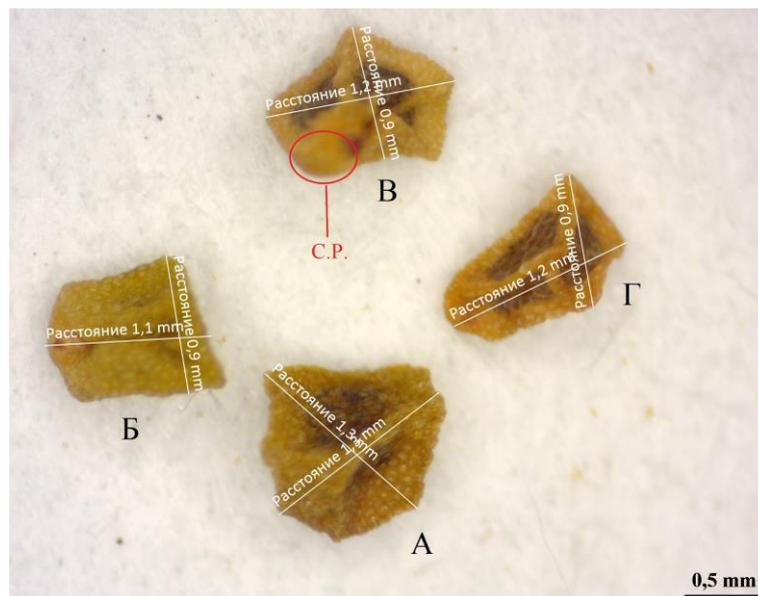


Рис. 2. Внешний вид и размеры семян *Penstemon digitalis* Nutt. ex Sims (фото: Дикая А.А.):
А – вид семени сверху, Б, Г – вид семени сбоку, В – вид семени со стороны семенного рубчика;
С.Р. – семенной рубчик

***Penstemon grandiflorus* Nutt.** – пенстемон крупноцветковый. Естественно произрастает в Северной Америке в штатах: Монтана, Вайоминг, Колорадо и др. Является луговым видом, но встречается на открытых лесных местах возвышенности в северо-западной части естественного ареала. Предпочитает песчаные, сухие и средние, хорошо дренированные почвы. Полное освещение. Не растет на влажных, плохо дренированных глинистых грунтах. Многолетнее, зимнезеленое растение с полурозеточным прямостоячим побегом [6, 13].

Установили, что характерно семя неправильной формы, угловатое с выраженными узкими выростами по граням, 2,9–3,8 мм длиной и 1,7–3,2 мм шириной; ячеистое, шероховатое; светло-коричневое или коричневое (рис. 3).

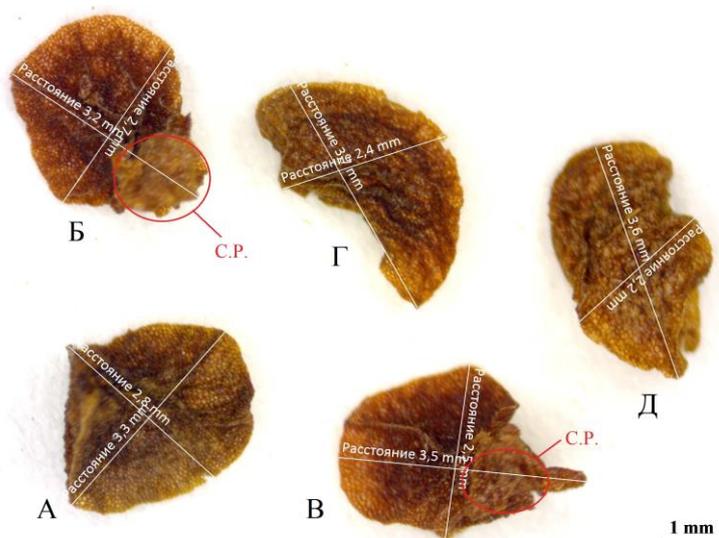


Рис. 3. Внешний вид и размеры семян *Penstemon grandiflorus* Nutt. (фото: Дикая А.А.):
А – вид семени сверху, Б, В – вид семени со стороны семенного рубчика,
Г, Д – вид семени сбоку; С.Р. – семенной рубчик

Семенной рубчик узкий, округлый, светло окаймленный. Масса 1000 семян – 1,80 г.

***Penstemon hartwegii* Benth.** – пенстемон Хартвега. Естественно произрастает в центральной части, на северо-востоке и юго-западе Мексики, в Мексиканском заливе. Это вечнозеленое растение с простыми, узкими, мясистыми листьями зеленого цвета. Соцветия до 4-х сантиметров длиной колоколообразной формы могут иметь ярко-красную, фиолетовую или темно-красную окраску. На широком горле имеются отметины белого цвета. В естественных условиях трогается в рост и цветет летом до начала осени. *P. hartwegii* может достигать 30–70 сантиметров высотой [14].

Установили, что семя неправильной формы, угловатое с выраженными узкими выростами по граням, 1,1–1,7 мм длиной и 0,8–1,3 мм шириной; ячеистое, шероховатое; светло-коричневое или коричневое (рис. 4). Семенной рубчик узкий, округлый, светло окаймленный.

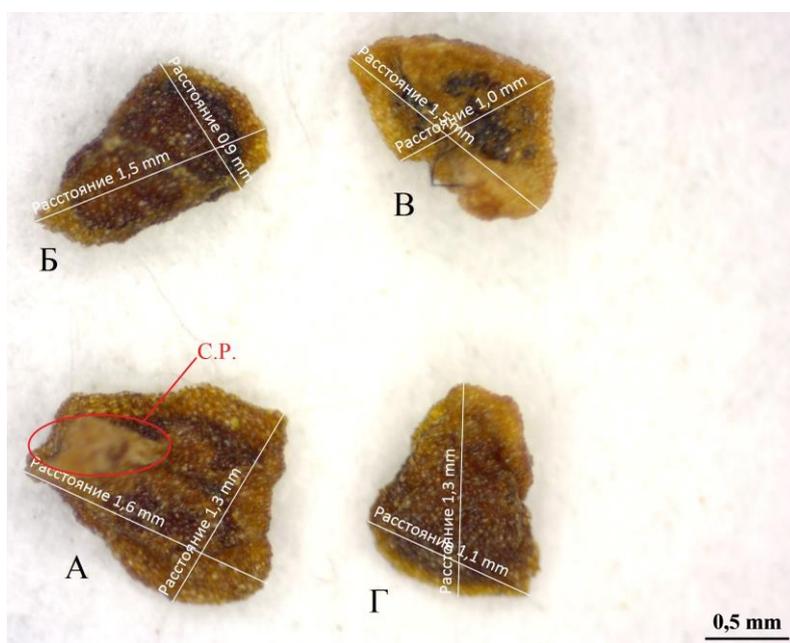


Рис. 4. Внешний вид и размеры семян *Penstemon hartwegii* Benth. (фото: Дикая А.А.):
А – вид семени со стороны семенного рубчика, Б, В, Г – вид семени сбоку;
С.Р. – семенной рубчик.

***Penstemon hirsutus* (L.) Willd.** – пенстемон жестковолосистый. Многолетнее травянистое растение, произрастает на востоке Северной Америки. Растет в сухих лесах, зарослях. Образует раскидистые кусты высотой 40–90 см. Листья длиной 5–12 см, у основания стебля яйцевидно-ланцетные и ланцетные, выше продолговатые и линейно-ланцетные, клиновидно оттянуто заостренные, тонко остроконечные, по краю почти цельнокрайние или расставленные, остро и мелко зубчатые, снизу опушенные, сидячие. Трубка венчика длиной 2,5 см, довольно узкая, вверху вздутая. Зев почти закрыт дуговидным, бороздчато волосистым основанием нижней губы. Отгиб двугубый, верхняя губа отогнутая, нижняя губа выдающаяся, прямостоячая. Тычинки длинные, густоволосистые. Один из наиболее устойчивых видов. Цветет в июле–августе. Выдерживает понижение температуры до минус 40°C. Является светолюбивым и влаголюбивым растением [13, 14].

Установили, что образуются семена неправильной формы, угловатые, 0,7–1,0 мм длиной и 0,5–0,9 мм шириной; ячеистые, шероховатые; коричневые, изредка буро-коричневые (рис. 5).

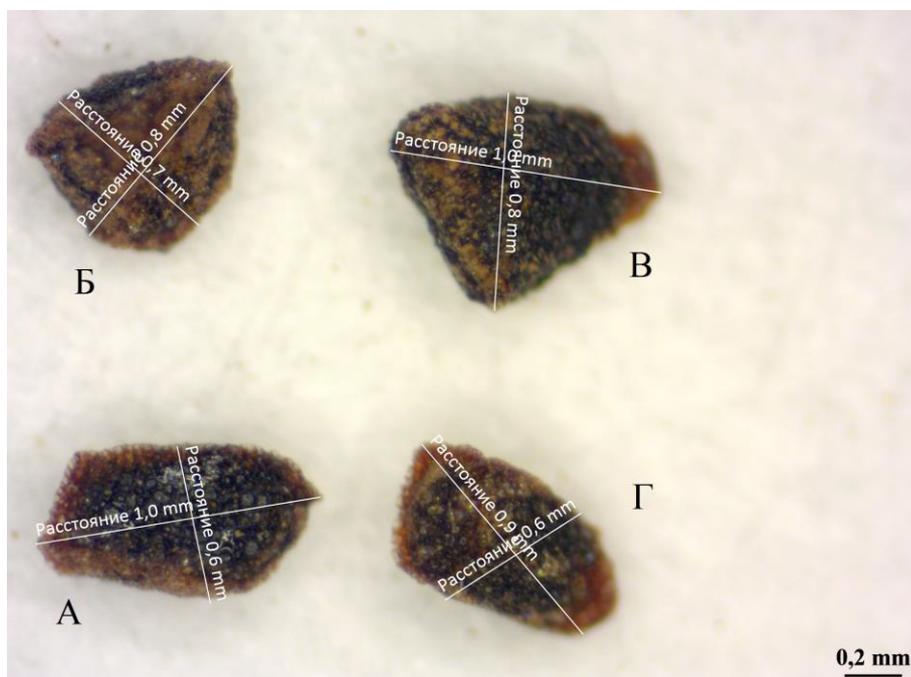


Рис. 5. Внешний вид и размеры семян *Penstemon hirsutus* (L.) Willd. (фото: Дикая А.А.):
А, В, Г – вид семени сбоку, Б – вид семени сверху.

Семенной рубчик узкий, округлый, светло окаймленный. Масса 1000 семян – 0,11 г.

