



ISSN 2410-6593

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

1

2016

**ТОМ
XI**

www.finechemtech.com

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Д.х.н. К.Ю. Жижин (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Проф. Л.А. Серафимов (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Проф. И.М. Агаянц

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель:

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Dr. K.Yu. Zhizhin (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Prof. L.A. Serafimov (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

Prof. I.M. Agayants

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher:

Federal State Budget Educational Institution
of Higher Education

«Moscow Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Химия и технология неорганических материалов

Рукк Н.С., Закалюкин Р.М., Скрыбина А.Ю. 5
Оксоиодиды лантанидов

Buslaeva T.M., Kopylova E.V., Popenko V.I., Potapova A.M., Fomichev V.V. 23
Cerum(III) carbonate hydroxide nanoparticles encrusted by metallic palladium. Synthesis and investigation

Мамедова Г.А. 29
Ионообменные свойства природного цеолита морденита

Теоретические основы химической технологии

Алексеев Б.В. 34
Аналитическое решение уравнения Лейбенсона в теории фильтрации

Захаров М.К., Швец А.А. 40
Взаимосвязь внешнего и внутреннего энергосбережения при ректификации бинарных смесей

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Носикова Л.А., Кочетов А.Н. 45
Возможности определения лямбда-цигалотрина в микрокапсулированных инсектицидных композициях

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В. 53
Влияние температурного режима на кинетику сополимеризации метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Rukk N.S., Zakalyukin R.M., Skryabina A.Yu. 5
Lantanide oxyiodides

Buslaeva T.M., Kopylova E.V., Popenko V.I., Potapova A.M., Fomichev V.V. 23
Cerum(III) carbonate hydroxide nanoparticles encrusted by metallic palladium. Synthesis and investigation

Mamedova G.A. 29
The ion-exchange properties of mordenite (a natural zeolite)

Theoretical Bases of Chemical Technology

Alexeev B.V. 34
Analytic solution of nonlinear Leybenson equation in the theory of filtration

Zakharov M.K., Shvets A.A. 40
Dependence of external and internal energy-saving for rectification of binary mixtures

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Nosikova L.A., Kochetov A.N. 45
Determination of lambda-cyhalothrine in microencapsulated insecticidal compositions

Synthesis and Processing of Polymeric Composites

Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V. 53
The influence of temperature mode on kinetics of sodium methacrylate and methacrylic acid amide copolymerization

Тарасова Е.М., Бутузов А.В., Черкасова А.А.,
Иванов П.В.

Изучение химической сборки
макромолекул в поликонденсации
дифункциональных диметилсиланов 59

**Математические методы
и информационные системы
в химической технологии**

Стригунова А.Ю., Карташов Э.М.

Тепловой удар и динамическая
термоупругость 67

Чаадаев А.Б.

О дополнительной возможности
для численного решения дифференциальных
уравнений в частных производных 75

Правила для авторов 79

Tarasova E.M., Butuzov A.V., Cherkasova A.A.,
Ivanov P.V.

The study of chemical assembly
of macromolecules in polycondensation
of difunctional dimethylsilanes 59

**Mathematics Methods and Information
Systems in Chemical Technology**

Strigunova A.Yu., Kartashov E.M.

Thermal shock and dynamic thermoelasticity 67

Chaadaev A.B.

About some supplementary possibility
for numerical solution of partial differential
equations 75

Recommendations for Authors 79

ОКСОИОДИДЫ ЛАНТАНИДОВ

Н.С. Рукк[@], доцент, Р.М. Закалюкин^{*}, доцент, А.Ю. Скрыбина, аспирант

Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского

**Кафедра автоматики, электротехники и электроники им. А.В. Нетушила*

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: roukkn@inbox.ru

В обзоре рассмотрены и обобщены различные методы синтеза оксоиодидов РЗЭ, а также данные по их строению и термической устойчивости. Представлены имеющиеся в литературе фазовые диаграммы с участием оксоиодидов РЗЭ и иодидов щелочных металлов и серебра. Приведены и обобщены структурные данные для оксоиодидов РЗЭ, в том числе и для оксоиодидов, образованных атомами РЗЭ с различными степенями окисления (La, Sm, Eu). Рассмотрены спектры люминесценции оксоиодидов РЗЭ, допированных катионами Ce, Pr, Nd, Sm.

Ключевые слова: *редкоземельные элементы (РЗЭ), иодид, оксоиодиды, фазовые равновесия, кристаллическая структура.*

LANTHANIDE OXYIODIDES

N.S. Rukk[@], R.M. Zakalyukin, A.Yu. Skryabina

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: roukkn@inbox.ru

The present review is devoted to consideration and generalization of a number of synthetic methods for lanthanide oxoiodides preparation as well as to consideration of their structural particularities and thermal stability. Phase diagrams with the participation of REE oxoiodides, alkaline metal iodides or silver iodide are given and discussed. All the systems are characterized by the solid solution formation on the basis of the pure compounds, while the systems with the participation of alkaline metal iodides are characterized by the formation of incongruent melting compounds. Structural data concerning oxoiodides of lanthanides with different oxidation states and with the participation of some other elements (carbon, nitrogen, barium, osmium, etc) are present and overviewed. Possible areas of application (catalysis, X-ray detectors, medical diagnostics) including distinct luminescent properties of Ce-, Pr-, Nd-, Sm-doped REE oxoiodides are underlined.

Keywords: *rare earth elements (REE), iodide, oxoiodides, phase equilibria, crystal structure.*

Введение

Соединения лантанидов, прежде всего, их галогениды и оксогалогениды, в частности, иодиды, весьма перспективны для изготовления металлогалогенных ламп, более эффективных, по сравнению с лампами накаливания, и не имеющих альтернативы при мощности, превышающей 5 кВт. Металлогалогенные лампы обладают высокими значениями световой отдачи (до 100 лм/Вт) и индекса цветопередачи (~ 95), а их срок службы составляет около 20000 ч [1–3]. Ln³⁺-допированные (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) оксогалогениды редкоземельных элементов харак-

теризуются перспективными сцинтилляционными свойствами и, в отличие от соответствующих галогенидов, они менее гигроскопичны и более устойчивы [4–8]. Для практического применения кристаллов оксоиодидов лантанидов в качестве быстрых сцинтилляторов важны разрешенные 5d-4f-переходы, с которыми и связано наблюдаемое свечение [6–8]. Сцинтилляторы могут использоваться: в качестве детекторов рентгеновского излучения, для позитронно-эмиссионной томографии PET и однофотонной позитронно-эмиссионной компьютерной томографии SPECT. Сцинтилляционные кристаллы, активированные ионами РЗЭ, применяются в гамма-кар-

тажных детекторах для геологоразведки и медицины [5, 7].

Известно также [9, 10], что иодиды лантанидов, в частности, иодид самария(II), который в большинстве случаев используют в растворе тетрагидрофурана (THF) в виде $[\text{Sm}(\text{THF})_2\text{I}_2]$, являются сильными кислотами Льюиса и активными катализаторами в синтетической органической химии. Можно предположить, что и другие иод- и кислородсодержащие соединения РЗЭ смогут найти применение для получения соединений различного состава и с заданным набором свойств.

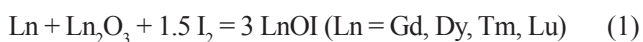
В свете вышесказанного большое значение приобретает установление оптимальных условий синтеза, структурных особенностей, фазового состава и устойчивости оксоиодидов и родственных соединений.

В литературе имеется достаточно много сведений, касающихся галогенидов лантанидов, хотя по-прежнему иодиды РЗЭ остаются наименее изученными [11–43]. Соответствующие оксогалогениды известны менее ста лет, активное изучение их началось только в 60–70-х годах прошлого столетия, причем наиболее изученными в настоящее время являются оксохлориды и оксобромиды РЗЭ.

Цель настоящего обзора – систематизация и обобщение разрозненных данных по условиям получения, строению, термической устойчивости и некоторым свойствам оксоиодидов лантанидов и других родственных соединений.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСОИОДИДОВ ЛАНТАНИДОВ СОСТАВА LnOI

I. Получение оксоиодидов лантанидов при взаимодействии металла, его оксида и кристаллического иода по суммарной реакции [14–16]:



Для снижения температуры протекания реакции и увеличения выхода продукта предварительно получают мелкодисперсные порошкообразные металлы

путем гидрирования и последующего дегидрирования слитков соответствующего лантанида. Гидрирование проводят в токе водорода в температурном интервале 600–650°C в течение 5 ч. Получившиеся хрупкие гидриды растирают в ступке и подвергают дегидрированию в вакууме при температуре 700–750°C в течение 3 ч [14–16]. Далее в атмосфере инертного газа готовят смеси стехиометрических количеств мелкодисперсного металла, иода и соответствующего оксида. Синтез проводят в предварительно вакуумированных и отпаянных кварцевых ампулах. Образование оксоиодида лантанида протекает в интервале температур 500–550°C как результат двух последовательных процессов:



Показано [14, 15], что при 155–160°C иод начинает взаимодействовать с мелкодисперсным порошком металлического лантанида, а при 180–190°C происходит бурное горение металла в иоде с образованием иодида и оксоиодида лантанида. При 250°C реакция несколько замедляется и практически прекращается уже при 300°C, но в интервале температур 350–420°C вновь происходит взаимодействие ранее получившегося иодида лантанида с его оксидом и образование конечного продукта – оксоиодида. На основании термографических исследований разработана методика синтеза оксоиодидов лантанидов, согласно которой синтез проводится в течение 3 ч при 500–550°C [14, 15].

Получение оксоиодидов РЗЭ, активированных другими лантанидами (празеодимом, неодимом, самарием и европием), проводят аналогично синтезу неактивированных образцов из предварительно полученных активированных оксидов, мелкодисперсных порошков металлов и элементарного иода [5]. Синтез проводят в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500–550°C в течение 3 ч:



Все подготовительные операции выполняют в «сухом» боксе в инертной атмосфере.

Разновидностью метода является ударный синтез оксоиодидов, когда реакцию стехиометрической смеси оксида, порошкообразного металла и иода инициируют за счет двукратного подрыва [17, 18]. Состав полученных оксоиодидов LnOI ($\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Lu}$) точно соответствует стехиометрическому, однако низкий выход продукта и технологическая сложность процесса ударного синтеза препятствуют широкому распространению этого метода в лабораторной практике.

II. Взаимодействие оксидов лантанидов с иодидом аммония [17, 19–22]. Взаимодействие оксидов лантанидов с иодидом аммония начинается при 260–265°C и протекает в две стадии. На первой стадии образуется комплекс состава $\text{LnI}_3 \cdot 3\text{NH}_3$:



который далее взаимодействует с неизрасходованным оксидом Ln_2O_3 с образованием оксоиодида – это вторая стадия процесса:



Выявлены оптимальные условия синтеза LnOI (Ln = Gd): соотношение $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{I} = 1:4$, температура отжига 370°C , время выдерживания образца в печи 2 ч [22]. При меньшей температуре и большем содержании иодида аммония увеличивается время отжига. Показано [19, 22], что температура начала образования оксоиодидов лантанидов возрастает в ряду La–Gd–Ho и составляет: $300, 330$ и 345°C , соответственно, тогда как температура их разложения в том же ряду уменьшается от 440 (Ln = La) до 400 (Ln = Gd) и 390°C (Ln = Ho). Отмечено [21], что взаимодействие оксида иттрия и иодида аммония протекает бурно и в одну стадию, причем образующийся оксоиодид иттрия практически сразу же разлагается.

Описан синтез оксоиодида лантана при взаимодействии La_2O_3 и NH_4I , взятых в мольном отношении $1:2$, при нагревании [17, 19]. Оксоиодид лантана получается также при нагревании смеси La_2O_3 и LaI_3 при 750°C в течение 10 ч [23]. Реакции следует проводить в темноте, в вакуумированных кварцевых ампулах, а все манипуляции с исходными веществами и продуктами реакций – в инертной атмосфере (аргон).

III. Окисление иодидов лантанидов кислородом [17, 24].

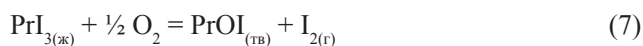
Однофазный оксоиодид празеодима получают по реакции:



Конечным продуктом является смесь состава $\text{YOI} + \text{Y}_2\text{O}_3$ [29]. Аналогично можно получить оксоиодиды самария, тулия и иттербия при нагревании кристаллогидратов их иодидов в потоке воздуха [28]. При обезвоживании гексагидрата иодида европия(III) в высоком вакууме сначала получают иодид европия(II), который выдерживают в потоке влажного воздуха при 100°C до прекращения выделения иода, а затем нагревают в вакууме, либо выдерживают при 750°C в течение 8 ч в атмосфере азота. В последнем случае получают микрокристаллы оксоиодида европия [28]. Аналогичным образом получают оксоиодид диспрозия (прокаливание иодида диспрозия в потоке воздуха с последующим выдерживанием его при 200°C в вакууме).

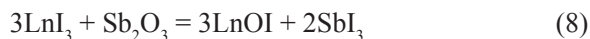
VI. Испарение водного раствора иодида лантанида

В некоторых случаях применяют водный раствор, насыщенный по отношению к иодиду аммония. Водные растворы испаряют досуха, а сухой остаток нагревают до 550°C для удаления летучих побочных продуктов. Так можно получить оксоиодиды самария, туллия и иттербия [17, 30].



Иодид празеодима расплавляют в графитовом контейнере (для предотвращения взаимодействия PrI_3 с кварцем), с последующим продуванием кислородом при его парциальном давлении около 0.133 Па [24].

IV. Взаимодействие иодидов лантанидов с оксидом сурьмы(III) [26–28]:

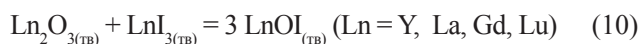


Стехиометрическую смесь безводного иодида лантанида и оксида сурьмы, приготовленную в боксе в отсутствие влаги и кислорода, помещают в кварцевый реактор, вакуумируют до остаточного давления около 1 Па и запаивают. Реактор медленно нагревают в трубчатой печи до 400°C , а затем выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов для удаления летучего трииодида сурьмы, который конденсируется в холодной части кварцевой трубки. В ряде случаев для улучшения кристалличности образцов получившийся оксоиодид нагревают до 700°C без его дальнейшего разложения.