***Penstemon ovatus* Douglas ex Hook.** – пенстемон овальный. Родиной данного вида являются такие штаты как Британская Колумбия, Орегон, Вашингтон. Многолетнее растение высотой 61–122 см. Листья яйцевидные, с широким основанием, сильно пильчато-зубчатые, нижние на коротких черешках. Соцветие плотное многоцветковое. Цветки от темно-синего до фиолетового цвета, длиной 8–10 см. Стаминоз волосистый, простирающийся немного наружу. Цветение наблюдается поздней весной – ранним летом. Растет на низких и средних высотах в тенистых местах на мшистых скалах и обнажениях [14].

Установили, что имеет семя неправильной формы, угловатое с узкими выростами по граням, 0,9–1,2 мм длиной и 0,6–1,0 мм шириной; ячеистое, шероховатое; светло-коричневое, коричневое или буро-коричневое (рис. 6). Семенной рубчик узкий, заостренный, округлый, светло окаймленный. Масса 1000 семян – 0,19 г.

***Penstemon pinifolius* Green** – пенстемон сосноволистный. Естественно произрастает на равнинах Аризоны и Нью-Мексико, а также на северо-востоке и северо-западе Мексики. Листья растения вечнозеленая и напоминает сосновые иглы. Листья до 2 см длиной, узкие, слегка мясистые, густо расположены на стеблях. Стебли слабоветвистые, вертикальные, до 30 см высотой. На верхушках в июле – августе расцветают ярко-красные или желтые трубчатые цветки. Они собраны в плотные соцветия по несколько штук [14].

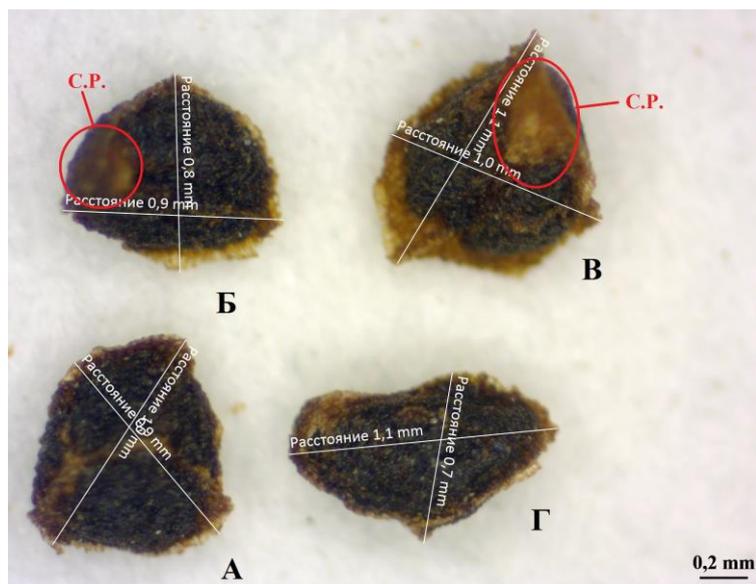


Рис. 6. Внешний вид и размеры семян *Penstemon ovatus* Douglas ex Hook. (фото: Дикая А.А.): А – вид семени сверху, Б, В – вид семени со стороны семенного рубчика, Г – вид семени сбоку; С.Р. – семенной рубчик

Установили, что семя имеет неправильную форму, угловатое, 1,3–2,3 мм длиной и 0,8–1,4 мм шириной; ячеистое, шероховатое; коричневое или черно-коричневое (рис. 7). Семенным рубчиком округлым, светло окаймленным.

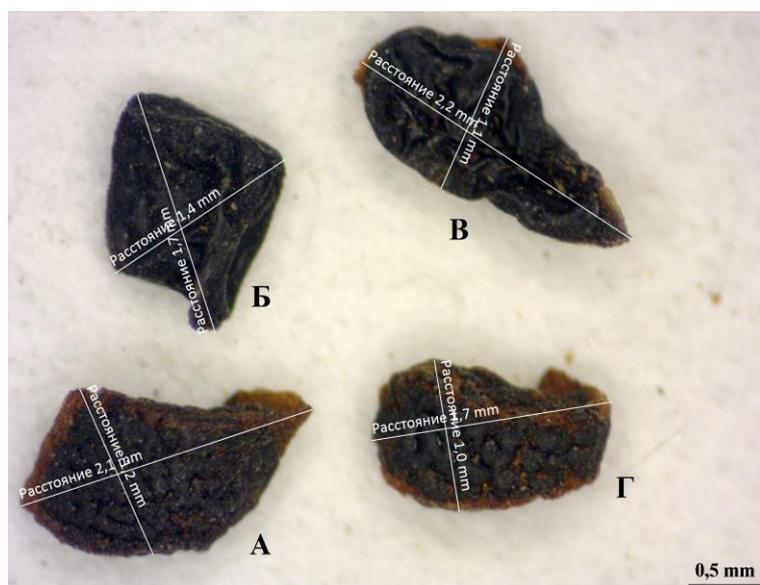


Рис. 7. Внешний вид и размеры семян *Penstemon pinifolius* Green (фото: Дикая А.А.): А, В, Г – вид семени сбоку, Б – вид семени сверху

***Penstemon serrulatus* Menz. Ex Sm.** – пенстемон пильчатый. Естественно произрастает в Северной Америке, от штата Орегон до Аляски. Многолетнее высокое растение до 70 см высотой с несколькими неразветвленными одревесневающими стеблями. Листья овальные, довольно жесткие, острозубчатые. Листья голые. Соцветие часто одно, компактное, иногда несколько; чашечка 5–9 мм длиной, 5 сегментов с маргинальными волосками.

Растет на влажных лугах, вдоль ручьев, на скалистых участках, около побережья. Обитает по берегам водоемов, на лугах, в горах. Цветет в середине лета. Предпочитает полутень и влажные почвы. Цветы привлекают колибри, пчел и других насекомых [6, 13, 14].

Установили, что семя неправильной формы, овальное с выраженными узкими выростами, 1,1–1,6 мм длиной и 0,6–0,9 мм шириной; шероховатое; светло-коричневое (рис. 8). Семенной рубчик узкий, округлый, светло окаймленный. Масса 1000 семян – 0,22 г.

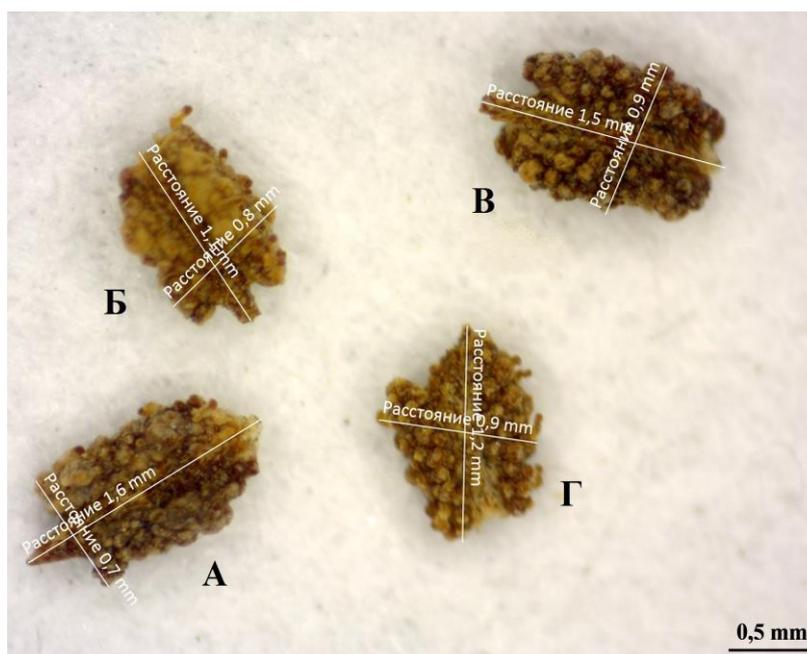


Рис. 8. Внешний вид и размеры семян *Penstemon serrulatus* Menz. ex Sm. (фото: Дикая А.А.):
А - Г – вид семени сбоку.

Penstemon strictiformis Rydb – пенстемон прямовидный. Естественно произрастает в Северной Америке, в частности штаты: Аризона, Колорадо, Нью-Мексико и Юта. В последнее время, в местах естественного произрастания не встречается [14]. Многолетнее растение, полукустарничек, 20–55 см высотой, стебли прямостоячие или восходящие. Соцветие представлено 4–8 мутовками. Листья цельные, причем листья прикорневой розетки и нижние стеблевые длиной 6–9 см, узко ланцетные, суженные к основанию, а верхние стеблевые 4–8 см длиной и 5–17 мм шириной, ланцетные, с черешком. Для данного вида характерен бородачатый стаминодий, пыльники менее волосатые и более компактная форма за счет коротких междуузлий. Пыльники длиной 1,4–2,0 мм, открываются почти полностью, но не рядом с соединением. Стаминодий расширен и часто отогнут на конце. Венчик 25–30 мм длиной, цвет бледно-голубой, гладкий внутри и снаружи. Чашечка длиной 6–8 мм, чашелистики ланцетовидные, заостренные или иногда образуют хвост, загнутый на конце, нижние края неровные. Цветет с конца мая по июль [13].

Семя неправильной формы, угловатое с выраженными крыловидными выростами по ребрам и граням, 0,9–1,5 мм длиной и 0,4–0,9 мм шириной; ячеистое, шероховатое; светло-коричневое или бежевое (рис. 9).

Семенной рубчик узкий, светло окаймленный. Масса 1000 семян – 0,99 г.

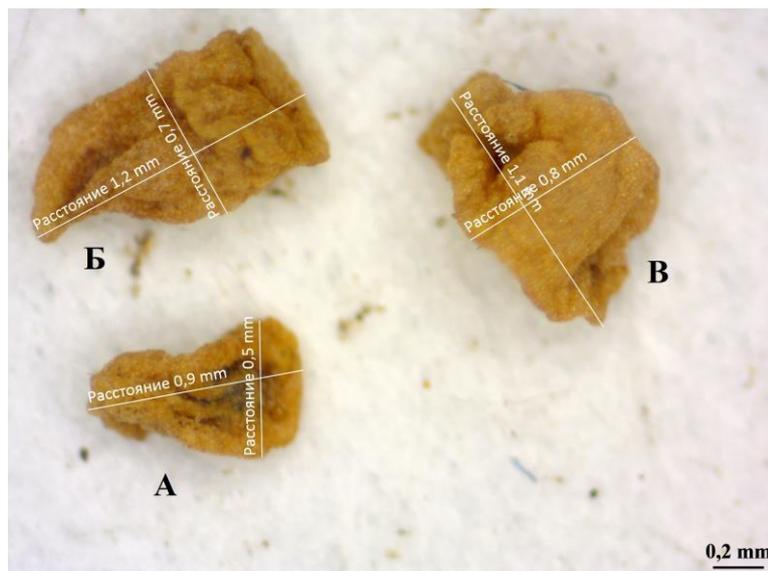


Рис. 9. Внешний вид и размеры семян *Penstemon strictiformis* Rydb (фото: Дикая А.А.):
А, Б – вид семени сбоку, В – вид семени сверху

Выводы. В результате установили, что семена видов рода *Penstemon* Schmidel. в основном неправильной угловатой формы, часто с узкими крыловидными выростами на гранях. Поверхность семян в основном ячеистая. Семена коричневые с различными оттенками. Семенной рубчик обычно светло окаймленный. Установленные особенности рекомендовано использовать в диагностике видов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудик Н.М. Морфологічна характеристика насіння видів роду конюшина (*Trifolium* L.) природної флори УРСР / Н.М. Дудик // Акліматизація й інтродукція нових рослин. – К.: Наукова думка, 1965. – С. 192–203.
2. Баканова В.В. Цветочно-декоративные многолетники открытого грунта / В.В. Баканова – Киев: Наукова думка, 1984. – 155 с.
3. Декоративные травянистые растения мировой флоры в Донецком ботаническом саду / И.И. Крохмаль, М.А. Павлова, И.Ф. Пирко, Н.В. Усманова, Н.А. Кряж. – Донецк, 2011. – 168 с.
4. Дикая А.А. Перспективы использования представителей сем. Scrophulariaceae Juss. в озеленении Донбасса / А.А. Дикая, И.В. Макогон, Т.В. Демьяненко // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса.: материалы Междунар. конф. студентов и молодых ученых. Под общей ред. С.В.Беспаловой. – Т. 2. – Донецк, 2017. – С. 64–66.
5. Дикая А.А. Физико-географическая характеристика некоторых видов рода *Penstemon* Schmidel., перспективных для зеленого строительства в Донбассе / А.А. Дикая, Т.В. Демьяненко // Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации и вызовы современности: материалы IV Междунар. научн. конф. – Т. 2. – Донецк, 2019. – С. 214–216.
6. Тахтаджян А.Л. Система магнолиофитов / А.Л. Тахтаджян. – Л.: Наука, 1987. – 439 с.
7. Takhtajan A. Flowering Plants. Second Edition / A. Takhtajan – Springer-Verlag, 2009. – XLV+872 p.
8. Федоров А.А. Атлас по описательной морфологии высших растений. Семя. / А.А. Федоров, З.Т. Артюшенко – Л.: Наука. – 1990. – 204 с.
9. Реут А.А. Интродукция представителей рода *Penstemon* Schmidel в республике Башкортостан / А.А. Реут // Эпоха науки. – 2017. – Вып. 12. – С. 219-225.
10. Шостаковский С.А. Систематика высших растений / С.А. Шостаковский – М.: Высшая школа, 1971. – 352 с.
11. Флора европейской части СССР в 8 томах. – Л.: Наука. – Т. 5.: Покрытосеменные двудольные / Под ред. Ан. А. Федорова. – 1981. – 380 с.

12. Lindgren D.T. *Penstemon*: a summary of interspecific crosses / D.T. Lindgren, D.M. Schaaf – Hort Science, 2007. – Vol. 42 (3). – P. 494–498.
13. Lindgren D. Growing *Penstemons*: species, cultivars and hybrids. *Infinity*. / D. Lindgren, E. Wilde – Publishing, Harverford, Penn. – 2003. – 162 s.
14. Phylogeny, taxonomic affinities, and biogeography of *Penstemon* (Plantaginaceae) based on ITS and cpDNA sequence data / A.D. Wolfe, C.P. Randle, S.L. Datwyler, J.J. Morawetz, N. Arguedas, J. Diaz // *Amer. J. Bot.* – 2006. – Vol. 93 (11). – P. 1699–1713.

Поступила в редакцию 22.08.2021 г.

MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SEEDS OF SPECIES OF THE GENUS *PENSTEMON* SCHMIDEL. IN THE INTRODUCTION

T. V. Demyanenko, I. V. Makogon

The morphological characteristics of seeds of 9 species of the genus *Penstemon* Schmidel are given. growing in the introduction to the State Institution "Donetsk Botanical Garden". Specific morphological features are identified, which are necessary both for determining penstemons in the form of collected whole plants, and for taxonomic analysis.

Keywords: genus *Penstemon*; seed morphology; carpology; introduction.

Демьяненко Татьяна Викторовна

кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.
E-mail: t.demianenko@donnu.ru

Demyanenko Tatyana Viktorovna

candidate of biological sciences, associate professor of the department of botany and ecology of the SEI HPE "Donetsk National University", Donetsk, DPR.

Макогон Инна Владимировна

кандидат биологических наук, заведующий лабораторией цветоводства, старший научный сотрудник ГУ «Донецкий ботанический сад», г. Донецк, ДНР.
E-mail: innamakogon@gmail.com

Makogon Inna Vladimirovna

candidate of biological sciences, head of the laboratory of floriculture, senior researcher of the SI "Donetsk Botanical Garden", Donetsk, DPR.

УДК 577.35

**ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ С РАЗЛИЧНЫМ
ВРЕМЕНЕМ ЭКСПОЗИЦИИ НА РАННИЕ СТАДИИ ОНТОГЕНЕЗА
ZEA MAYS L.**

© 2021. В.О. Корниенко

В статье представлены результаты влияния переменного магнитного поля, как метода предпосевной обработки сельскохозяйственных культур, на семена кукурузы сахарной. Установлено, что при облучении семян кукурузы сахарной местной селекции с экспозицией в переменном магнитном поле 1 час, максимальный стимулирующий эффект на ранних этапах онтогенеза растений наблюдался при магнитной индукции 1 мТл (73 %), 4 мТл (61 %) и 8 мТл (88 %). Оценивая морфометрические параметры растений, установили, что по сравнению с контрольной группой, которая не подвергалась влиянию переменного магнитного поля, стимулирующим эффектом на длину надземной части кукурузы сахарной обладали амплитуды 1 мТл ($t=60$ мин, $L_{\text{проростков}}=400$ %; $L_{\text{корн. системы}}=250$ %), 4 мТл ($t=60$ мин, $L_{\text{проростков}}=250$ %; $L_{\text{корн. системы}}=50$ %) и 8 мТл ($t=60$ мин, $L_{\text{проростков}}=330$ %; $L_{\text{корн. системы}}=240$ %).

Ключевые слова: кукуруза сахарная, предпосевная обработка, переменное магнитное поле, магнитная индукция, энергия прорастания, онтогенез, морфометрия.

Введение. В настоящее время вопросами предпосевной обработки сельскохозяйственных культур занимаются ученые биологи (ботаники, физиологи, биофизики), физики, химики, специалисты сельского хозяйства, инженеры, специалисты технических наук, что говорит об особой актуальности проблемы мирового уровня [1–7]. По мнению специалистов [8–10], перспективным является предпосевная обработка семян переменным магнитным полем. Такая обработка имеет ряд преимуществ перед другими электротехнологическими методами, например это экономическая стоимость обработки, экологическая безопасность технологии и относительно простой способ применения методов предпосевной обработки. Внедрение в производство подобного экологически чистого метода обработки обуславливает необходимость установления механизма воздействия переменного магнитного поля на семена и определения наиболее эффективного режима обработки сельскохозяйственных культур.

Помимо проблем связанных с подбором параметров магнитных полей на конкретную сельскохозяйственную культуру, например кукурузу, важна и вариабельность реагирования организма на действие фактора [3]. Влияние физических факторов, в частности переменного магнитного поля, при обработке семян зерновых культур отражается на физико-химических процессах, происходящих в них. Под действием поля возрастает скорость химических и биохимических реакций в клетках (повышается растворимость находящихся в них солей и кислот [4]), происходит изменение проницаемости клеточных мембран, что ускоряет диффузию через мембрану молекул и ионов [5, 6] и увеличивает водопоглощение семян [7].

Высокая чувствительность семян некоторых сельскохозяйственных растений [11] к действию низкочастотного магнитного поля связана с изменением рН и высвобождением белков, которые ускоряют выход семян из состояния покоя. Такое воздействие влияет на восстановительные процессы в семени, связанные с восстановлением барьерной функции мембран. Исследования Аксенова с соавторами [11] свидетельствуют об активации метаболизма при воздействии физического фактора на ряде этапов набухания семени.

В связи с вышеперечисленными проблемами при изучении влияния переменного магнитного поля на растительные организмы, в задачи настоящего исследования входило: 1) оценка влияния переменного магнитного поля (ПеМП), на ранние стадии онтогенеза кукурузы сахарной; а также 2) оценка влияния ПеМП, с теми же параметрами установки, на ростовые параметры надземной части и корневой системы кукурузы сахарной.

Материалы и методы. 1. *Установка для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных растений.* В отделе ФМЯ и ВТСП ДонНУ (под руководством Ю.А. Лёгенького) была спроектирована магнитная установка для обработки биологических объектов. Установка для обработки семян растений переменным магнитным полем промышленной частоты (50 Гц) состоит из катушки в центре которой создается переменное магнитное поле, автотрансформатора с помощью которого производится регулировка величины переменного тока и вольтметра переменного напряжения. В центр катушки помещается стеклянный контейнер с сухими семенами.

2. *Облучение семян.* Предпосевная обработка семян кукурузы сахарной происходила с различным временем экспозиции – 15, 30, 45 и 60 мин при значениях магнитной индукции ПеМП – 1, 3, 4, 6, 8, 9, 10 и 12 мТл. Выборка состояла из 50 семян в 3-х кратной повторности. Семена обрабатывали на магнитной установке в сухом состоянии, затем семена помещались в чашки Петри, при этом подложкой для семян служила влажная фильтровальная бумага. Полив осуществляли только дистиллированной водой. Семена проращивали при температуре +20 °С. Энергию прорастания и всхожесть семян определяли в сроки, указанные в ГОСТ 12038–84 [12]: на 3-е сутки (энергия прорастания) и 8-е сутки (всхожесть). Все полученные результаты обрабатывались методами вариационной статистики с использованием пакета компьютерных программ «Statistica».

3. *Оценка силы роста группы семян.* После обработки переменным магнитным полем семян кукурузы сахарной и дальнейшего проращивания оценивали проростки, согласно критериям стандартного теста на всхожесть (нормально проросшие, аномально проросшие, непроросшие). Затем измеряли длину нормально проросших проростков в каждой повторности, определяли среднюю длину пяти самых длинных проростков (d) и умножали ее на коэффициент 0,25 [13]. Нормально проросшие проростки подразделяли на две категории:

а) высокая сила: нормально проросшие проростки длиной более, чем $0,25 * d$;

б) средняя сила: нормально проросшие проростки длиной менее, чем $0,25 * d$.