V. Термическое разложение кристаллогидратов иодидов лантанидов [29].

Процесс разложения можно представить в следующем виде:

VII. Твердофазный синтез путем взаимодействия оксида лантанида с его иодидом по реакции [4, 28]:



Смесь иодида и оксида соответствующего лантанида, полученную в «сухом» боксе в атмосфере аргона, нагревают в закрытой кварцевой ампуле при 1000°C в течение 10 ч. Оксоиодид эрбия получают аналогично в танталовой лодочке при 1050°C [30].

Основные способы получения оксоиодидов лантанидов представлены на рис. 1.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОИОДИДОВ ЛАНТАНИДОВ В НИЗКИХ И/ИЛИ РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Для получения указанных соединений в систему необходимо вводить восстановитель, например, металлический натрий или барий, органические соединения (например, тиокарбамид) и т.д. Реакции лучше протекают в присутствии катализатора, например, цианамида лития [31–34].

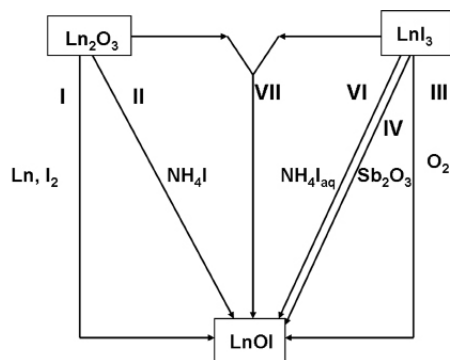


Рис. 1. Схема получения оксоиодидов лантанидов:

I – взаимодействием металла, его оксида и кристаллического иода; **II** – взаимодействием оксидов лантанидов с иодидом аммония; **III** – окислением иодидов лантанидов кислородом; **IV** – взаимодействием иодидов лантанидов с оксидом сурьмы(III); **VI** – испарением водного раствора иодида лантанида, насыщенного иодидом аммония; **VII** – твердофазным синтезом путем взаимодействия оксида лантанида с его иодидом¹.

В работе [31] описан способ получения гексаиодида-оксида тетрасамария Sm_4OI_6 ($\text{SmO} \cdot 3\text{SmI}_2$) путем взаимодействия иодида самария(III), оксоиодида самария(III) (предварительно полученного из SmI_3 и Sm_2O_3), иодида натрия и металлического натрия, взятых в мольном отношении 3:1:1:4. Смесь заполняют танталовую трубку, которую герметизируют и помещают в кварцевую ампулу с последующим ее откачиванием и отпаиванием. Синтез проводят при 630°C в течение 96 ч, после чего смесь охлаждают до 500°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ и далее до комнатной температуры при выключенной печи. Протекающие реакции могут быть записаны следующим образом:



В результате получают черные колончатые кристаллы Sm_4OI_6 .

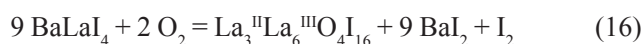
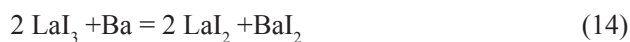
Синтез иодида-диоксида дисамария $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{I}$ ($\text{SmOI} \cdot \text{SmO}$) приведен в [33]. Предварительно взаимодействием металлического самария с иодом при медленном нагревании до 800°C в кварцевых ампулах получают иодид самария(II). Он содержит незначительные примеси кислорода, которых, как было показано, достаточно для образования иодида-диоксида дисамария. Иодид самария(II) смешивают со стехиометрическим количеством натрия (1:1) и помещают в танталовые контейнеры, герметизированные с помощью сварки в атмосфере аргона, а затем –

в кварцевые ампулы для предотвращения окисления тантала. Образец выдерживают при 650°C в течение семи суток, а затем медленно охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Темно-красные с металлическим блеском игольчатые кристаллы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{I}$ получают в смеси с SmI_2 , NaI и Sm .

Гексаиодид-оксид тетраевропия Eu_4OI_6 ($\text{EuO} \cdot 3\text{EuI}_2$) [32] синтезируют взаимодействием иодида европия(II) с цианамидом лития $\text{Li}_2(\text{NCN})$. Смесь стехиометрических количеств (1:1) готовят в боксе в атмосфере сухого аргона, помещают в танталовые ампулы, герметизированные в атмосфере аргона, а затем запаивают в кварцевые ампулы. Образец нагревают до 800°C в течение двух суток, а затем медленно охлаждают до комнатной температуры со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Диидид-оксид европия Eu_2OI_2 ($\text{EuOI} \cdot \text{EuO}$) [35] синтезируют из смеси (1:1) иодида европия(II) и Eu_4OI_6 , предварительно полученных из металлического европия и иода, с последующим добавлением металлического бария и иодида аммония. Все операции проводят в «сухом» боксе в атмосфере инертного газа. Смесью заполняют танталовые ампулы, которые герметизируют в инертной атмосфере с последующим откачиванием и запаиванием в кварцевые ампулы. Реакционную смесь нагревают до 780°C в течение 10 ч, а затем охлаждают до 500°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$, а далее – до комнатной температуры при выключенном нагревании. Предложен способ получения Eu_2OI_2 путем добавления к исходному, предварительно полученному из карбоната европия и иодоводородной кислоты, нонагидрату иодида европия(III) тиокарбамида (массовое соотношение иодид европия: тиокарбамид равно $(5.10 \div 5.30):1$), с дальнейшим нагреванием смеси со скоростью $8\text{--}12^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $270\text{--}320^\circ\text{C}$ и с последующим выдерживанием в течение 1–2 ч, а затем охлаждением до комнатной температуры со скоростью $3\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин}$, что позволяет получать Eu_2OI_2 с высоким выходом [34].

При попытке синтеза BaLnI_4 металлотермическим восстановлением иодидов Ln(III) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) металлическим барием за счет микропримесей кислорода (или азота) в исходных веществах выделены $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16} = \text{La}_3^{\text{III}}\text{La}_6^{\text{III}}\text{O}_4\text{I}_{16}$, $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ и $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ [36, 37]:



Подобные соединения описаны в работе [37]: черные монокристаллы состава $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ ($\text{Z} = \text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}$), $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ ($\text{Z} = \text{N}_{3.01}\text{O}_{0.99}$) и оранжевые $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ($\text{Z} = \text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}$), $\text{BaCe}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ($\text{Z} = \text{N}_{1.96}\text{O}_{0.05}$) образуются в качестве побочных продуктов в процессе синтезе BaLnI_4 .

¹Способ V – термическое разложение кристаллогидратов иодидов лантанидов на рис. 1 не показан.

Попытка синтеза кластерных соединений лантанидов с эндоэдральными включениями переходных металлов привела к образованию соединения состава $\{(C_2)_2O_2Dy_{12}\}I_{18}$ [38]. Реакционную смесь, состоящую из DyI_3 , порошкообразных диспрозия, железа и графита, нагревают при $1000^\circ C$ в течение 8 суток в герметизированном танталовом контейнере. Близкое по составу соединение $\{(C_2)_2O_2Dy_{14}\}I_{24}$ [38] получают взаимодействием DyI_3 , порошкообразных диспрозия, оксида диспрозия(III), графита и иодида натрия, используемого в качестве флюса. Синтез проводят также при $1000^\circ C$ в течение 10 суток в герметизированном танталовом контейнере. После медленного охлаждения получается флюс с включениями, представляющими собой черные прямоугольные пластинки вышеуказанного состава. Все манипуляции с исходными веществами и продуктами проводятся в инертной атмосфере. Аналогично получают соединения состава $[M_9C_4O]I_8$ ($M = Y, Ho, Er, Lu$) [39] (исходные вещества: MI_3, M_2O_3, M, C ; температура $1050^\circ C$, танталовый контейнер). При нагревании смеси Os, Lu и LuI_3 , взятой в мольном отношении 2:4:5, в аналогичных условиях (нагревание до $1200^\circ C$ в течение 3 суток с последующим медленным охлаждением в течение 13 суток) получают гигроскопичные игольчатые кристаллы черного цвета $\{Os_5Lu_{20}\}I_{24}$ [40]. Заметим, что подобным же образом

можно получить оксоиодид лютеция $LuOI$ как побочный продукт при взаимодействии порошкообразных лютеция, рения, а также иодида лютеция LuI_3 в танталовом контейнере при $950^\circ C$.

Термическая устойчивость оксоиодидов

Оксоиодиды лантанидов состава $LnOI$ представляют собой твердые гигроскопичные, неустойчивые по отношению к свету и кислороду воздуха вещества, цвет которых близок к цвету соответствующих безводных иодидов [4, 5, 14, 17, 19]. Однако только в работе [24] отмечено, что годичная выдержка кристаллов чистого оксоиодида празеодима показала его устойчивость по отношению к влаге и воздуху. Гигроскопичность сохраняется при сплавлении с иодидами щелочных металлов, что установлено при исследовании диаграмм состояния $LnOI-MI$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) [25] (рис. 2–4).

Термическая устойчивость оксоиодидов на воздухе уменьшается с ростом порядкового номера атома РЗЭ. Разложение оксоиодидов лантанидов протекает через промежуточные фазы [20], состав которых отвечает общей формуле $nLnOI \cdot Ln_2O_3$, и завершается образованием оксидов Ln_2O_3 . В табл. 1 приведены температуры разложения оксоиодидов лантанидов и области существования промежуточных фаз.

Таблица 1. Термическая устойчивость некоторых оксоиодидов лантанидов

LnOI	Начало разложения, $^\circ C$	Промежуточные фазы					Окончание разложения, $^\circ C$
		I $7 LnOI \cdot Ln_2O_3$	II $4 LnOI \cdot Ln_2O_3$	III $2 LnOI \cdot Ln_2O_3$	IV $LnOI \cdot Ln_2O_3$	V $LnOI \cdot 2 Ln_2O_3$	
LaOI	355 [20]	–	–	650-730 [20]	–	–	830 [20]
NdOI	340 [20]	460-515 [20]	–	630 [20]	720-805 [20]	–	875 [20]
SmOI	335 [20]	460-510 [20]	560-620 [20]	640-800 [20]	–	–	885 [20]
GdOI	315 [20]	–	–	430-560 [20]	–	–	–
	> 400 [22]	–	–	–	450-550 [22]	–	
DyOI	280 [14]	–	–	–	–	440-610 [11]	940 [14]
HoOI	390-490 [17]	–	490-520 [17]	–	–	–	970 [17]

Как видно из данных табл. 1, термическая устойчивость оксоиодидов падает в ряду от лантана к гольмию: $LaOI$ начинает разлагаться при $355^\circ C$, тогда как $NdOI, SmOI, GdOI$ – при $340, 335$ и $315^\circ C$, соответственно [20]. В отличие от температур начала разложения, температуры окончания разложения имеют тенденцию к увеличению с ростом атомной массы лантанида, возможно, вследствие образования при разложении оксоиодидов тяжелых лантанидов довольно стабильных промежуточных фаз (табл. 1).

Известно [20], что оксоиодиды РЗЭ разлагаются при более низких температурах, чем соответствующие оксобромиды ($300-450^\circ C$) и оксохлориды ($500-$

$800^\circ C$). Термическая устойчивость изоструктурных оксогалогенидов в значительной степени уменьшается в ряду $LnOCl-LnOBr-LnOI$, что коррелирует со слоистой структурой этих соединений, поскольку межслоевое расстояние увеличивается при переходе от оксохлоридов к оксоиодидам.

Взаимодействие оксоиодидов лантанидов с иодидами щелочных металлов и серебра

С целью поиска новых соединений на основе оксоиодидов лантанидов изучены фазовые диаграммы

$\text{LnOI} - \text{MI}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (рис. 2, 3) [17, 19]. Все рассмотренные системы относятся к эвтектическому типу и характеризуются образованием твердых растворов на основе оксоидид лантанида, и иодида щелочного металла (IV, V тип систем по Розебому). Для всех систем характерно образование инконгруэнтно плавящихся соединений состава $\text{LnOI}:\text{MI} = 1:2$. В системах $\text{LaOI}-\text{MI}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) в твердой фазе при температуре, ниже эвтектической, образуются соединения состава $\text{LnOI}:\text{MI} = 3:2$, тогда как в системах $\text{LnOI}-\text{MI}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) – инконгруэнтно

плавящиеся соединения состава $\text{LnOI}:\text{MI} = 1:1$ (рис. 3). Кристаллооптическое исследование соединений показало [17], что все вещества состава $\text{MI} \cdot \text{LnOI} = 2:1, 1:1, 2:3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) являются оптически анизотропными. Исключение составляют лишь оптически изотропные кристаллы $\text{MI} \cdot \text{GdOI}$, $\text{RbI} \cdot \text{HoOI}$, $\text{CsI} \cdot \text{HoOI}$. Кристаллы всех соединений имеют показатель преломления $n > 1.63$ [17].

В системах с участием иодида серебра (IV, V тип систем по Розебому, рис. 4 [16]) образование тройных соединений не наблюдается.

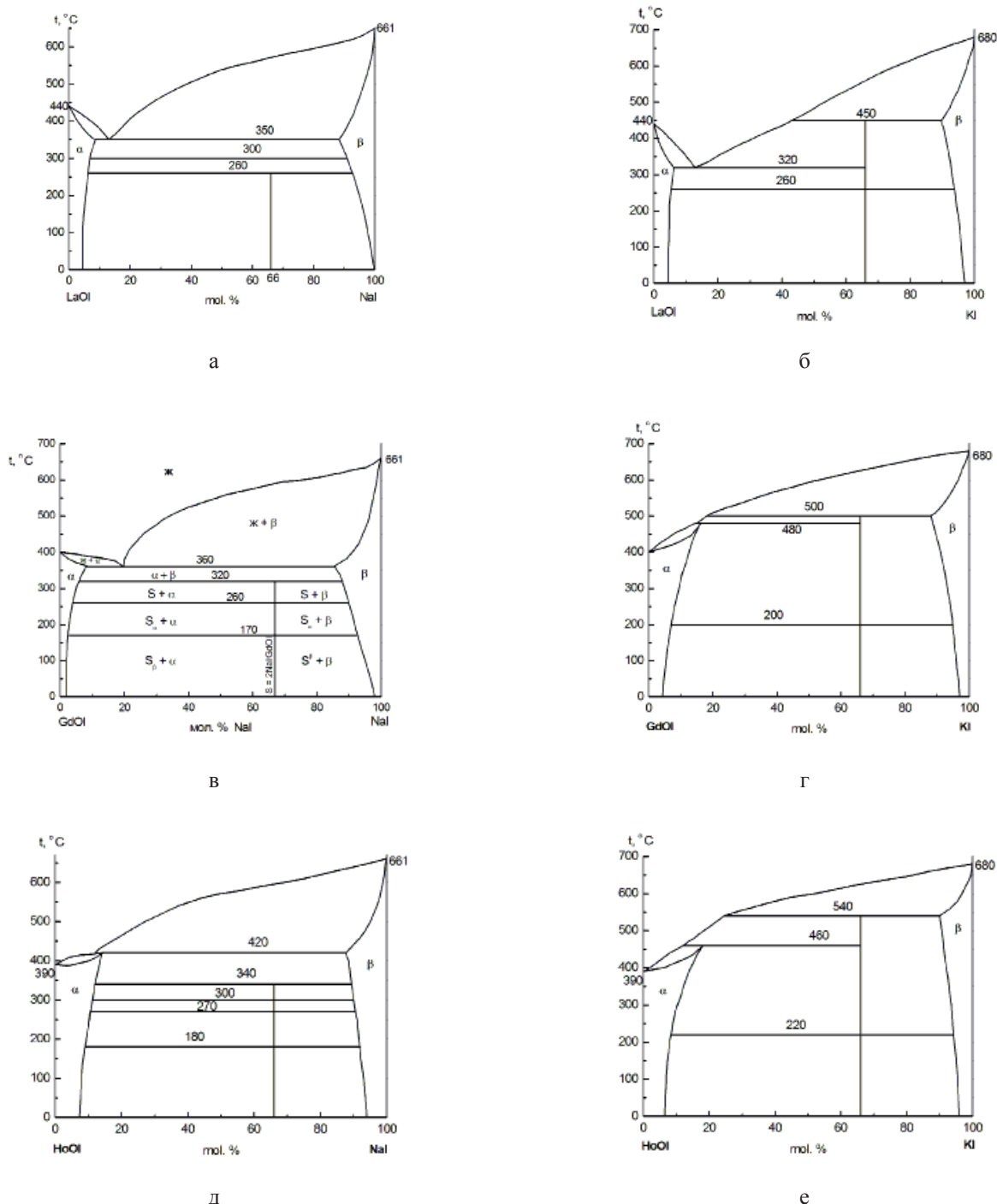


Рис. 2. Фазовые диаграммы для систем: $\text{LaOI}-\text{MI}$ (а-б), $\text{GdOI}-\text{MI}$ (в, г), $\text{HoOI}-\text{MI}$ (д, е). $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ [17, 19].

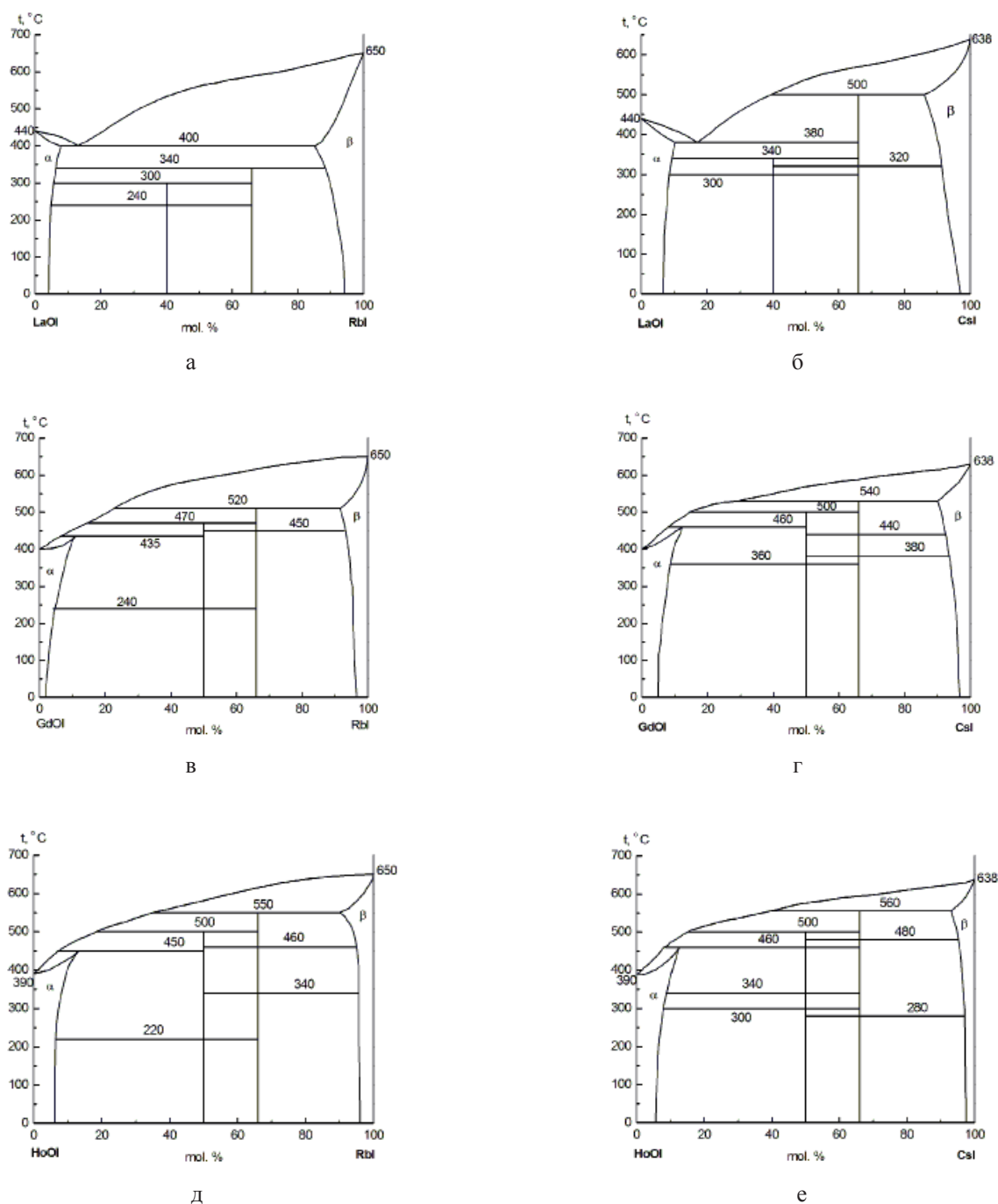


Рис. 3. Фазовые диаграммы для систем: а) LaOI– RbI, б) LaOI– CsI, в) GdOI– RbI, г) GdOI– CsI, д) HoOI– RbI, е) HoOI– CsI [17, 19].

Как видно из рис. 2 и 3, наличие довольно широких областей твердых растворов (от 3 до 7% мол.) указывает на то, что иодиды щелочных металлов способны эффективно встраиваться в кристаллическую структуру оксоиодида лантанида, причем с ростом температуры указанная область может расширяться вплоть до 25% мол. Вероятнее всего, происходит образование твердого раствора состава $\text{Ln}_{(1-x)}\text{M}_{(x)}\text{O}_{(1-x)}\text{Vo}_{(x)}\text{I}$ с кислородными вакансиями Vo в анионной подрешетке, что способно оказывать существенное влияние на увеличение подвижности катионов и

анионов и рост ионной проводимости. Последняя, вследствие слоистого строения оксоиодидов, должна иметь анизотропный характер. Кроме того, структурные нарушения только в кислородной подрешетке оксоиодидов могут приводить к искажению плоского строения кислородного слоя и уменьшению связности катионных тетраэдров из атомов РЗЭ. Следует отметить, что в наибольшей степени отмеченные эффекты проявляются в системах с участием иодида серебра, поскольку в этих системах обнаружены наиболее широкие области твердых растворов (рис. 4).

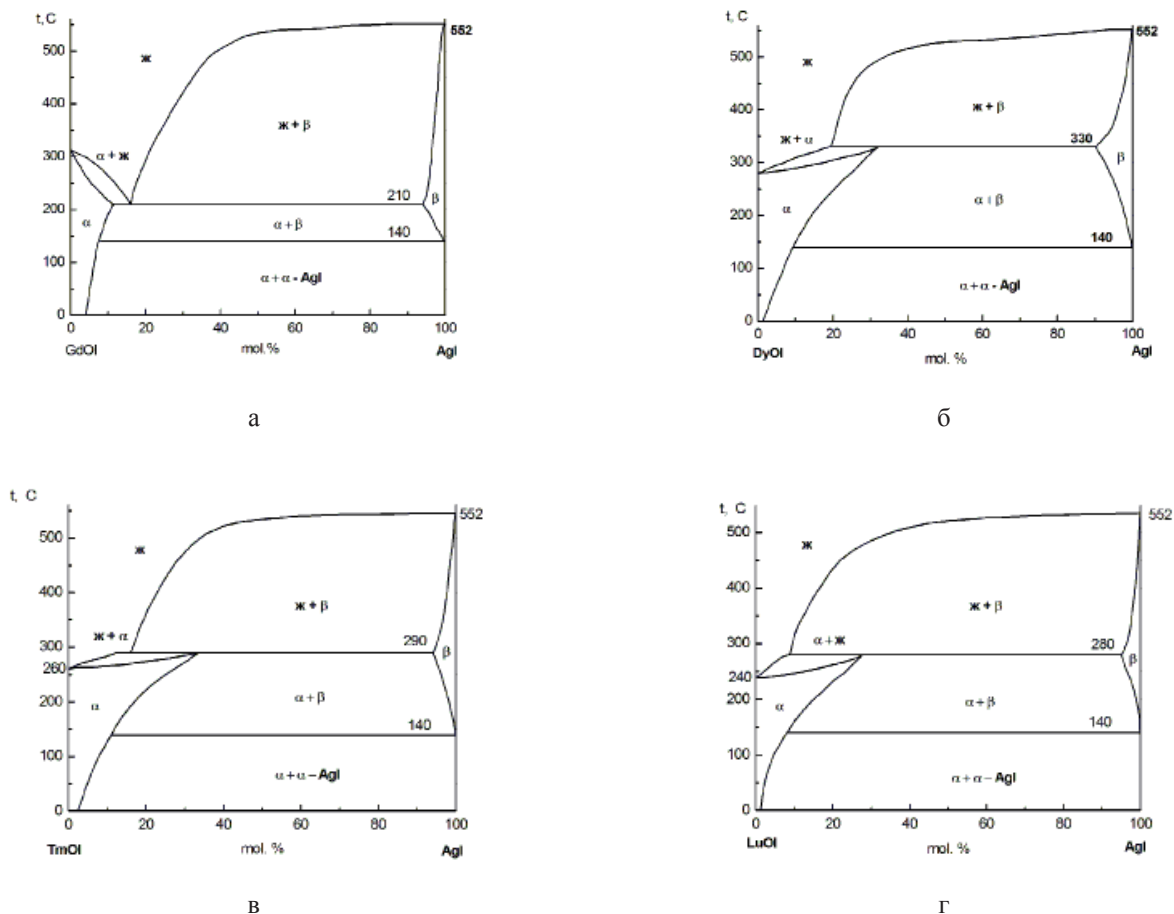


Рис. 4. Фазовые диаграммы для систем: а) GdOI–AgI, б) DyOI–AgI, в) TmOI–AgI, г) LuOI–AgI [16].

Особенности строения оксоиодидов

По данным [17], оксогалогениды РЗЭ относятся к соединениям со смешанными анионами, и их строение и свойства резко отличаются от таковых для соответствующих Ln_2O_3 и LnI_3 . Оксоиодиды LnOI кристаллизуются преимущественно в структурном типе PbFCl (тетрагональная сингония, пр.гр. $P4/nmm$) (табл. 2, 3). В строении оксоиодидов можно выделить параллельные слои, расположенные в следующем порядке: O–Ln–I–I–Ln–O. Расстояния Ln–O и Ln–I не претерпевают существенных изменений и остаются практически постоянными для всех оксогалогенидов. Напротив, длина связи Ln–X' (иодид-ион соседнего слоя) в следующем слое намного больше, чем длина связи Ln–X, причем эта разность увеличивается с уменьшением ионного радиуса иона Ln^{3+} . Это приводит к образованию слоистых структур, в которых каждый катион лантанида окружен четырьмя атомами кислорода и четырьмя иодид-ионами. Координационный полиэдр представляет собой квадратную антипризму, одна из четырехугольных граней которой образована иодид-ионами, а другая – атомами кислорода. Антипризмы окаймляют кислородный слой с обеих сторон, соединяясь друг с другом через общие кислородные ребра и треугольные грани IOI.

Сдвоенные слои антипризм разделены слоями пустых тетрагональных пирамид из иодид-ионов [19]. По данным [26], в строении LaOI выделяются двумерные слои, построенные из La_4O тетраэдров с общими ребрами и отделенные друг от друга двойными слоями из иодид-ионов. С другой стороны, строение LnOI может быть также представлено в виде слоев комплексных катионов $(\text{LnO})^+$, чередующихся со слоями иодид-ионов [17]. При этом связи Ln–I различаются. Например, для LuOI средняя длина связи Lu–O равна 2.2 Å, а расстояния Lu–I составляют 3.314 и 4.015 Å (во втором случае иодид-ион принадлежит соседнему слою) (рис. 5) [25, 41].

Из табл. 2 очевидно, что объем элементарной ячейки монотонно увеличивается с ростом ионного радиуса, тогда как параметры тетрагональных ячеек изменяются следующим образом: параметр a линейно возрастает с увеличением ионного радиуса ($a = 2.17 + 1.51r$; r – ионный радиус [42]), а параметр c практически не изменяется. Следовательно, межслоевые расстояния I–I–O практически не изменяются, тогда как внутри слоя катион «раздвигает» анионы по мере возрастания его размеров.