Оценку нормального развития проростков семян кукурузы сахарной (рис. 1), при учете энергии прорастания и всхожести, проводили по ГОСТ 12038–84 [12].

Результаты и обсуждения. *Оценка силы роста семян кукурузы сахарной с различным временем экспозиции после облучения в переменном магнитном поле (ПеМП).* При облучении переменным магнитным полем различной амплитуды, мы оценили силу роста кукурузы сахарной местной селекции и провели сравнение с контрольной группой растений (рис. 2).

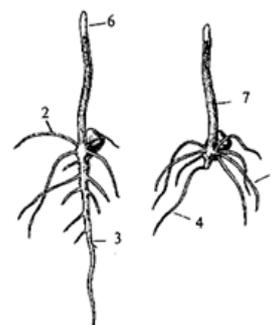


Рис. 1. Нормальные проростки семян кукурузы сахарной при учете энергии прорастания и всхожести (по ГОСТ 12038-84 [12])

Обозначения: 1 – зародышевые корешки; 2 – придаточные корешки; 3 – главный зародышевый корешок; 4 – боковые корешки; 5 – семядоли; 6 – колеоптиль; 7 – первичный лист; 8 – эпикотиль; 9 – гипокотиль; 10 – семядольное колено

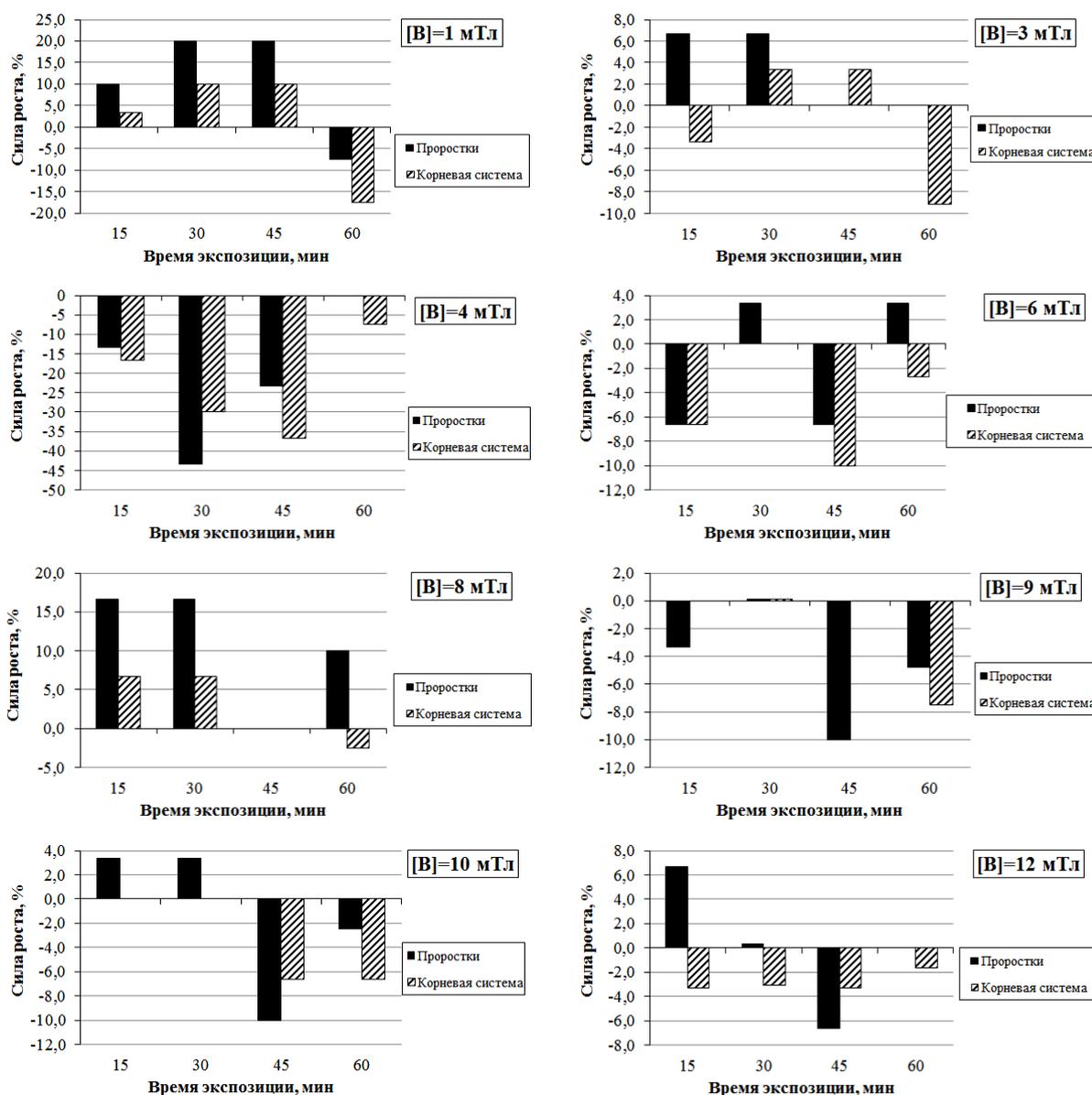


Рис. 2. Временная зависимость силы роста (%) надземной части и корневой системы кукурузы сахарной при облучении ПеМП с различной амплитудой в сравнении с контрольными образцами

Установили, что значительным стимулирующим действием обладали амплитуды 1 мТл (при времени экспозиции 15–45 мин) и 8 мТл (при времени экспозиции 15 и 30 мин). Наибольшие изменения произошли в надземной части растений (проростках). При $B=1$ мТл и времени экспозиции 30 и 45 мин, превышение контрольных морфометрических параметров составляло ~20 %. Для 8 мТл и времени облучения ПеМП 15 и 30 мин, стимулирующий эффект составлял ~15 % от контрольных образцов. Ингибирующим влиянием ПеМП на силу роста кукурузы сахарной обладали следующие амплитуды: 4, 6, 9, 10 и 12 мТл. Максимальное угнетение ростовых показателей проявилось при магнитной индукции ПеМП в 4 мТл. Так при времени экспозиции в ПеМП равном 30 и 45 мин сила роста кукурузы сахарной была снижена на ~30–40 %.

Однако может оказаться, что проростки, которые развиваются быстрее в описанных условиях и имеют высокую силу роста на 3 сутки, при дальнейшем

развитии могут затормозиться в росте, сравняться с контрольной группой, либо даже иметь сниженные значения морфометрических параметров [14].

Влияние ПемП с различным временем экспозиции, на онтогенез кукурузы сахарной. Онтогенез семян является важным показателем устойчивости растений к действию стресс-фактора. Так при амплитуде ПемП 1, 4 и 8 мТл (рис. 3), частотой 50 Гц и временем экспозиции в установке 60 мин зафиксирован стимулирующий эффект на ранних этапах развития кукурузы сахарной (73 %, 61 % и 88 % образцов соответственно находились в стадии развития 1–2 листа).

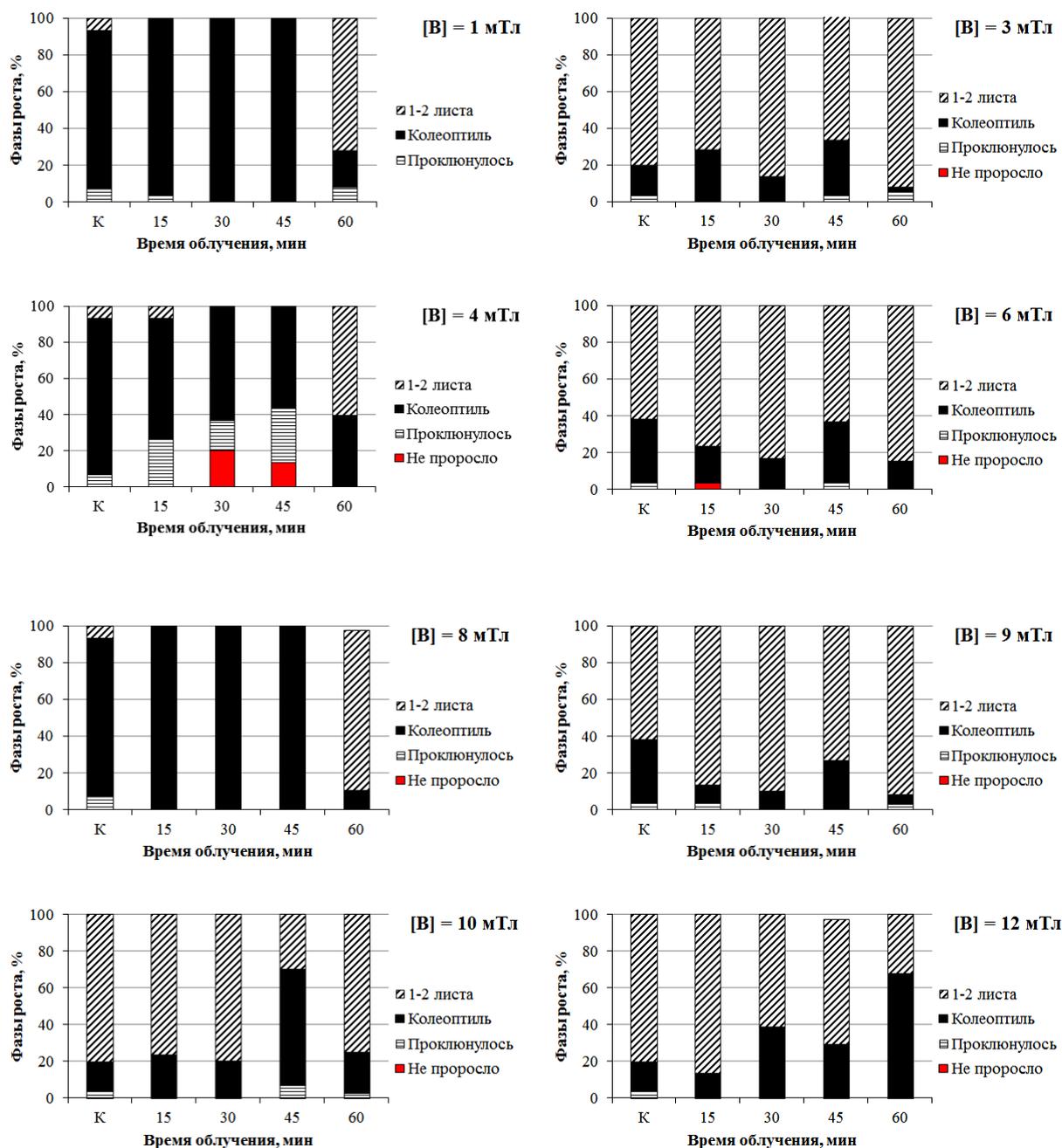


Рис. 3. Влияние облучения переменным магнитным полем с различной амплитудой на ранние стадии онтогенеза кукурузы сахарной
Примечания: К – контрольная группа растений.

Влияние ПемП с различным временем экспозиции, на морфометрию кукурузы сахарной. При облучении семян с амплитудой 1 мТл только при экспозиции в 60 мин, проявилось стимулирующее действие физического фактора (рис. 4). Длина надземной части была в 4 раза больше, по сравнению с контрольной группой, а длина корневой системы в ~2,5 раза. Остальные временные зависимости стимулирующего эффекта не проявили, что также является интересным фактом, который требует дальнейших исследований и выяснения механизма такого действия переменного магнитного поля. При амплитуде 3 мТл на 30 и 60 мин проявилось незначительное стимулирующее влияние ПемП (~10 %) на корневую систему, для надземной части эффект не достоверный и не отличается от контроля. При 45 мин облучения зафиксировано значительное ингибирующее действие поля (~30–40 %).

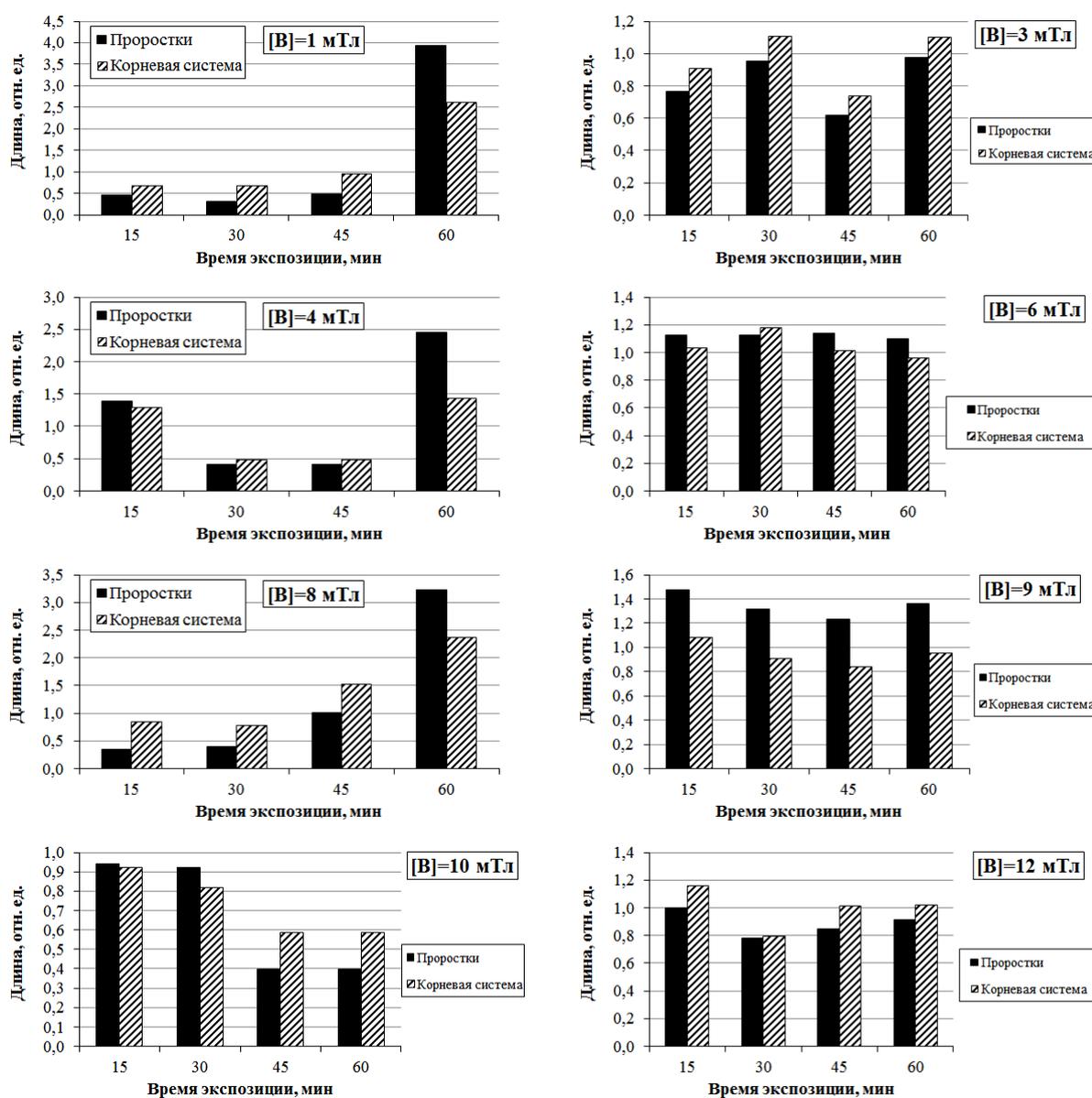


Рис. 4. Влияние облучения переменным магнитным полем с различной амплитудой на длину надземной части и корневой системы кукурузы сахарной

При влиянии ПеМП с амплитудой 4 мТл и экспозицией 60 мин на семена кукурузы сахарной, выявлено стимулирующее действие магнитного поля на проростки (в 2,5 раза) и корневую систему (~1,5 раза). При облучении в магнитном поле семян кукурузы в течение 15 мин, проявилось стимулирующее равномерное (~40 %) действие на растения сельскохозяйственной ценности. При экспозиции 30 и 45 мин зафиксировано максимальное ингибирующее действие на этой амплитуде.

Стимулирующее действие ПеМП с амплитудой 6 мТл имело равномерный характер и на каждой временной зависимости достоверно не превышало 15 %, как на проростки, так и корневую систему.

Амплитуда 8 мТл имела зависимость подобную $V=1$ мТл и представляет собой своего рода «нарастающий эффект» влияния магнитного поля. Так при экспозиции 15–30 мин, выявлен однозначный ингибирующий эффект (60 % на проростки и 20 % на надземную часть растения). Максимальное стимулирующее действие выявлено при облучении в ПеМП с временем экспозиции 60 мин (для корневой системы в 2,4 раза, для надземной части в 3,3 раза).

На 9 мТл развитие надземной части имело место на всех временных отрезках эксперимента (20–45 %), однако корневая система при этом отставала в развитии на 10–15 %. При $V=10$ мТл проявился ингибирующий эффект на всех временных интервалах (10–60 %). При $V=12$ мТл зафиксирован незначительный стимулирующий эффект корневой системы (17 %) при экспозиции 15 мин.

Выводы. Установлено, что при облучении семян кукурузы сахарной местной селекции с экспозицией в переменном магнитном поле 1 час, максимальный стимулирующий эффект на ранних этапах онтогенеза растений наблюдался при магнитной индукции 1 мТл (73 %), 4 мТл (61 %) и 8 мТл (88 %).

Оценивая морфометрические параметры растений, установили, что по сравнению с контрольной группой, которая не подвергалась влиянию переменного магнитного поля, стимулирующим эффектом на длину надземной части кукурузы сахарной обладали амплитуды 1 мТл ($t=60$ мин, $L_{\text{проростков}}=400$ %; $L_{\text{корн.системы}}=250$ %), 4 мТл ($t=60$ мин, $L_{\text{проростков}}=250$ %; $L_{\text{корн.системы}}=50$ %) и 8 мТл ($t=60$ мин, $L_{\text{проростков}}=330$ %; $L_{\text{корн.системы}}=240$ %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корниенко В.О. Влияние наночастиц Fe_3O_4 на онтогенез и морфометрические показатели кукурузы сахарной (*Zea mays* L.) / В.О. Корниенко, О.Р. Кольченко, А.С. Яицкий // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и Технические Науки. – 2020. – 08/2. – С. 30-36. – DOI 10.37882/2223-2966.2020.08-2.09
2. Корниенко В.О. Влияние наночастиц Fe_3O_4 с различными типами покрытия на ранние стадии развития кукурузы сахарной (*Zea mays* L.) // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2020. – № 3–4. – С. 88-98.
3. Еськов Е.К. Воздействие искусственно генерируемых электромагнитных полей на биологические объекты / Е.К. Еськов, В.А. Тобоев // Вестник Чувашского университета. – 2008. – № 2. – С. 28-36.
4. Савченко В.В. Изменение биопотенциала и урожайности сельскохозяйственных культур при предпосевной обработке семян в магнитном поле / В.В. Савченко, А.Ю. Синявский // Вестник ВИЭСХ. – 2013. – №2(11). – С. 33–37.
5. Козырский В.В. Влияние магнитного поля на диффузию молекул через клеточную мембрану семян сельскохозяйственных культур / В.В. Козырский, В.В. Савченко, А.Ю. Синявский // Вестник ВИЭСХ. – 2014. – №2 (15). – С. 16–19.
6. Козырский В.В. Влияние магнитного поля на транспорт ионов в клетке растений / В.В. Козырский, В.В. Савченко, А.Ю. Синявский // Вестник ВИЭСХ. – 2014. – №3(16). – С. 18–22.
7. Козырський В.В. Вплив магнітного поля на водопоглинання насіння / В.В. Козырський, В.В. Савченко, О.Ю. Синявський // Науковий вісник НУБіП України. – 2014. – Вип. 194, ч. 1. – С. 16–20.

8. Каменир Э.А. Комплексное применение электрических полей в системах подготовки семян: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.20.02./ Э.А. Камерин. – Челябинск, 1988. – 53 с.
9. Летова А.Н. Использование электромагнитных излучений в технологиях возделывания сельскохозяйственных культур / А.Н. Летова, А.А. Зейналов // Физико-технические проблемы создания новых технологий в агропромышленном комплексе: сб. науч. тр. / Ставропольский ГАУ. Ставрополь, 2005. – С. 366–369.
10. Попандопуло К.Х. Применение магнитных полей постоянных магнитов для предпосевной обработки семян / К.Х. Попандопуло, И.Г. Сидорцов // Технологии и средства повышения надёжности машин в АПК. ФГОУ ВПО АЧГАА. – Зерноград, 2007. – С. 133–137.
11. Аксенов С.И. О механизмах воздействия низкочастотного магнитного поля на начальные стадии прорастания семян пшеницы / С.И. Аксенов, А.А. Булычев, Б.Н. Грунина и др. // Биофизика. – 1966. – Т. 41, вып. 4. – С. 919–924.
12. ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы анализа: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 47 с. (Дата редакции: 01 декабря 2016)
13. Алексейчук Г.Н. Физиологическое качество семян сельскохозяйственных культур и методы его оценки / Г.Н. Алексейчук, Н.А. Ламан. – Мн.: Право и экономика, 2005. – 48 с.
14. Савельев В.А. Предпосевная обработка семян зерновых культур / В.А. Савельев. – Саратов: Вузовское образование, 2014. – 197 с.