Небольшой интервал изменений параметра a элементарных ячеек в ряду LaOCl – LaOBr – LaOI (4.11–4.14 Å) в сравнении со значительным увели-

чением параметра c (направление, перпендикулярное плоскости слоев) от 6.87 до 9.13 Å отражает значительную жесткость системы M_2O_2 , состоящей из двух слоев атомов M по обе стороны от слоя из атомов кислорода. Такой тип тетрагональных слоев $M-O-M$ характерен в особенности для комплексных соединений оксогалогенидов [44]. В то же время для тетрагональных оксогалогенидов можно выявить следующую закономерность: с ростом размеров ионов параметр a увеличивается, а параметр c – уменьшается. Для оксохлоридов наблюдается наименьшее изменение параметра a и наибольшее – параметра c , тогда как у оксоиодидов изменение параметра a вы-

ражено в большей степени, а параметр c при переходе от $LaOI$ к $LuOI$ возрастает только на 0.063 Å.

Что касается оксоиодида скандия $ScOI$ [25], он кристаллизуется в структурном типе $FeOCl$, КЧ скандия равно 7: в вершинах координационного полиэдра находятся 4 атома кислорода и 3 атома иода. Координационное число 7 является промежуточным между КЧ = 6, характерным для $ScOBr$, кристаллизующегося в структурном типе $FeOCl$, и КЧ = 8, как для $LuOI$ [41] (рис. 5). Длины связей $Sc-I$ изменяются в пределах 2.89–3.26 Å, длины связей $Sc-O$ – в диапазоне 2.08–2.12 Å. Расстояние от атома Sc до следующего ближайшего слоя, образованного иодид-ионами, составляет 3.80 Å.

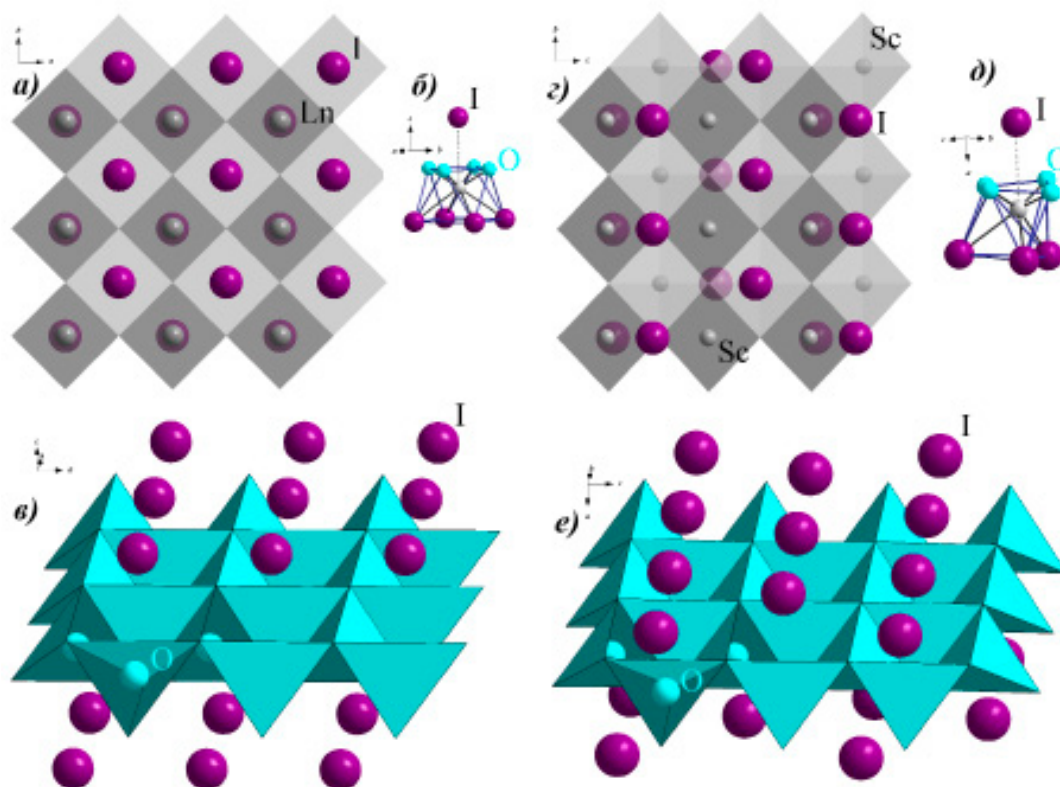


Рис. 5. Строение оксоиодидов РЗЭ [25, 41]): строение $LnOI$ (а, б, в); строение $ScOI$ (г, д, е); а), г): вид вдоль оси 4-го порядка на плоскость, образованную атомами кислорода; б), д): соответствующие координационные полиэдры; в), е) слои тетраэдров, построенных из атомов РЗЭ вокруг атомов кислорода; выше и ниже – слои из атомов иода.

Гексаиодид-оксид тетрасамария $Sm_{II}^{II}_4OI_6$, подобно многим оксогалогенидам металлов в степени окисления +II состава M_4OX_6 , кристаллизуется в структурном типе анти- K_6HgS_4/Na_6ZnO_4 с $K_6HgS_4 \sim I_6OSm_4$ (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_{3mc}$) [31]. В центре тетраэдра из атомов самария расположен атом кислорода, а сам тетраэдр окружен 18 иодид-ионами, которые принимают участие в образовании трехмерной нецентросимметричной упаковки. Следует отметить, что три иодид-иона являются μ_3 -мостиковыми и располагаются над гранью тетраэдра, тогда как шесть μ_2 -мостиковых иодид-ионов находятся над его ребра-

ми, а остальные девять I -ионов – концевые [31, 35] (рис. 6). Аналогичное строение имеет гексаиодид-оксид тетраевропия [32]. Межатомные расстояния $Sm_{II}-Sm_{II}$ в Sm_4OI_6 составляют 3.9068(18) и 4.0133(14) Å, тогда как для подобного соединения европия они несколько меньше: 3.8900(16) и 3.9796(14) Å, что является следствием лантаноидного сжатия. Интересно, что межатомные расстояния $Ln-Ln$ в рассматриваемых оксоиодидах несколько меньше, чем в соответствующих металлах (например, межатомное расстояние $Eu-Eu$ в металлическом европии равно 3.99 Å), что указывает на образование слабой связи $Ln-Ln$ за счет

остаточной электронной плотности [32]. Особенностью упаковки данных соединений является наличие в структуре вытянутых вдоль оси *c* гексагональных каналов (приблизительный диаметр канала состав-

ляет около 4.86 Å (рис. 6б). Явление лантаноидного сжатия проявляется также и в длинах наиболее коротких связей Ln–O: 2.39(2), 2.436(7) Å (Ln = Sm) и 2.391(15), 2.416(5) Å (Ln = Eu) [31, 35].

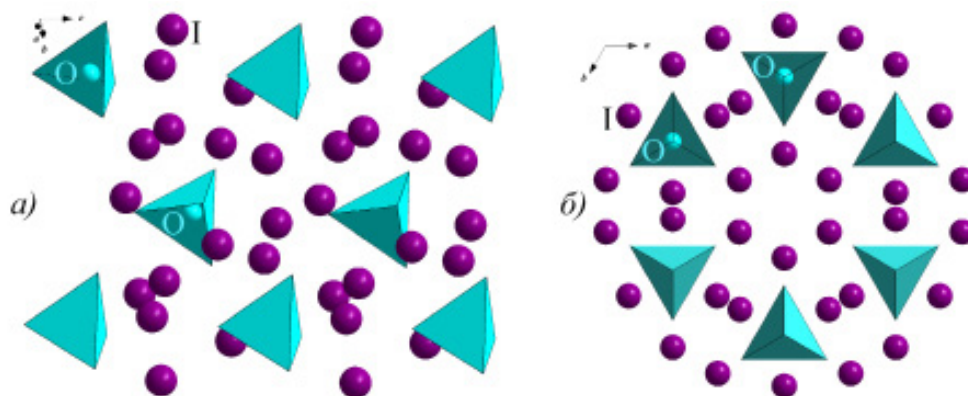


Рис. 6. Строение Sm_4OI_6 : а) тетраэдры Sm_4O , окруженные иодид-ионами различного типа; б) фрагмент структуры Sm_4OI_6 (вид вдоль оси *c*) [31].

В структуре $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{OI}_2$ [35] можно также выделить несколько искаженные тетраэдры Eu_4O , связанные друг с другом в цепочки посредством общих ребер, расположенных в *транс*-положении (рис. 7а). Цепочки окружены иодид-ионами, которые, в свою очередь, объединяют их в слой. Напротив, для кристаллической структуры $\text{Sm}^{\text{II}}\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_2\text{I}$ [33] характерно формирование слоев, образованных соответствующими тетраэдрами, связанными через вершины и общие ребра, расположенные в *цис*-положении относительно друг друга. Они

отделены друг от друга слоями из иодид-ионов (рис. 7б). Атомы Sm^{II} ($\text{Sm}2$) располагаются в центре двухшапочной тригональной призмы, построенной из атомов кислорода и иода, тогда как атомы Sm^{III} ($\text{Sm}1$) – в центре одношапочной тригональной призмы. Длины связей $\text{Sm}^{\text{II}}\text{–O}$ составляют 2.40(2)–2.435(2) Å и сопоставимы с длиной связи $\text{Sm}^{\text{II}}\text{–O}$ в Sm_4OI_6 (2.39(2), 2.436(7) Å) [31]. Длины связей $\text{Sm}^{\text{III}}\text{–O}$ составляют 2.26(2)–2.35(2) Å и сопоставимы с суммой ионных радиусов Sm^{III} (1.02 Å, КЧ = 7) и O^{2-} (1.38 Å) [42].

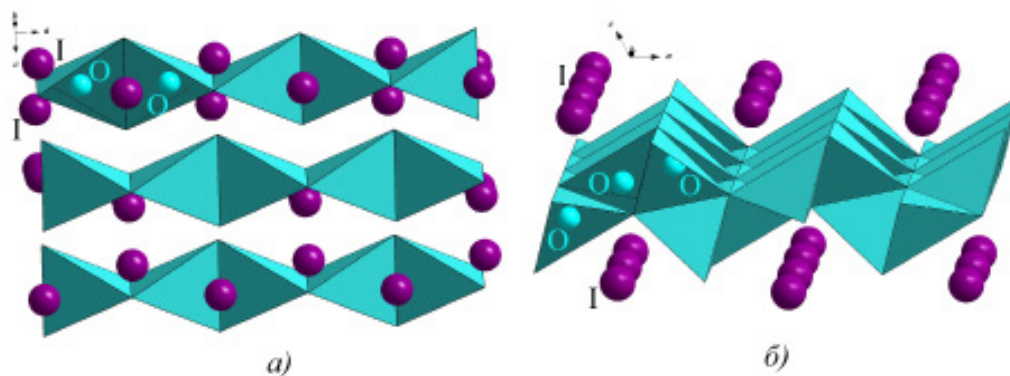


Рис. 7. Сочетания тетраэдров, построенных из атомов РЗЭ: а) цепочки из тетраэдров Eu_4O , связанных друг с другом посредством общих ребер, расположенных в *транс*-положении (фрагмент структуры Eu_2OI_2 [35]); б) гофрированные слои из тетраэдров Sm_4O (фрагмент структуры $\text{Sm}^{\text{II}}\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_2\text{I}$) [33].

Кристаллическое строение соединений $\text{La}_9\text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}\text{I}_{16}$, $\text{BaLa}_4\text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}\text{I}_8$, $\text{Ce}_9\text{N}_{3.01}\text{O}_{0.99}\text{I}_{16}$, $\text{BaCe}_4\text{N}_{1.96}\text{O}_{0.05}\text{I}_8$ [37] характеризуется наличием Ln_4 -тетраэдров, в центре которых располагаются атомы кислорода или азота (табл. 3). Расстояния Ln–Ln составляют 3.42 и 3.95 Å для $\text{La}_9\text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}\text{I}_{16}$ и $\text{BaLa}_4\text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}\text{I}_8$, соответственно, тогда как для аналогичных соединений церия они равны 3.69 и

3.87 Å. Расстояния Ln–O(N) изменяются в более узких пределах: 2.39 Å для $\text{La}_9\text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}\text{I}_{16}$ и 2.38 Å для $\text{BaLa}_4\text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}\text{I}_8$. Для $\text{Ce}_9\text{N}_{3.01}\text{O}_{0.99}\text{I}_{16}$ и $\text{BaCe}_4\text{N}_{1.96}\text{O}_{0.05}\text{I}_8$ они составляют 2.34 и 2.36 Å, что хорошо коррелирует со значениями сумм кристаллических радиусов [42] для атома РЗЭ (КЧ = 6) и кислорода (КЧ = 4): La–O = 2.41 Å и Ce–O = 2.39 Å.

Строение $\text{Ln}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ (Ln = La, Ce) характеризует-

ся наличием цепочек из Ln_4Z ($\text{Z} = \text{O}, \text{N}$) тетраэдров, имеющих общие ребра в *транс*-положении друг относительно друга. Цепочки, в свою очередь, через иодид-ионы объединяются в слои, параллельные плоскости [010] и повернутые друг относительно друга на 45° . Следует отметить наличие стэкинг-взаимодействия между этими слоями [36, 43]. Девятый атом лантанида (в соответствии с формулой $\text{Ln}[\text{Ln}_8\text{Z}_4]\text{I}_{16}$) располагается в центре находящейся между этими слоями квадратной антипризмы.

Строение $\text{BaLn}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ($\text{Z} = \text{O}, \text{N}$) взаимосвязано со строением соединений $\text{Ln}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$. Отличие заключается в том, что добавляются полиэдры $[\text{BaI}_8]$, которые объединяются в цепочки, повернутые относительно цепочек Ln_4Z . Расстояния $\text{Ba}-\text{I}$ (3.60 Å) существенно превышают расстояния $\text{La}-\text{I}$ (3.46 Å) из-за различий размеров ионов. В целом, объем элементарной ячейки для не содержащих барий соединений примерно в четыре раза превышает таковой для $\text{BaLn}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ [37].

В структуре $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ и $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ [38] можно выделить кластерные тетрамеры $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}$, состоящие из последовательности полиэдров октаэдр–тетраэдр–тетраэдр–октаэдр, в вершинах которых находятся атомы диспрозия, причем в центре октаэдров находятся гантелеобразные фрагменты из двух атомов углерода, тогда как атомы кислорода располагаются в центрах тетраэдров. В строении $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ обнаружены цепочки из тетрамеров с общими ребрами. Соединение $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ ха-

рактеризуется наличием изолированных тетрамеров (рис. 8). Соответствующие слои располагаются перпендикулярно оси c , а между ними реализуется стэкинг-взаимодействие за счет сил Ван-дер-Ваальса. Стоит подчеркнуть, что благодаря альтернативной электронной конфигурации $4f^95d^1$ атомы диспрозия способны образовывать кластеры (длины связей $\text{Dy}-\text{Dy}$ изменяются в пределах 3.19–3.93 Å) и химические связи с эндоэдральными атомами. В указанных соединениях длины связей $\text{Dy}-\text{O}$ составляют 2.1690(3)–2.2273(4) Å и сопоставимы с длинами связей $\text{Ln}-\text{O}$ в тетраэдрах Ln_4O : 2.39(2), 2.436(7) Å ($\text{Ln} = \text{Sm}$) и 2.391(15), 2.416(5) Å ($\text{Ln} = \text{Eu}$) [31, 35]. Подобные тетраэдрические и октаэдрические кластеры с общими ребрами характерны и для $[\text{M}_9(\text{C}_2)_2\text{O}]\text{I}_8$ [36]. В качестве эндоэдральных атомов могут быть не только атомы р-элементов с достаточно высокой электроотрицательностью, но и атомы переходных элементов, например, осмия в $[\text{Os}_5\text{Lu}_{20}]\text{I}_{24}$ [40]. Строение $[\text{Os}_5\text{Lu}_{20}]\text{I}_{24}$ отличается тем, что цепочки образуются из имеющих общие квадратные грани четырех квадратных антипризм и кубов, внутри которых находятся атомы осмия (рис. 9а). Цепочки окружены иодид-ионами (рис. 9б), причем межатомные расстояния $\text{Lu}-\text{I}$ изменяется в достаточно широком интервале: 3.015(3)–3.886(3) Å и сопоставимы с длиной связи $\text{Lu}-\text{I}$ в LuOI (3.314(1) Å) [25, 41]. Средние значения длин связей $\text{Lu}-\text{Lu}$ составляют 3.340–3.467 Å, а $\text{Lu}-\text{Os}$ – 2.819–2.933 Å, что превышает длины свя-

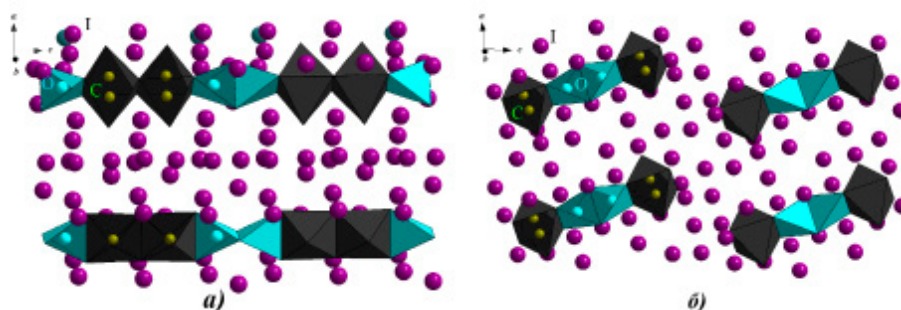


Рис. 8. Сочетания тетраэдров Dy_4O и октаэдров $\text{Dy}_6(\text{C}_2)_2$: а) цепочки $(\text{O}-\text{T}-\text{T}-\text{O}-\text{O}-\text{T}-\text{T}-\text{O})_\infty$ из тетрамеров $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{32}$ с общими ребрами в структуре $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ [38]; б) тетрамеры $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{32}$ в структуре $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ [38].

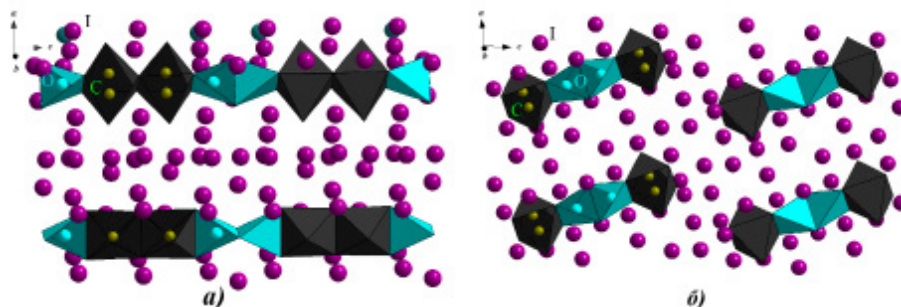


Рис. 9. Цепочки $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$ в $\{\text{Os}_5\text{Lu}_2\}\text{I}_{24}$: а) кластерные цепочки $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$, окруженные μ_2 - и μ_3 -мостиковыми атомами иода; б) взаимное расположение цепочек $\{\text{Os}_5\text{Lu}_2\}\text{I}_{24}$, проекция на плоскость (111) [40].

зей Lu–O в LuOI (2.2048(5) Å) [25, 41]. Кристаллическая упаковка $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}\text{I}_{24}$ отвечает гексагональной плотнейшей упаковке цепочек $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$ за счет сил Ван-дер-Ваальса [40] (рис. 9б).

Заметим, что эндоэдральные атомы необходимы для стабилизации кластеров РЗЭ. Этими атомами (или группами атомов, например, C_2) могут быть электроотрицательные атомы р-элементов (кислорода, азота, углерода и т.д.) с КЧ = 4 и атомы переходных элементов с КЧ ≥ 6 , причем в кластерных комплексах $\{\text{Z}_n\text{R}_{4n}\}\text{X}_{(4n+4)}$ или $\{\text{Z}_n\text{R}_{4n}\}\text{X}_{4n}$ эндоэдральные атомы (Z) находятся внутри квадратных антипризм или куба (КЧ = 8) [40, 44]. Кластеры подобного типа можно рассматривать как комплексы анти-Вернеровского типа [40], в которых центральным атомом является эндоэдральный электроотрицательный атом Z, окруженный электроположительными атомами R, образующими первую координационную сферу, тогда как вторую координационную сферу образуют электроотрицательные атомы X (галогенид-ионы). Данное обстоятельство сближает подобного рода соединения с полиоксометаллатами различного строения, в которых координационный полиэдр эндоэдрального атома лантанида нередко представляет собой квадратную антипризму, в вершинах которой находятся атомы кислорода от $\{\text{MO}_6\}$ (M = Mo, W) октаэдров

[46]. Характерно, что тенденция образования кластеров сохраняется и в водных растворах, однако при наличии избытка воды либо ОН-ионов более устойчивыми оказываются большие по размеру октаэдрические кластеры $\{\text{Ln}_6\text{O}\}$, в которых атомы РЗЭ связаны между собой μ_3 -мостиковыми ОН-группами [47–49]. Регулируя pH раствора, состав исходной смеси реагентов (включая даже те вещества, которые не входят в состав продуктов), а также условия синтеза можно получить кластерные соединения, в которых большинство фрагментов (или некоторые из них) связаны между собой посредством водородной связи или сил Ван-дер-Ваальса и их можно рассматривать как прекурсоры для формирования супрамакросоединений с необычными свойствами [50, 51].

Таким образом, для оксоиодидов лантанидов состава LnOyIz (в расчете на один моль лантаноида) можно вывести следующие структурные закономерности: при мольном отношении I:O = 0–0.4 соединение характеризуется наличием трехмерного каркаса. Если это отношение меняется в пределах 0.5–1, то структура слоистая, при мольном отношении I:O = 2 кристаллы характеризуются цепочечным строением, которое трансформируется в островную структуру при I:O = 6, 10 (табл. 4). Протяженность областей, занятых иодид-ионами, при этом увеличивается.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики оксоиодидов лантанидов

Соединение	Пр. гр., Z	a, Å	c, Å	β°	V, Å ³	$\rho_{\text{выч.}}$ ($\rho_{\text{изм.}}$)
ScOI* [25]	C2/m, 8	19.333(6)	7.224(2)	93.51(3)	538.22	4.64
YOI [17]	P4/nmm 2	3.92	9.31	–	143.06	5.38
YOI [24]	P4/nmm 2	3.93	9.20	–	142.09	5.42
LaOI [19, 24, 26]	P4/nmm 2	4.144	9.126	–	156.72	5.97
LaOI [19]	P4/nmm 2	4.152	9.145	–	157.65	5.94
CeOI [19]	P4/nmm 2	4.098	9.157	–	153.78	6.11
PrOI [19, 24]	P4/nmm 2	4.086(2)	9.162(2)	–	152.96	6.16 (5.89 изм. [24] 6.19 выч. [17, 24])
NdOI [19]	P4/nmm 2	4.051	9.172	–	150.52	6.34
PmOI [19]	P4/nmm 2	4.010	9.180	–	147.62	6.48
SmOI [19, 24, 30]	P4/nmm 2	4.008(5)	9.192(8)	–	147.66	6.60 (6.59 [17])
EuOI [19, 24]	P4/nmm 2	3.993(1)	9.186(2)	–	146.46	6.69 (6.66 [17])
GdOI [19]	P4/nmm 2	3.968	9.191	–	144.71	6.89
TbOI [19]	P4/nmm 2	3.948	9.181	–	143.102	7.00
DyOI [14, 19]	P4/nmm 2	3.936	9.183	–	142.26	7.13
		3.935	9.180		142.15	(7.129 [17]) 7.14
HoOI [19]	P4/nmm 2	3.915	9.186	–	140.80	7.26
ErOI [19]	P4/nmm 2	3.902	9.172	–	139.65	7.38
TmOI [19, 24, 30]	P4/nmm 2	3.887(1)	9.166(2)	–	138.49	7.48
YbOI [19, 24, 30]	P4/nmm 2	3.870(6)	9.161(8)	–	137.20	7.65
LuOI [19]	P4/nmm 2	3.850	9.179	–	136.06	7.76
LuOI [25, 41]	P4/nmm 2	3.8585(7)	9.189(2)	–	136.81	7.717 [41]

* b = 3.8610(8)

Таблица 3. Кристаллографические характеристики смешанных оксоидов лантанидов

Соединение	Сингония Пр. гр., Z	a, Å	b, Å	c, Å	Угол, °	V, Å ³	ρ _{выч}
Sm ₂ O ₂ I [17, 33]	Монокл. C2/m, 4	12.639(2)	4.100(1)	9.762(3)	β = 117.97(2)	446.8(2)	6.833
Sm ₄ OI ₆ [13, 31]	Гекс. P6 ₃ /mc, 2	10.4415(8)	—	8.0464(7)	—	759.73	6.027
Eu ₂ OI ₂ [35]	Ромб. Imcb, 4	6.489(1)	7.429(1)	13.071(3)	—	630.1	6.048
Eu ₄ OI ₆ [32]	Гекс. P6 ₃ /mc, 2	10.404(2)	—	7.996(3)	—	749.5	6.138
La ₉ O ₄ I ₁₆ [36, 43]	Ромб. Fddd	22.893(3)	43.156(6)	8.988(1)	—	8879.88	—
La ₉ N _{3.71} O _{0.29} I ₁₆ [37]	Ромб. Fddd, 8	22.893(3)	43.156(6)	8.988(1)	—	8880(2)	4.992
Ce ₉ N _{3.01} O _{0.99} I ₁₆ [37]	Ромб. Fddd, 8	8.900(1)	22.641(2)	42.795(4)	—	8623.0(2)	5.160
BaLa ₄ N _{1.07} O _{0.93} I ₈ [37]	Монокл. C2/c, 4	8.975(1)	21.624(3)	12.293(2)	110.32(1)	2237.3(5)	5.160
BaCe ₄ N _{1.96} O _{0.05} I ₈ [37]	Монокл. C2/c, 4	8.902(1)	21.497(3)	12.151(1)	110.25(1)	2181.5(5)	5.301
{(C ₂) ₂ O ₂ Dy ₁₂ }I ₁₈ [38]	Гекс. P6/m, 8	20.2418(8)	—	12.9921(4)	—	4610.1(3)	6.158
{(C ₂) ₂ O ₂ Dy ₁₄ }I ₂₄ [38]	Трикл. P-1 1	9.7297(14)	10.3303(13)	16.770(2)	α = 101.424(11) β = 92.724(11) γ = 112.745(10)	1509.3(3)	5.942
[Y ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	29.127(6)	3.8417(4)	10.8029(9)	—	1208.81	—
[Ho ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	28.867(3)	3.8157(4)	10.748(2)	—	11.8387	—
[Er ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	28.818(2)	3.8037(3)	10.7381(8)	—	1177.06	—
[Lu ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	28.333(2)	3.7575(3)	10.6377(9)	—	1132.50	—
[Os ₃ Lu ₂₀]I ₂₄ [40]	Трикл. P-1 1	11.7330(17)	12.4841(17)	14.119(2)	α = 99.145(11) β = 107.663(11) γ = 108.844(11)	1787.7(4)	—

Таблица 4. Структурные характеристики оксоидов РЗЭ для различных мольных соотношений Ln:O:I

Мольное соотношение Ln:O:I	Общая формула, степени окисления	Соединение	Структура
1:1.5	M ₂ O ₃ Ln ^{+III}	Ln ₂ O ₃	Трехмерный каркас
1:1.25:0.5	M ₄ O ₅ I ₂ Ln ^{+III}	Не обнаружено	Вероятно, трехмерный каркас
1:1:0.5	M ₂ O ₂ I Ln ^{+II} Ln ^{+III}	Sm ₂ O ₂ I	Слоистая, гофрированные слои
1:0.75:0.5	M ₄ O ₃ I ₂ Ln ^{+II}	Не обнаружено	Вероятно, слоистая, гофрированные слои
1:1:1	MOI Ln ^{+III}	LnOI	Слоистая
1:0.5:1	M ₂ OI ₂ Ln ^{+II}	Eu ₂ OI ₂	Цепочечная
1:0.75:1.5	M ₄ O ₃ I ₆ Ln ^{+III}	Не обнаружено	Вероятно, цепочечная
1:0.25:1.5	M ₄ OI ₆ Ln ^{+II}	Sm ₄ OI ₆	Островная
1:0.25:2.5	M ₄ OI ₁₀ Ln ^{+III}	Не обнаружено	Вероятно, островная

Рассмотрим соединения $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$, $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ и $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ (табл. 4). Для $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$ мольные отношения $\text{Ln}:\text{O}:\text{I}$ и $\text{I}:\text{O}$ составляют 1:0.444:1.778 и 4:1. В соответствии с приведенными выше критериями структура этого соединения должна быть цепочечной и промежуточной между структурами Eu_2OI_2 (цепочечная) и Sm_4OI_6 (островная). При анализе строения соединений диспрозия следует учитывать, что в каркас входят октаэдры из атомов диспрозия вокруг пары атомов углерода (C_2). В этом случае можно считать, что $(\text{C}_2)_2$, образующие вокруг себя два октаэдра, координируют 12 атомов диспрозия, которые эквивалентны 3 тетраэдрам из атомов диспрозия вокруг атома кислорода (можно считать, что группа C_2 в структуре заменяет 1.5 атома кислорода). Для $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ мольные отношения $\text{Ln}:\text{O}:\text{I}$ и $\text{I}:\text{O}$ составляют 1:0.417:1.5 и 3.6, т.е. данное соединение, как и $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$, относится к тому же диапазону значений мольных отношений и характеризуется наличием цепочечного каркаса (подобно структуре Eu_2OI_2). Структура $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ напоминает строение Sm_4OI_6 и имеет островной каркас (мольные отношения $\text{Ln}:\text{O}:\text{I}$ = 1:0.357:1.714 и $\text{I}:\text{O}$ = 4.8).