Поступила в редакцию 17.09.2021 г.

THE INFLUENCE OF AN ALTERNATING MAGNETIC FIELD WITH DIFFERENT EXPOSURE TIMES ON THE EARLY STAGES OF ONTOGENESIS OF ZEA MAYS L.

V.O. Kornienko

Abstract. The article presents the results of the influence of an alternating magnetic field, as a method of pretreatment of agricultural crops, on the seeds of sugar corn. It was found that when irradiating seeds of locally selected sugar corn with an exposure in an alternating magnetic field of 1 hour, the maximum stimulating effect at the early stages of plant ontogenesis was observed with magnetic induction of 1 mTl (73 %), 4 mTl (61 %) and 8 mTl (88%). Rating morphometric parameters of plants established that, in alignment with the control group, which was not influenced by an alternating magnetic field, amplitudes of 1 mTl (t = 60 min., $L_{\text{seedlings}} = 400\%$; $L_{\text{root system}} = 250\%$) had a stimulating effect on the length of the aboveground honor of sugar corn. systems = 250 %), 4 mTl (t = 60 min., $L_{\text{seedlings}} = 250\%$; $L_{\text{root system}} = 50\%$) and 8 MT (t = 60 min., $L_{\text{seedlings}} = 330\%$; $L_{\text{root system}} = 240\%$).

Keywords: Zea mays L., pre-sowing treatment, alternating magnetic field, magnetic induction, germination energy, ontogenesis, morphometry.

Корниенко Владимир Олегович

старший преподаватель кафедры биофизики
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: kornienkovo@mail.ru

Kornienko Vladimir O.

Senior Lecturer at the Department of Biophysics,
SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk,
DPR.

УДК 582.284:577.151.52

**ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ
НА БИОСИНТЕЗ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ФЕРМЕНТОВ
МОЛОКОСВЕРТЫВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ГРИБОМ *IRPEX LACTEUS***

© 2021. Ю.А. Помазкова, А.С. Ковальчук, О.В. Чемерис

Исследовано влияние источника углерода питательной среды на процесс биосинтеза внеклеточных ферментов молокоосвертывающего действия штаммами базидиального гриба *Irpex lacteus*. При использовании глюкозы как источника углерода питательной среды отмечен максимум молокоосвертывающей активности штаммов *I. lacteus*. Замена глюкозы в составе питательной среды на фруктозу, галактозу и сахарозу привела к снижению молокоосвертывающей активности штаммов *I. lacteus* в 2–10 раз.

Ключевые слова: молокоосвертывающая (сычужная) активность; базидиомицет *Irpex lacteus*; углеродное питание; культуральная жидкость.

Введение. Выбор молокоосвертывающего (сычужного) фермента – это один из важнейших моментов сырного производства. Ключевыми характеристиками выбираемого ферментного препарата являются субстратная специфичность, уровень общей протеолитической активности и природа происхождения. В настоящее время широко используют ферментные препараты, которые по своему действию близки к дорогостоящему молокоосвертывающему (сычужному) препарату животного происхождения. Чаще всего это – комплексы пепсинов и других энзимов, продуцируемых различными микроорганизмами – *Mucor miehei*, *M. pusillus* var. *Lindt*, *Endothia parasitica*, в том числе и рекомбинантными *Kluyveromyces lactis*, *E. coli* и *Asp. niger* var. *awamori* [1].

Базидиальные ксилотрофы синтезируют большое количество внеклеточных ферментов, в том числе и протеолитические [2, 3]. Высоким уровнем молокоосвертывающей (сычужной) активности характеризуются базидиомицеты *Hirschioporus laricinus* (Karst.) Ryv. [3], *Pleurotus ostreatus* (Jacq.: Fr.) Kumm. [4], *Russula decolorans* (Fr.) Fr. [5] и *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. [6–8]. Условия и способ культивирования продуцентов внеклеточных протеаз [9], состав питательной среды [10, 11] оказывают значительное влияние на их биосинтетические свойства. Поэтому исследования, связанные с поиском заменителей сычужного фермента и оптимизацией условий их культивирования, являются актуальной проблемой современной биотехнологии.

Постановка задачи. Целью данного исследования было установить влияние источника углерода питательной среды на процессы биосинтеза внеклеточных ферментов молокоосвертывающего действия базидиальным грибом *I. lacteus*.

Методика эксперимента. В работе использовали четыре штамма гриба *I. lacteus* – 1081, 1082, 1574 и 1631, которые хранятся в Коллекции кафедры физиологии растений ГОУ ВПО ДонНУ. Штаммы *I. lacteus* культивировали в течение 25 суток в колбах объемом 100 мл с 50 мл жидкой питательной среды [12] при оптимальной температуре. Источник углерода в питательной среде – глюкоза была заменена фруктозой, сахарозой и галактозой в количестве эквивалентном содержанию углерода глюкозы. Кислотность питательной среды составляла рН 4,0. Молокосвертывающую активность культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* определяли по методу М. Kawai

и N. Mukai [13]. Активность ферментов молокосвертывающего действия выражали в условных единицах, которые рассчитывали согласно формуле [14, 15].

Содержание белка в культуральной жидкости *I. lacteus* определяли спектрофотометрическим методом [16], используя формулу Лайне [17]. Накопление биомассы определяли весовым методом по показателю абсолютно сухой биомассы [18]. pH культуральной жидкости измеряли с помощью анализатора ионов AI-123.

Исследования проводили в трехкратной повторности. Статистическую обработку полученных экспериментальных данных проводили с использованием общеупотребительных методов параметрической статистики [19].

Анализ результатов. Установлено влияние источника углерода в питательной среде на молокосвертывающую активность культуральной жидкости штаммов базидиомицета *I. lacteus* (рис. 1).

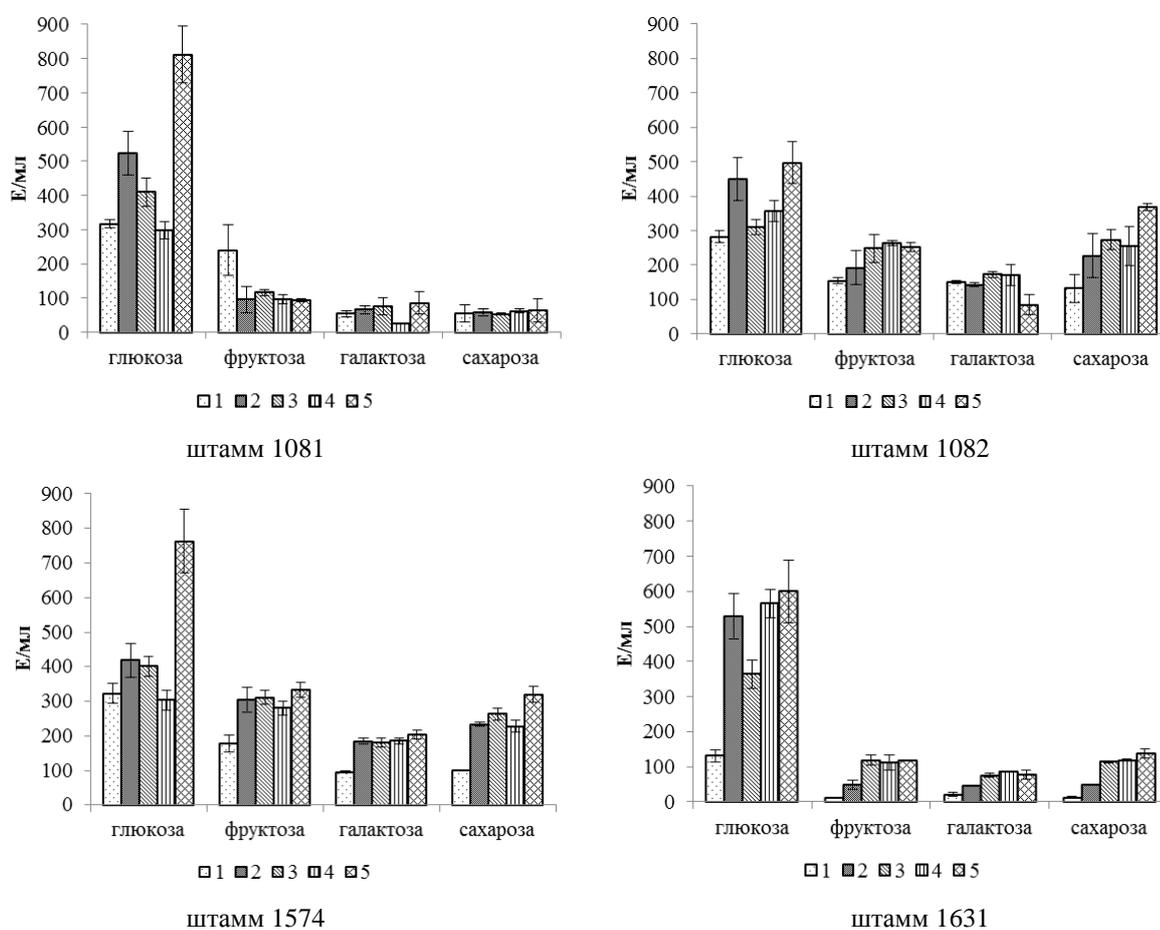


Рис. 1. Молокосвертывающая активность штаммов *I. lacteus* при культивировании с разными источниками углерода питательной среды: 1 – 5-е сутки, 2 – 10-е сутки, 3 – 15-е сутки, 4 – 20-е сутки, 5 – 25-е сутки

Максимальные значения молокосвертывающей активности культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* отмечены при использовании глюкозы в качестве источника углерода в питательной среде. На 10-е сутки культивирования исследуемых штаммов *I. lacteus* ферментативная активность культуральной жидкости составляла ~420–450 Е/мл. Максимальные значения молокосвертывающей активности культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* 1081 и 1574 отмечены на 25-е сутки культивирования

и составляли ~800 Е/мл, а штаммов *I. lacteus* 1082 и 1631 – на 10-е сутки и достигали ~450 Е/мл и ~530 Е/мл. Причем для штамма *I. lacteus* 1082 наблюдалось снижение ферментативной активности культуральной жидкости на 15–20-е сутки культивирования с последующим повышением до уровня 10-х суток. Для штамма *I. lacteus* 1631 молокосвертывающая активность культуральной жидкости находилась примерно на одном уровне с 10-х по 25-е сутки, незначительно снижаясь на 15-е сутки культивирования.