Люминесцентные свойства

Спектры возбуждения и люминесценции оксиоидидов РЗЭ, допированных и не допированных

активаторами, изучали в работах [4, 5, 15, 17, 23] (табл. 5). При возбуждении происходит переход электрона на более высокий энергетический уровень, а при последующем переходе на более низкий (основной) подуровень выделяется энергия излучения и наблюдается свечение – люминесценция. Поиск перспективных сцинтилляционных материалов предусматривает необходимость принимать во внимание значение плотности соединения и его $Z_{\text{эфф}}$. Чем больше эти величины, тем лучше материал будет поглощать ионизирующее излучение [4] (табл. 6, 7).

Как известно [17], полосы поглощения ионов лантанидов можно классифицировать следующим образом:

- в далекой ультрафиолетовой области (210–300 нм) ионы некоторых элементов имеют полосы поглощения, соответствующие разрешенным переходам 4f–5d (молярный коэффициент поглощения ϵ = 300–700);
- широкие интенсивные полосы поглощения ионов лантанидов в области длин волн 200–300 нм (ϵ = 400–750), связанные с переносом заряда от O^{2-} к иону активатора в кислородсодержащих кристаллических решетках;
- узкие 4f–4f-полосы поглощения лантанидов, интенсивность которых для акваионов невелика (ϵ = 0.5–10).

Таблица 5. Спектральные данные по спектрам возбуждения люминесценции и спектрам люминесценции для некоторых оксиоидидов РЗЭ

Элемент	Возбуждение люминесценции	Люминесценция	Соединение	Литература
Pr	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (605 нм)	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$ (832–900 нм) $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ (1015–1080 нм)	GdOI	[5]
Pr	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (604 нм)	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$ (830–895 нм) $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ (1012–1078 нм)	LuOI	[5]
Nd	$^4\text{I}_{9/12} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ (584 нм); $^4\text{I}_{9/12} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ (597 нм)	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (890–930 нм); $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1070–1110 нм)	GdOI	[5] [22]
Nd	$^4\text{I}_{9/12} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ (583 нм); $^4\text{I}_{9/12} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ (597 нм);	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (885–923 нм); $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (993–998 нм); $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1070–1090 нм)	LuOI	[5]
Nd		$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (900–930 нм); $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1080–1110 нм)	LaOI	[22]
Sm	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ (564 нм)	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (601–617 нм); $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (647–660 нм); $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (705–722 нм)	GdOI	[5]
Sm	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ (565 нм)	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (560 нм) $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (603–615 нм) $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (648–662 нм); $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (707–723 нм)	LuOI	[5]
Sm		$^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ^6\text{F}_{3/2}$ (725 нм); $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (708 нм); $^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (665 нм); $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (650 нм); $^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (615 нм); $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (608 нм); $^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (578 нм); $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (566 нм)	GdOI	[15]

Люминесценция ионов Ho^{3+} сосредоточена в основном в инфракрасной области спектра, Gd^{3+} – в ультрафиолетовой, остальных ионов – в видимой и инфракрасных частях спектра. В зависимости от состава основные линии спектра могут смещаться и расщепляться на отдельные компоненты [17].

Важно отметить перспективность использования допированных церием оксогалогенидов лантана для получения новых сцинтилляционных материалов (табл. 6) [23]. Как видно из табл. 6, во всех случаях при введении катионов церия(III) возрастает интенсивность люминесценции, причем наибольший эффект среди оксогалогенидов обнаружен для

оксобромида лантана [23]. Аналогичные явления обнаружены для оксоиодидов лантана и иттрия [4].

Данные табл. 7 демонстрируют, что наибольший световой выход, составляющий 11 и 10%, соответственно, относительно $\text{LaBr}_3:5\% \text{Ce}$, обнаружен у $\text{LaOI}:2\% \text{Ce}^{3+}$ и $\text{GdOI}:2\% \text{Ce}^{3+}$.

Таким образом, поиски новых материалов на основе оксоиодидов лантанидов, обладающих хорошими сцинтилляционными свойствами и не являющихся гигроскопичными, весьма перспективны. По-видимому, получение обладающих необходимыми спектральными характеристиками кластерных оксоиодидов сложного состава позволит решить эту задачу.

Таблица 6. Некоторые свойства допированных и недопированных оксогалогенидов лантана [23]

Соединение	Сингония	Плотность, г/см ³	Цвет	Светимость относительно BGO	Длина волны излучения, нм
LaOBr	Тетрагональная	6.13	белый	0.3	370, 426
$\text{LaOBr} : \text{Ce} (1\%)$	Тетрагональная	6.13	белый	0.9	422
LaOCl	Тетрагональная	5.453	белый	0.3	362
$\text{LaOCl} : \text{Ce} (1\%)$	Тетрагональная	5.453	белый	0.5	412
LaOI	Тетрагональная	5.914	бежевый	0.05	380 408
$\text{LaOI} : \text{Ce} (1\%)$	Тетрагональная	5.914	желтоватый	0.3	370 408
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12} (\text{BGO})$	Кубическая	7.13	белый	1	480

Таблица 7. Некоторые свойства допированных оксоиодидов РЗЭ [4]

Соединение	Допант, мол. %	Плотность, г/см ³	$Z_{\text{эфф}}$	Эмиссия, нм	Люминесценция относительно $\text{LaBr}_3:5\% \text{Ce}^{3+}$	Среднее время жизни в возбужденном состоянии, нс ($\geq 10\% \text{ света}$)
YOI	Ce^{3+} , 1%	5.42	48	430, 480	0.07	23±0 (85%)
LaOI	Ce^{3+} , 2%	5.91	54	470	0.11	24±0 (86%)
GdOI	Ce^{3+} , 2%	6.85	56	440, 470	0.10	23±0 (67%)
LuOI	Ce^{3+} , 1%	7.71	59	430, 480	0.01	23±0 (82%) 73±1 (10%)

Список литературы:

1. Яровой А.А., Ревзин Г.Е., Петрова Л.М. // Неорган. материалы. 1971. Т. VII. С. 437–441.
2. Work D.E. // Lighting Res. & Technol. 1981. V. 13. P. 143–152.
3. Groen C.P. Dissertation. University of Amsterdam. Faculty of Science. The Netherlands, 2012. 178 p.
4. Eagleman Y.D., Bourett-Courchesne E., Derenzo S.E. // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 669–675.
5. Тараров А.В., Дубаускас Г.Й., Дударева А.Г., Золин В.Ф. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 5. С. 1141–1144.
6. Furuya Y., Yanagida T., Fujimoto Y., Yokota Y., Kamada K., Kawaguchi N., Ishizu S., Uchiyama K., Mori K., Kitano K., Nikl M., Yoshikawa A. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2011. V. A 634. P. 59–63.
7. van Eijk C.W.E. // Phys. Med. Biol. 2002. V. 47. P. R85–R106.
8. Bessiere A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U., de Mello Donega C., Meijerink A. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2005. V. A 537. P. 22–26.
9. Collin J., Giuseppone N., Van de Weghe P. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 117–144.
10. Jaber N., Assie M., Fiaud J.-C., Collin J. // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 3075–3083.
11. Jantsch G., Skalla N. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1930. V. 193. P. 391–405.
12. Jantsch G., Skalla N., Grubitsch H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1933. V. 212. P. 65–83.

13. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М.: Атомиздат, 1972. С. 222–223
14. Тараров А.В., Дударева А.Г. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 1. С. 44–46.
15. Тараров А.В., Дударева А.Г., Головкова С.И. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 7. С. 1658–1661.
16. Тараров А.В., Дударева А.Г., Туполева А.А. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 5. С. 526–528.
17. Дударева А.Г. Химия бромидных и иодидных соединений лантаноидов. М: Изд-во Ун-та дружбы народов, 1991. 165 с.
18. Бацанов С.С., Копанева Л.И., Дорогова Г.В. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 2150–2154.
19. Молодкин А.К., Туполева А.Л., Дударева А.Г. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. Вып. 5. С. 1295–1302.
20. Hölsä J.P.K. // J. Therm. Anal. 1982. V. 25. P. 127–133.
21. Hölsä J., Niinistö L. // Thermochim. Acta. 1980. V. 37. P. 155–160.
22. Молодкин А.К., Туполева А.Л., Дударева А.Г., Золин В.Ф., Ежов А.И. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. Вып. 5. С. 1289–1293.
23. Porter-Chapman Y.D., Bourret-Courchesne E., Taylor S.E., Weber M.J., Derenzo S.E. Systematic Search for New Lanthanum Scintillators // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2006. V. 3. P. 1578–1582.
24. Потапова О.Г., Васильева И.Г., Борисов С.В. // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 573–577.
25. Zimmermann S., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 2217–2220.
26. Welberry T.R., Williams Z.B. // J. Appl. Crystallogr. 1985. V. 18. P. 362–364.
27. Brown D., Hall L., Hurtgen C., Moseley P.T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 1464–1466.
28. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 4.: пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Р. 1175–1177.
29. Швецова З.Н., Дробот Д.В., Игумнова Н.М. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. Вып. 9. С. 2555–2558.
30. Kruse F.H., Asprey L.B., Morosin B. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 541–542.
31. Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // Acta Crystallogr. E. 2005. V. E 61. P. i234–i236.
32. Liao W., Dronskowski R. // Acta Crystallogr. C. 2004. V. C60. P. i23–i24.
33. Ryazanov M., Hoch C., Mattausch H., Simon A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 2385–2388.
34. Антоненко Т.А., Симоненко Н.П., Альбов Д.В., Симоненко Е.П., Аликберова Л.Ю. Способ получения оксида-дидиода диевропия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{I}_2$: пат. 2485050 Рос. Федерация. № 2012101943/05; заявл. 20.01.2012; опубл. 20.06.2013. Бюл. № 17, 6 с.
35. Hammerich S., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 1244–1246.
36. Meyer G., Gerlitzki N., Hammerich S. // J. Alloy. Compd. 2004. V. 380. P. 71–78.
37. Gerlitzki N., Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 2024–2030.
38. Daub K., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 1716–1719.
39. Mattfeld H., Krämer K., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. P. 1384–1388.
40. Brühmann M., Mudring A.-V., Valldor M., Meyer G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 4083–4088.
41. Zimmermann S., Meyer G. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. E63. P. i193.
42. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. A32. P. 751–767.
43. Gerlitzki N., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 2199.
44. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М: Мир, 1987. Т. 2. С. 181–185.
45. Rustige C., Bruhmann M., Steinberg S., Meyer E., Daub K., Zimmermann S., Wolberg M., Mudring A.-V., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. P. 1–11.
46. Bassil B.S., Kortz U. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 2222–2231.
47. Рукк Н.С., Альбов Д.В., Скрыбина А.Ю., Осипов Р.А., Аликберова Л.Ю. // Коорд. химия. 2009. V. 35. № 1. С. 14–16.
48. Wang R., Carducci M. D., Zheng // Inorg. Chem. 2000. V. 39. 1836–1837.
49. Zhang D.-S., Ma B.-Q., Jin T.-Z., Gao S., Yan C.-H., Mak T.C.W. // New J. Chem. 2000. V. 24. P. 61–62.
50. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture) // Angew. Chem. Int. Ed. 1988. V. 27. P. 89–112.
51. Lehn J.M. Perspectives in Chemistry: from Supramolecular Chemistry towards Adaptive Chemistry // Plenary Lecture at the 4th EuCheMs Chemistry Congress. August 26–30, 2012. Prague, Czech Republic. S. 588.