На рис. 2 представлены результаты влияния источника углерода питательной среды на содержания белка в культуральной жидкости штаммов *I. lacteus*.

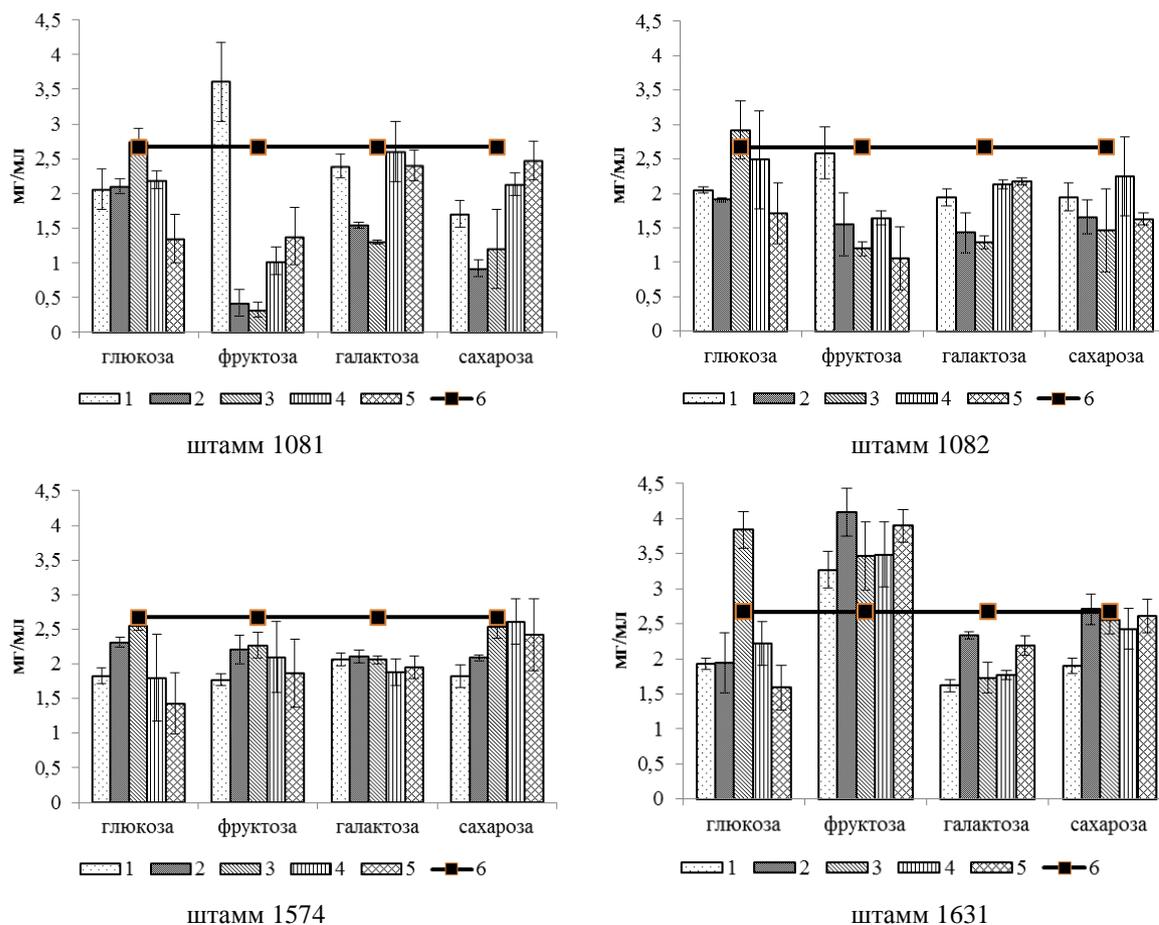


Рис. 2. Содержание белка в культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* при культивировании с разными источниками углерода питательной среды:
1 – 5-е сутки, 2 – 10-е сутки, 3 – 15-е сутки, 4 – 20-е сутки, 5 – 25-е сутки, 6 – контроль

При культивировании штаммов *I. lacteus* на питательных средах с разными источниками углерода содержание белка в культуральной жидкости было ниже контрольного (исходного) значений – 2,67 мг/мл. Так, при использовании глюкозы в качестве источника углерода содержание внеклеточных белков штаммов *I. lacteus* находилось на уровне ниже контроля. На 15-е сутки культивирования для штаммов *I. lacteus* 1081, 1082 и 1574 отмечено повышение содержания белка в культуральной жидкости до контрольного показателя и выше контроля для штамма *I. lacteus* 1631. Однако в этот период отмечена низкая молокосвертывающая активность культуральной жидкости данных штаммов (см. рис. 1).

При использовании фруктозы, галактозы и сахарозы в качестве источника углерода питательной среды при культивировании штаммов *I. lacteus* 1081, 1082 и 1574 содержание белка в культуральной жидкости ниже контрольного значения.

Содержание белка в культуральной жидкости штамма *I. lacteus* 1631 было выше контрольного уровня при использовании фруктозы и достигало контроля при культивировании на питательной среде с сахарозой. Однако для данных вариантов источников углерода молокосвертывающая активность культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* была невысокой и составляла от 12 Е/мл на 5-е сутки до 140 Е/мл на 25-е сутки культивирования.

Таким образом, независимо от источника углерода питательной среды процессы активного потребления белка питательной среды штаммами *I. lacteus* проходят одновременно с синтезом внеклеточных энзимов молокосвертывающего действия. Однако замена источника углерода питательной среды вызывает снижение количества и активности внеклеточных протеиназ молокосвертывающего действия штаммами *I. lacteus*. Исключение составил штамм *I. lacteus* 1631.

Источник углерода питательной среды оказывал влияние на процессы накопления биомассы мицелия *I. lacteus* (рис. 3).

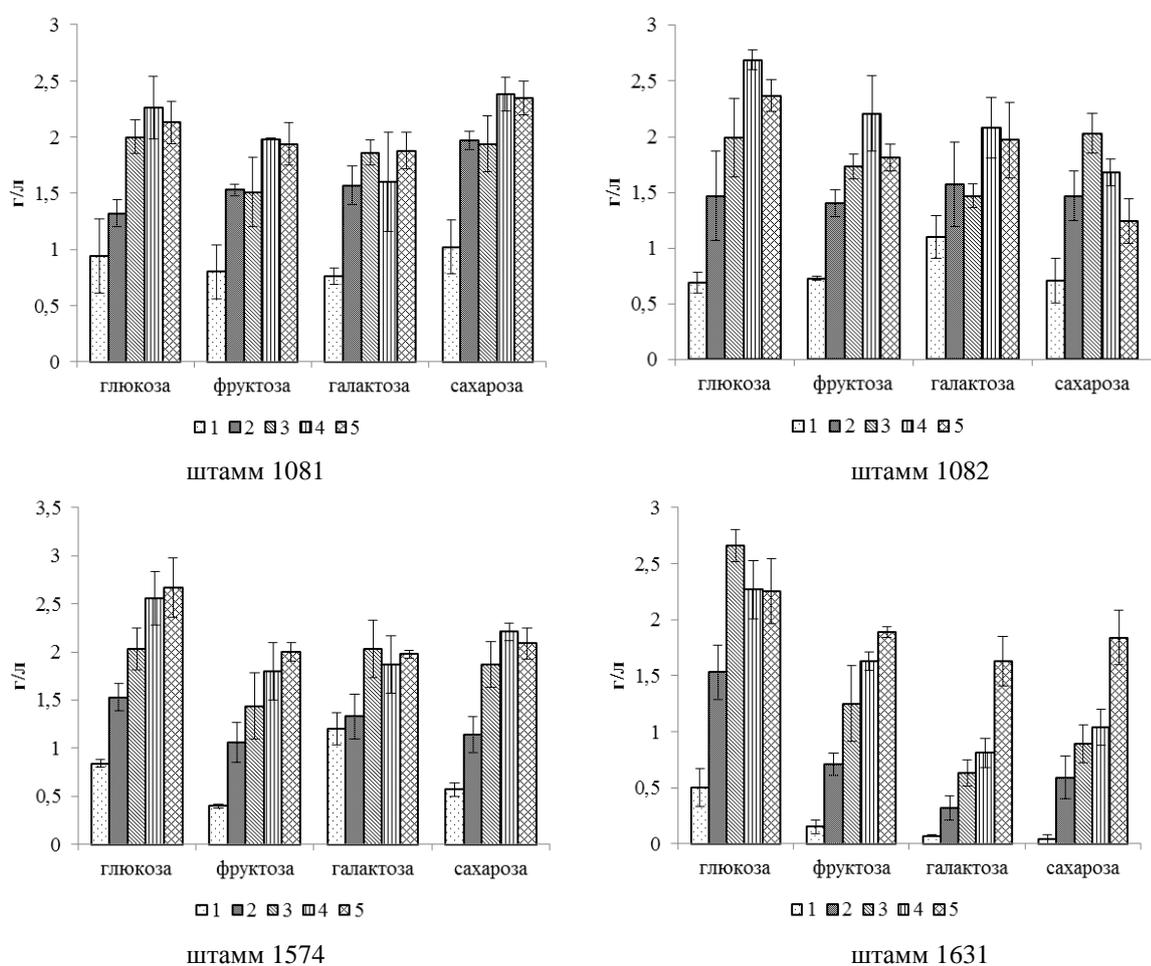


Рис. 3. Накопление биомассы штаммами *I. lacteus* при культивировании с разными источниками углерода питательной среды: 1 – 5-е сутки, 2 – 10-е сутки, 3 – 15-е сутки, 4 – 20-е сутки, 5 – 25-е сутки

Так, при использовании глюкозы в питательной среде экспоненциальная фаза роста мицелия штаммов *I. lacteus* наблюдалась в течение 15-ти суток культивирования. Наличие фруктозы и сахарозы в питательной среде удлиняло экспоненциальную фазу роста мицелия штамма *I. lacteus* 1081 до 20-х суток, штамма *I. lacteus* 1631 – до 25-х суток. При культивировании штаммов *I. lacteus* 1081 и 1082 на питательной среде, содержащей галактозу, отмечена стационарная фаза роста уже на 10-е сутки, а для штамма *I. lacteus* 1631 наблюдалась экспоненциальная фаза роста мицелия до 25-х суток.

Кислотность культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* находилась на уровне контрольного значения рН 4,0 на 5–10-е сутки культивирования на питательных средах с разными источниками углерода (рис. 4).