References:

1. Yarovoj A.A., Revzin G.E., Petrova L.M. // Neorgan. Mater. (Inorganic Materials). 1971. V. VII. P. 437–441.
2. Work D.E. // Lighting Res. & Technol. 1981. V. 13. P. 143–152.
3. Groen C.P. Dissertation. University of Amsterdam. Faculty of Science. The Netherlands, 2012. 178 p.
4. Eagleman Y.D., Bourett-Courchesne E., Derenzo S.E. // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 669–675.
5. Tararov A.V., Dubauskas G.J., Dudareva A.G.,

- Zolin V.F. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 5. P. 1141–1144.
6. Furuya Y., Yanagida T., Fujimoto Y., Yokota Y., Kamada K., Kawaguchi N., Ishizu S., Uchiyama K., Mori K., Kitano K., Nikl M., Yoshikawa A. // *Nucl. Instrum. Meth. A*. 2011. V. A 634. P. 59–63.
7. van Eijk C.W.E. // *Phys. Med. Biol.* 2002. V. 47. P. R85–R106.
8. Bessiere A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U., de Mello Donega C., Meijerink A. // *Nucl. Instrum. Meth. A*. 2005. V. A 537. P. 22–26.
9. Collin J., Giuseppone N., Van de Weghe P. // *Coord. Chem. Rev.* 1998. V. 178–180. P. 117–144.
10. Jaber N., Assie M., Fiaud J.-C., Collin J. // *Tetrahedron*. 2004. V. 60. P. 3075–3083.
11. Jantsch G., Skalla N. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1930. V. 193. P. 391–405.
12. Jantsch G., Skalla N., Grubitsch H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1933. V. 212. P. 65–83.
13. Brown D. Halides of lanthanides and actinides name. M.: Atomisdat, 1972. P. 222–223. (in Russ.).
14. Tararov A.V., Dudareva A.G. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 1. P. 44–46.
15. Tararov A.V., Dudareva A.G., Golovkova S.I. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 7. P. 1658–1661.
16. Tararov A.V., Dudareva A.G., Tupoleva A.A. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 5. P. 526–528.
17. Dudareva A.G. *Khimiya bromidnykh i iodidnykh soedinenij lantanoidov* (The chemistry of bromine and iodide of lanthanide compounds: monograph). M.: Izd-vo Un-ta druzhby narodov, 1991. 165 p.
18. Batsanov S.S., Kopaneva L.I., Dorogova G.V. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1982. V. 27. P. 2150–2154.
19. Molodkin A.K., Tupoleva A.L., Dudareva A.G. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1989. V. 34. № 5. P. 1295–1302.
20. Hölsä J.P.K. // *J. Therm. Anal.* 1982. V. 25. P. 127–133.
21. Hölsä J., Niinistö L. // *Thermochim. Acta*. 1980. V. 37. P. 155–160.
22. Molodkin A.K., Tupoleva A.L., Dudareva A.G., Zolin V.F., Ezhov A.I. // *Zh. Neorgan. Khimii* (Russ. J. Inorg. Chem.). 1988. V. 33. № 5. P. 1289–1293.
23. Porter-Chapman Y.D., Bourret-Courchesne E., Taylor S.E., Weber M.J., Derenzo S.E. *Systematic Search for New Lanthanum Scintillators* // *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*. 2006. V. 3. P. 1578–1582.
24. Potapova O.G., Vasil'eva I.G., Borisov S.V. // *Zh. Struct. Khimii*. (Russ. J. Struct. Chem.). 1977. V. 18. № 3. P. 573–577.
25. Zimmermann S., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. V. 634. P. 2217–2220.
26. Welberry T.R., Williams Z.B. // *J. Appl. Crystallogr.* 1985. V. 18. P. 362–364.
27. Brown D., Hall L., Hurtgen C., Moseley P.T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. P. 1464–1466.
28. Brauer G. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu: v 6 t. T. 4.: per. s nem. (A guide to inorganic synthesis: in 6 vol. V. 4./ transl. from Germ.)* / Ed. by G. Brauer. M.: Mir, 1985. P. 1175–1177. (in Russ.).
29. Shvetsova Z.N., Drobot D.V., Igumnova N.M. // *Zh. Neorgan. Khimii* (Russ. J. Inorg. Chem.). 1973. V. 18. № 9. P. 2555–2558.
30. Kruse F.H., Asprey L.B., Morosin B. // *Acta Crystallogr.* 1961. V. 14. P. 541–542.
31. Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // *Acta Crystallogr. E*. 2005. V. E 61. P. i234–i236.
32. Liao W., Dronskowski R. // *Acta Crystallogr. C*. 2004. V. C60. P. i23–i24.
33. Ryazanov M., Hoch C., Mattausch H., Simon A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 2385–2388.
34. Antonenko T.A., Simonenko N.P., Albov D.V., Simonenko E.P., Alikberova L.Yu. *Sposob polucheniya oksida-diiodida dievropiya Eu2O12: pat. 2485050 Russian Federation. № 2012101943/05; appl. 20.01.2012; publ. 20.06.2013.*
35. Hammerich S., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 1244–1246.
36. Meyer G., Gerlitzki N., Hammerich S. // *J. Alloy. Compd.* 2004. V. 380. P. 71–78.
37. Gerlitzki N., Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 2024–2030.
38. Daub K., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 1716–1719.
39. Matfeld H., Krämer K., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. V. 619. P. 1384–1388.
40. Brühmann M., Mudring A.-V., Valldor M., Meyer G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. P. 4083–4088.
41. Zimmermann S., Meyer G. // *Acta Crystallogr. E*. 2007. V. E63. P. i193.
42. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. A*. 1976. A32. P. 751–767.
43. Gerlitzki N., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. V. 628. P. 2199.
44. Wells A.F. *Strukturnaya neorganicheskaya khimiya* (Structural Inorganic Chemistry). M.: Mir, 1987. V. 2. P. 181–185. (in Russ.).
45. Rustige C., Bruhmann M., Steinberg S., Meyer E., Daub K., Zimmermann S., Wolberg M., Mudring A.-V., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. V. 638. P. 1–11.
46. Bassil B.S., Kortz U. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2222–2231.
47. Rukk N.S., Albov D.V., Skryabina A.Yu., Osipov R.A., Alikberova L.Yu. // *Koord. Khimiya* (Russ. J. Coord. Chem.) 2009. V. 35. № 1. P. 14–16.

48. Wang R., Carducci M.D., Zheng // Inorg. Chem. 2000. V. 39. 1836–1837.

49. Zhang D.-S., Ma B.-Q., Jin T.-Z., Gao S., Yan C.-H., Mak T.C.W. // New J. Chem. 2000. V. 24. P. 61–62.

50. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and

Molecular Devices (Nobel Lecture) // Angew. Chem. Int. Ed. 1988. V. 27. P. 89–112.

51. Lehn J.M. Perspectives in Chemistry: from Supramolecular Chemistry towards Adaptive Chemistry // Plenary Lecture at the 4th EuCheMs chemistry congress, August 26–30, 2012. Prague, Czech Republic. S. 588.

CERIUM(III) CARBONATE HYDROXIDE NANOPARTICLES ENCRUSTED BY METALLIC PALLADIUM. SYNTHESIS AND INVESTIGATION

Tatyana Buslaeva¹, Elena Kopylova^{2,@}, Vladimir Popenko³, Anna Potapova¹, Valery Fomichev^{1,2}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Dispersed Elements, Nanosized and Composite Materials, Moscow, 119571 Russia

²Moscow Technological University, Shared Equipment Center, Moscow, 119571 Russia

³Engelhardt Institute of Molecular Biology of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

@ Corresponding author, e-mail: kopylova76@yandex.ru

Cerium(III) nitrate and urea solution mixture were treated by hydrothermal and microwave-hydrothermal methods, as a result cerium(III) carbonate hydroxide nanoparticles (22-37 nm) were obtained. Cerium(III) carbonate hydroxide nanoparticles, encrusted by palladium were obtained using palladium reduction process from cerium(III) carbonate hydroxide solution. It is shown, that palladium occurrence disturbs hard hydrogen bond system, leading to carbonate hydroxide nanoparticles structure disorder and also increases efficiency of catalytic reactivity process.

Ключевые слова: cerium (III) carbonate hydroxide, palladium, nanoparticles, synthesis, hydrogen bonds, catalysis.

НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРОКСОКАРБОНАТА ЦЕРИЯ, ИНКРУСТИРОВАННЫЕ ПАЛЛАДИЕМ. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

Т.М. Буслаева¹, профессор, Е.В. Копылова^{2,@}, ст. преподаватель, В.И. Попенко³, профессор, А.М. Потапова¹, кандидат химических наук, В.В. Фомичев^{1,2}, профессор

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов, Москва, 119571 Россия

²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Центр коллективного пользования, Москва, 119571 Россия

³Институт Молекулярной Биологии им. В.А. Энгельгардта РАН Москва, 119991 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: kopylova76@yandex.ru

Из смеси растворов нитрата церия(III) и мочевины с использованием различных методов и приемов выделены наночастицы (22-37 нм) гидроксокарбоната церия(III). Путем восстановления палладия в растворах в присутствии гидроксокарбоната церия(III) получены образцы наночастиц гидроксокарбоната церия(III) с поверхностью, инкрустированной палладием. Показано, что присутствие Pd нарушает жесткую систему водородных связей матрицы и приводит к разупорядочению строения наночастиц гидроксокарбоната. Подчеркивается перспективность использования указанных композитов в катализе.

Keywords: гидроксокарбонат церия(III), палладий, наночастицы, синтез, водородные связи, катализ.

Introduction

Catalytic properties of palladium and palladium-contained nanocomposites are the topic of nowadays active investigations [1-4]. Palladium and palladium-

contained materials have been extensively used as catalysts for petroleum refinery and petrochemistry. Usage of such type catalysts in gasoline hydro-treatment technologies allows to produce high-octane isocomponents with RON 95 and with aromatic

hydrocarbons of less than 0.5 vol. %, that allows them to be used as components for the production of «Euro 5» and «Euro 4» gasoline [5–7]. Today containing platinum sulfated zirconium oxides are used as such type catalysts, but this catalyst has exploitation temperature limits (less 250°C) because of hydrogen sulfide formation. Thus, the problem of finding high-efficient catalysts has not lost its relevance.

This work is devoted to the synthesis of palladium containing composite materials based on cerium(III) carbonate hydroxide, cerium(IV) dioxide, and also to the investigation of physicochemical and structural characteristics of these materials. Combination of nanosized particles of different compounds have to improve functional characteristics of obtained materials. Also, from our point of view, existence of mixed valence states $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ has an effect on hydrogen mobility and as a result influences on catalytic reactivity of composite materials.

Experimental

Cerium (III) carbonate hydroxide was obtained by hydrothermal [8] and microwave-hydrothermal methods [9].

Hydrothermal method: cerium(III) nitrate ($\text{C}_{\text{Ce}} = 0.02 \text{ mol/L}$) and urea (AR grade = 4 mol/L) solutions were heated to 95°C and mixed, then heated again on a water-bath for 3 minutes until the appearance of light opalescence. In the next step, solution was cooled to a room temperature in 1 hour, meanwhile white residue was observed.

The residue was centrifuged at 6000 rpm for 5 minutes and then was fivefold washed in distilled water and dried at 90°C for 6 hours.

Microwave-hydrothermal method: urea (AR grade = 0.5 mol/L) was gradually added to cerium(III) nitrate (3N purity, $\text{C}_{\text{Ce}} = 0.005 \text{ mol/L}$), the obtained suspension was mixed for 2 hours on open air and then was placed into autoclave, followed by progressive heating it to 150°C in furnace (heating rate 10°C/min). Then-the-obtained cerium(III) carbonate hydroxide deposit was centrifuged at 10000 rpm for 8 minutes, fourfold washed in distilled water and dried at 30°C for 17 hours.

In order to obtain nanocomposite materials it was synthesized by the process of reducing palladium from cerium(III) carbonate hydroxide nanoparticles solution. $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ was diffused in water, PdCl_2 (chemically pure) solution and 5 mL glycerin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, chemically pure) were added to suspension, the obtained mixture was stirred for 5 minutes. In the next step the different calculated amounts of NaBH_4 (grade A) from 0.1 to 4 wt.% were added as a reducing agent. Deposits were centrifuged at 6000 rpm for 30 minutes, then were threefold washed in distilled water and were dried at 100°C for 5 hours. As a result, deposits of $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ with different Pd contain (from 0.1 to 4 wt.%) were obtained. Then, samples were calcinated at 950°C for 24 hours and Pd encrusted samples of cerium(IV) oxide were obtained.

The particle sizes of $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$, CeO_2 and palladium nanocomposites were determined by the dynamic light scattering (DLS) using Beckman Coulter Delsa Nano C Particle Analyzer (Krefeld, Germany). The images of particles were obtained by using a transmission electron microscope JEOL-100CX (Japan) (accelerating voltage 80 kV, magnification 20000–50000x) and also by using TEM JEM 2100F (Japan) (accelerating voltage 200 kV). IR-spectra of samples were registered with a spectrometer (EQ-55, Bruker, Germany) in the range of wave length of 400–4000 cm^{-1} using a KBr pellet technique. The identification of final products was carried out by X-ray powder diffraction (XRD) using a diffractometer (XRD-6000, Shimadzu, Japan) with CuK α radiation at room temperature (RT). Qualitative X-ray diffraction analysis were accomplished by using computer data base ICDD PDF–2. The differential scanning calorimetry (DSC) using thermal analyzer DTAS–1300 (Russia) in air with heating rate of 8°C/min using to investigate the processes in samples during heating. Thermal decomposition analysis of carbonate hydroxides and gas phase analysis under heating were carried out with the use of thermal analysis system (STA 449 C Jupiter, NETZSCH, Germany). X-ray photoelectron spectra were registered using Riber LAS-2000 (France); C1s (285.0 eV) line responsible for bond energy was accepted as an external standard. Microwave experiments were carried out using microwave digestion system ETHOS D (Milestone, Italy), which was equipped with PTFE autoclave (power max 1000 Watt, min 10 Watt). Composite materials were analyzed using atomic absorption spectrometry (SOLAAR spectrometer with electrothermal atomization, Thermo Electron Corporation). Nitrogen content in obtained materials was investigated by automatic element analyzer EA 1112 (Thermo Finigan).

Results and Discussion

It is reported [8–10], that the hydrolysis of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ with urea is accompanied by the formation of products, containing mixture of carbonates. According to our results of chemical and X-ray analysis, carrying out of the synthesis at 85–90°C allows to obtain a single-phased cerium(III) carbonate hydroxide. It should be pointed out that nitrogen is not found in the obtained samples. Surface of synthesized compounds was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy; C1s (285.0 eV) line responsible for bond energy was accepted as an external standard. Results of investigation show presence of line at 884 eV in spectra samples and it corresponds to 3d 5/2 cerium(III) bond energy.