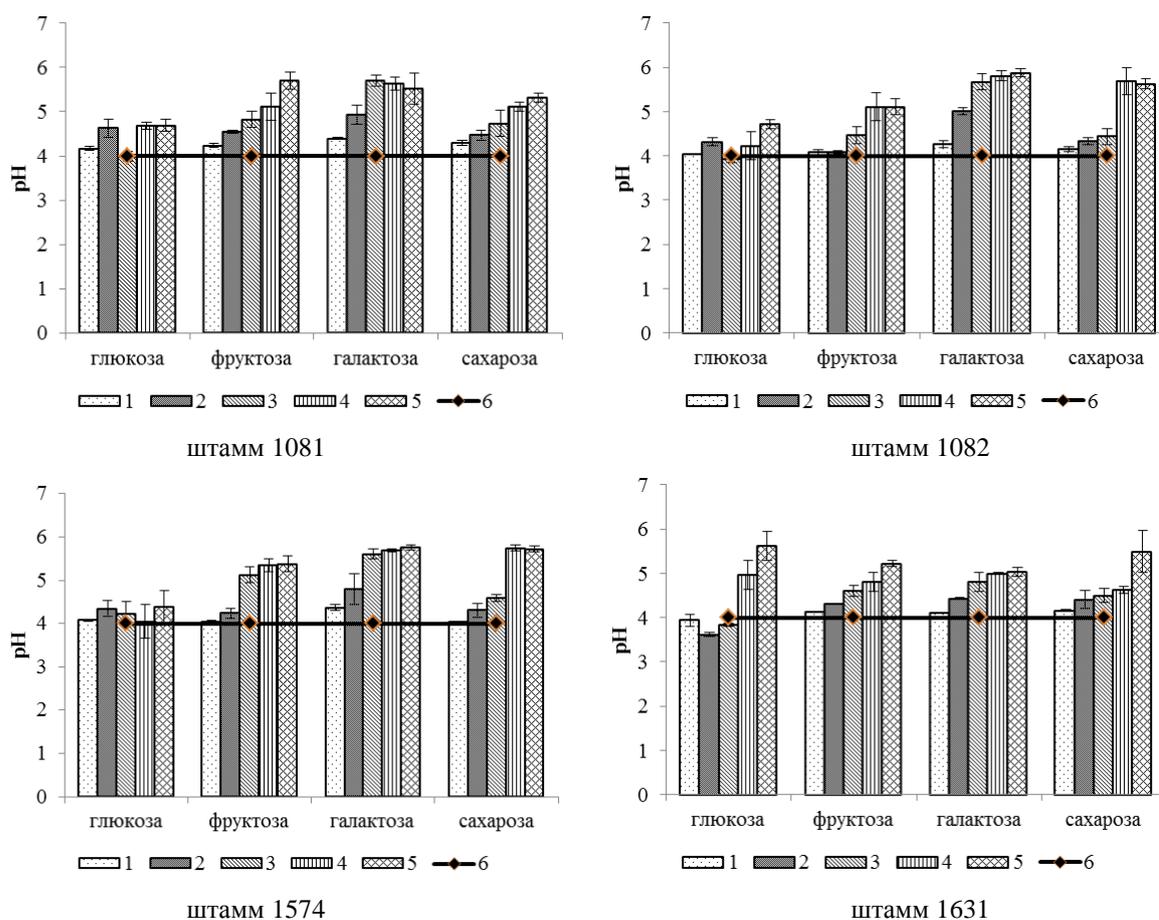


Рис. 4. рН культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* при культивировании с разными источниками углерода питательной среды: 1 – 5-е сутки, 2 – 10-е сутки, 3 – 15-е сутки, 4 – 20-е сутки, 5 – 25-е сутки, 6 – контроль

На 15-е сутки культивирования штаммов *I. lacteus* кислотность культуральной жидкости составляла от рН 4,0 до рН 5,67. При дальнейшем культивировании рН культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* смещался к значениям ~5,8 независимо от источника углерода в питательной среде. Нужно отметить, что изменение кислотности культуральной жидкости штаммов *I. lacteus* при культивировании с разными источниками углерода питательной среды находилось в пределах рН-оптимума действия молокосвертывающего фермента.

Выводы. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что замена источника углерода питательной среды приводит к изменению количества продуцируемых внеклеточных протеиназ, а также, очевидно, к синтезу экстрацеллюлярных белков иной специфичности. Замена глюкозы на иные сахара питательной среды подавляла биосинтез ферментов молокосвертывающего действия штаммами *I. lacteus*. Глюкоза – наиболее оптимальный источник углерода питательной среды для культивирования штаммов *I. lacteus* – активных продуцентов внеклеточных ферментов молокосвертывающего действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудков А. В. Сыроделие: технологические, биологические и физико-химические аспекты / А. В. Гудков. – М.: Дели принт, 2004. – 804 с.
2. Белова Н. В. Некоторые перспективные направления биотехнологии базидиомицетов / Н. В. Белова, И. И. Шамолина // Микология и фитопатология. – 2013. – Т. 47, № 2. – С. 73–82.
3. Дмитриева Т. А. Изучение молокосвертывающей активности высших базидиомицетов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: спец. 03.01.06 «Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)» / Т. А. Дмитриева. – С.-Петербург, 2011. – 20 с.
4. Лебедева Г. В. Очистка и характеристика молокосвертывающих ферментов вешенки обыкновенной / Г. В. Лебедева, М. Т. Проскуряков // Прикл. биохимия и микробиология. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 690–692.
5. Никитина О. А. Регуляция активности экзопротеиназ молокосвертывающего действия штаммов *Hirschioporus laricinus* (Karst.) Ryv: дис. ... канд. биол. наук: спец. 03.00.04 «Биохимия» / О. А. Никитина. – К., 1998. – 174 с.
6. Федорова Л. Н. Биосинтез молокосвертывающего фермента базидиальным грибом *Russula decolorans* 0456 / Л. Н. Федорова, Т. Н. Дроздова, В. П. Гаврилова // Микология и фитопатология. – 1981. – Т. 15, № 6. – С. 456–500.
7. Бойко С. М. Біологічні особливості штамів *Irpex lacteus* Fr. – продуцентів протеїназ молокозсідальної дії: автореф. дис. ... канд. биол. наук: спец. 03.00.21 «Мікологія» / С. М. Бойко. – К., 2002. – 20 с.
8. Штаммовая изменчивость синтеза специфических молокосвертывающих протеиназ у базидиального гриба *Irpex lacteus* / О. В. Чемерис, В. В. Рашевский, К. А. Галкова, М. И. Бойко // Вестник Московского университета. Сер. 16. Биология. – 2016. – № 4. – С. 45–49.
9. Чемерис О. В. Влияние условий культивирования (температура, pH питательной среды) на биосинтез протеиназ молокосвертывающего действия штаммами *Irpex lacteus* / О. В. Чемерис // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 1-2. – С. 103–110.
10. Влияние состава среды культивирования гриба *Rhizoctonia solani* на секрецию протеолитических ферментов / Н. Н. Кудрявцева, Е. Л. Гвоздева, А. В. Софьин, Т. А. Валуева // Приклад. биохимия и микробиология. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 355–362.
11. Чемерис О. В. Особенности биосинтеза экзопротеиназ молокосвертывающего действия базидиомицетом *Irpex lacteus* при изменении источника углеродного питания / О. В. Чемерис, Ю. А. Помазкова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 3-4. – С. 92–97.
12. Федорова Л. Н. Протеазы сычужного действия в культурах высших грибов / Л. Н. Федорова, А. Н. Шиврина // Микология и фитопатология. – 1974. – Т. 8, № 1. – С. 22–25.
13. Kawai M. Studies on milk clotting enzymes produced by *Basidiomycetes*. I. Screening test of *Basidiomycetes* for the production of milk clotting enzymes / M. Kawai, N. Mukai // Agric. Biol. Chem. – 1970. – V. 34 (2). – P. 159–163.
14. Белки, ферменты и стерны базидиальных грибов. Методы исследования / Под ред. О. П. Низковской. – Ленинград: Наука, 1979. – 72 с.
15. Типограф Д. Я. Условия культивирования гриба *Aspergillus candidus*, шт. 111 и его ферментативные комплексы / Д. Я. Типограф, Т. А. Петина // Прикл. биохимия и микробиология. – 1966. – Т. 2, № 4. – С. 417–424.
16. Кочетов Г. А. Практическое руководство по энзимологии / Г. А. Кочетов. – М.: Высшая школа, 1980. – 272 с.
17. Layne E. Spectrophotometric and turbidimetric methods for measuring proteins / E. Layne // Methods Enzymol. – 1957. – Vol. 3. – P. 447–455.

18. Петербургский А. В. Практикум по агрономической химии / А. В. Петербургский. – Москва : Колос, 1968. – 469 с.
19. Приседський Ю. Г. Статистична обробка результатів біологічних експериментів: навч. посібник / Ю. Г. Приседський. – Донецьк : Кассіопея, 1999. – 210 с.

Поступила в редакцію 01.09.2021 г.

INFLUENCE OF A CARBON SOURCE ON THE BIOSYNTHESIS OF EXTRACELLULAR ENZYMES OF MILK-CLOTTING ACTION BY *IRPEX LACTEUS*

Yu. A. Pomazkova, A. S. Kovalchuk, O.V. Chemeris

The influence of the carbon source of the nutrient medium on the biosynthesis of extracellular enzymes of milk-clotting action by strains of *Irpex lacteus* was investigated. When glucose was used as a source of carbon in the nutrient medium, the maximum milk-clotting activity of *I. lacteus* strains was noted. Replacement of glucose in the nutrient medium for fructose, galactose and sucrose led to a decrease in the milk-clotting activity of *I. lacteus* strains from 2 to 10 times.

Keywords: milk-clotting (rennet) activity; basidiomycete *Irpex lacteus*; carbon nutrition; culture medium

Помазкова Юлия Александровна
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: pomazko2012@yandex.ua

Pomazkova Yuliya Aleksandrovna
SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR.

Ковальчук Александра Сергеевна
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: sapunova.sasha.kovalchuk@yandex.ru

Kovalchuk Aleksandra Sergeevna
SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR.

Чемерис Оксана Вячеславовна
кандидат биологических наук;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: chemeris07@rambler.ru

Chemeris Oksana Viacheslavovna
Candidate of Biological Sciences;
SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR.

Научное издание

**Вестник Донецкого национального университета.
Серия А: Естественные науки**

2021. – № 4

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

Адрес редакции:
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
ул. Университетская, 24,
83001, г. Донецк, ДНР.
Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

Подписано в печать 30.12.2021 г.
Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Печать – цифровая. Усл. печ. л. 12,25.
Тираж 100 экз. Заказ № 21дек137

Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.
Тел.: (062) 302-92-27.

Свидетельство о внесении субъекта издательской деятельности
в Государственный реестр
серия ДК № 1854 от 24.06.2004 г.