It should be stressed, that the temperature of hydrolysis influences not only on chemical composition of the reaction product but also the morphology of obtained particles. Electron microscopy and dynamic

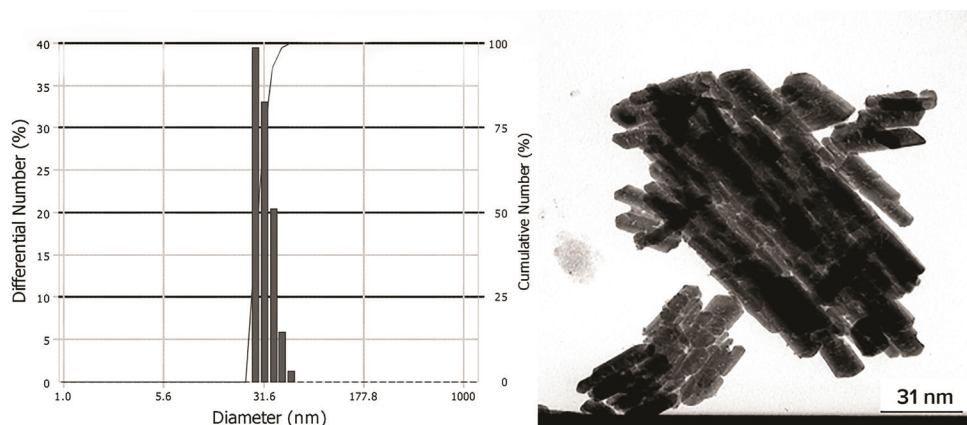


Fig. 1. Ce(OH)CO_3 particles – size distribution, obtained by DLS method (a) and nanoparticles electron micrograph (b).

It is clear that under the mixing of $\text{Ce(NO}_3)_3$ water solutions and urea (synthesis temperature $90 \pm 2^\circ\text{C}$), Ce(OH)CO_3 nanoparticles with oblong shape are obtained. It should be noted that right after the synthesis process these nanoparticles are in sustainable state. The obtained by two methods similar sizes of particles confirm the above statement. Increasing the time of reaction mixture heating up to 40 minutes particles grow double the size. The optimal synthesis time is 20 minutes: under lesser duration of reaction, reaction will not be completed and urea remains in mother solution, but if the period of reaction is thermostating above 20 minutes particles start to aggregate.

It was found by transmission electron microscopy (TEM), that in the case of mixing water solutions of $\text{Ce(NO}_3)_3$ and urea (synthesis temperature $90 \pm 2^\circ\text{C}$) the obtained nanoparticles have spherical and oblong shape (Fig. 1b). Structure is porous; average the size of nanoparticles is about 60 nm and of domains is 3-4 nm.

Pd/Ce(OH)CO_3 particle-size distribution and Pd/Ce(OH)CO_3 particles electron micrograph are shown in Fig. 2. The size of obtained particles increases by at least 25 times: from 22-37 nm (Fig. 1) up to almost 700 nm (Fig. 2a) under surface modification of Ce(OH)CO_3 by palladium.

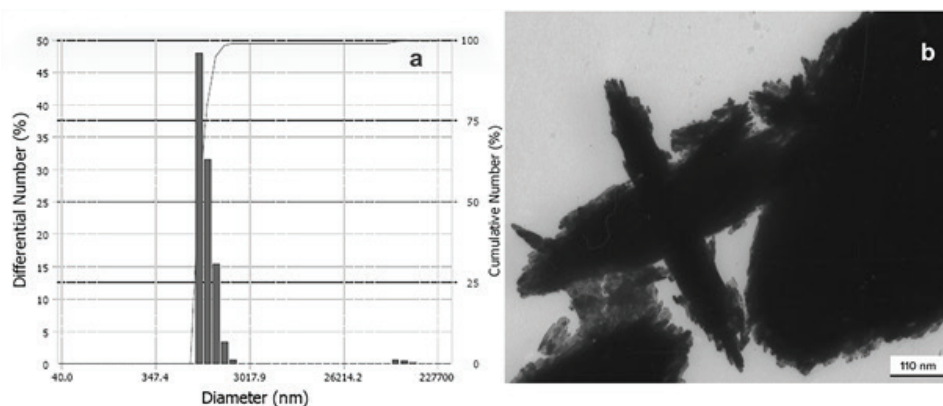


Fig. 2. Particle-size distribution of 0.82% Pd/Ce(OH)CO_3 obtained by DLS (a) and electron micrograph of the obtained nanoparticles (b).

The chemical state of palladium, applied on substrate, is an important factor, influencing on properties of the obtained materials (Fig. 3). It is found that in a 3.78% Pd/Ce(OH)CO_3 sample palladium $3d_{5/2}$ bond energy is 340.8 eV and is of the same value as metallic palladium; but palladium $3d_{3/2}$ bond energy is 336.1 eV and is of the same value as palladium oxide (PdO). The bond energy values, mentioned above, close to the values of 335.4 (Pd) and 336.8 (PdO), published in [11].

Thus, palladium exists in both states: metallic and in the form of palladium oxide (PdO). It is shown by the X-ray photoelectron spectroscopy that for

Ce(OH)CO_3 samples containing 0, 0.09 and 3.78% Pd, $3d_{5/2}$ lines are fixed at 884 eV bond energy, but $3d_{3/2}$ at 904 eV, which is of the same value as Ce(III) .

The existence of strong hydrogen bond in Ce(OH)CO_3 is confirmed by the results of IR-spectroscopy investigation. Comparative study of IR spectrum was carried out for Ce(OH)CO_3 and Pd-containing Ce(OH)CO_3 composite material, heated to 230°C . According to thermal analysis, investigated materials are already free from crystallization and sorption water, but still save carbonate hydroxide shape (Fig. 4).

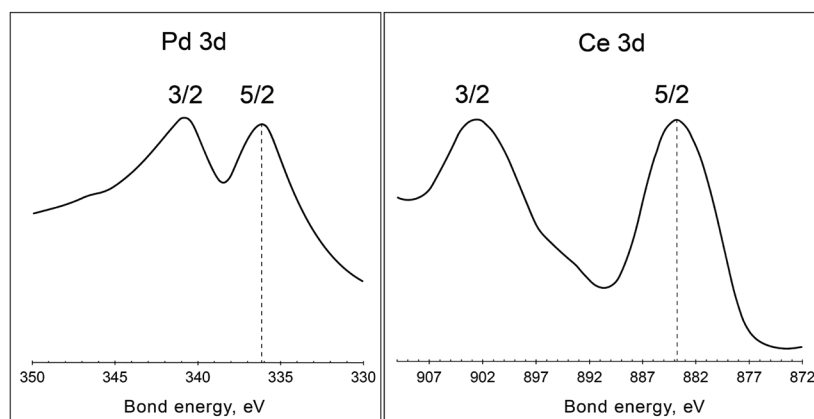


Fig. 3. X-ray photoelectron spectrum for 3.78% Pd/Ce(OH)CO₃.

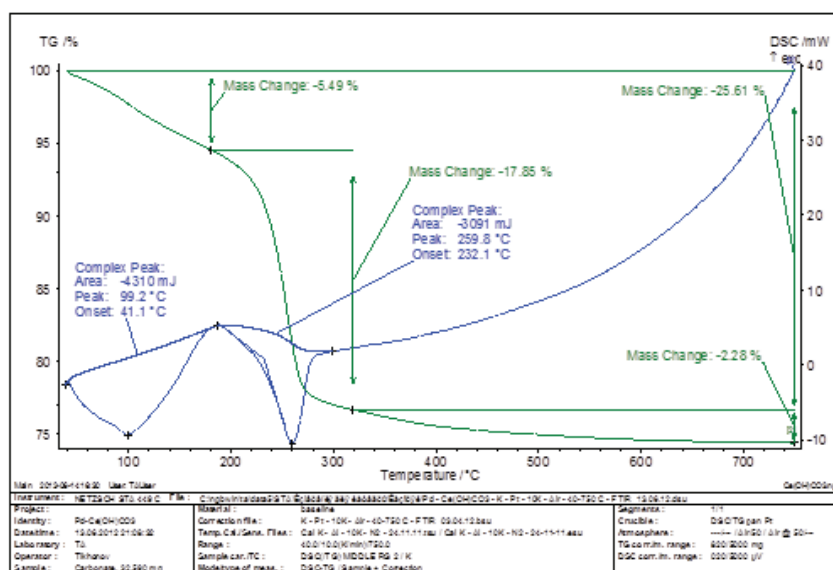


Fig. 4. DSC curves for Ce(OH)CO₃.

It is clear that IR spectrum of Ce(OH)CO₃ has an intensive absorption mode at ~3130 cm⁻¹, due to the existence of strong hydrogen bond in the structure (Fig. 5).

Absorption mode is almost absent in IR-spectrum of Pd-containing Ce(OH)CO₃ composite material. Splitting modes of twice generated valence (1550–1300 cm⁻¹) and deformation (860–700 cm⁻¹) vibrations of CO₃²⁻ group into components in Ce(OH)CO₃ spectrum which is related to reduction of anion symmetry under its coordination by metal to C_{2v} symmetry group [12]. Thus, there is only one mode (1076 cm⁻¹) for CO₃²⁻ ion breathing valence vibration, but in the range of doubly generate valence vibrations of Ce(OH)CO₃ there are 16 components (including weakly defined shoulders and bends of spectrum). This is suggesting that there are at least 8 sets of CO₃²⁻ groups put in order. Mentioned complexity of this spectrum area, taking into account that there is only one mode of breathing valence vibration, can be connected with formation of domain structure of nanoparticles and different anion orientation in domains.

Quantity of twice generated valence vibrations severely decreases in the IR-spectrum of 1% Pd-containing Ce(OH)CO₃ material, which can be evidenced about anion distribution positions in crystal lattice. This fact is confirmed by comparing of high resolution photomicrographs of investigated materials (Fig. 6).

On the base of obtained experimental data analysis, it is suggested, that Ce(OH)CO₃ nanoparticles are built from blocks with ordered structure, which sizes are no more than 10-15 nm (Fig. 6a), while nanoparticles Ce(OH)CO₃, containing Pd, are demonstrated in complete disorder. It is not improbable that the presence of Pd nanoparticles on Ce(OH)CO₃ surface induces higher mobility of protons in OH-groups. High velocity of protons exchanging leads to the destruction of strong hydrogen bonds and to averaging of effects, observed in presented above results of microscopical analysis. However, such appearance of the microphotographs of nanoparticles with Pd, is due to the presence of thin metal coating on the particle's surface.

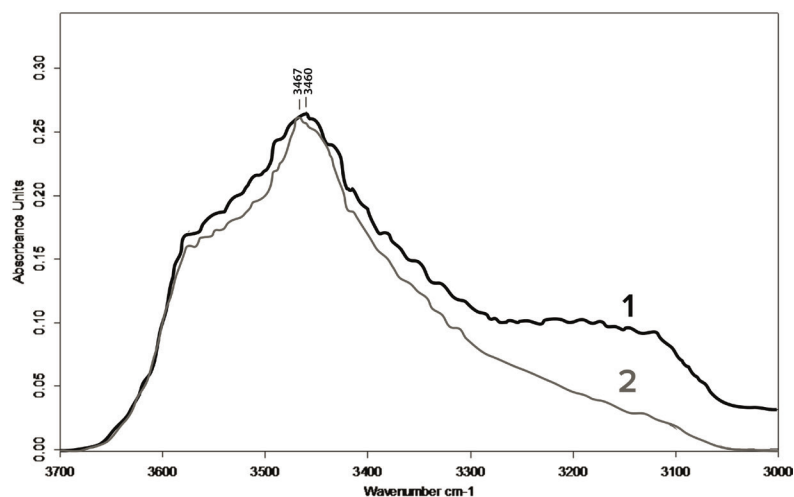


Fig. 5. IR spectra in the frequency range 3700–3000 cm⁻¹ for Ce(OH)CO₃ (1) and 1% Pd-containing Ce(OH)CO₃ composite material (2). IR spectra were registered after heating at 230°C.

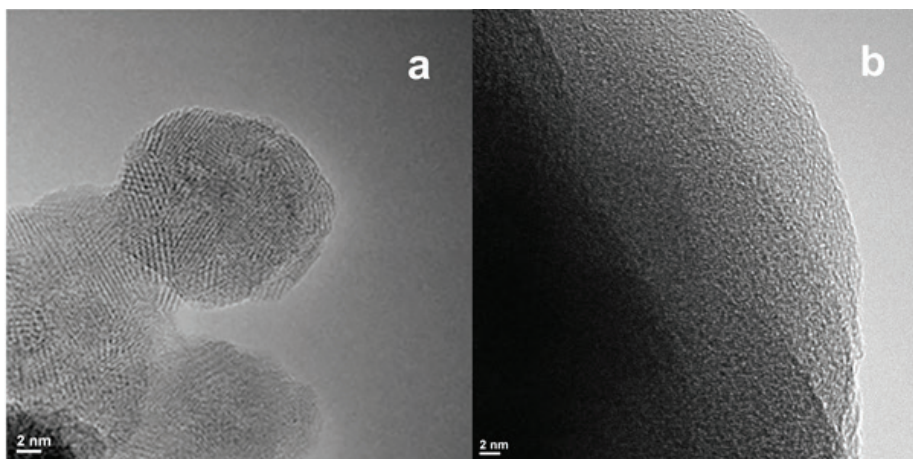


Fig. 6. High resolution photomicrographs of Ce(OH)CO₃ (a) and 0.85% Pd/Ce(OH)CO₃ (b).

The size measurement of particles, obtained by Ce(OH)CO₃ calcination, is carried out by two methods: the dynamic light scattering and transmission electron microscopy. It is clear, that particles, formed as a result of

Ce(OH)CO₃ calcination, have a form close to spherical. The average size of these particles is 16–33 nm, though during long calcination particles agglomerate into aggregates sized between 1000–1200 nm (Fig. 7).

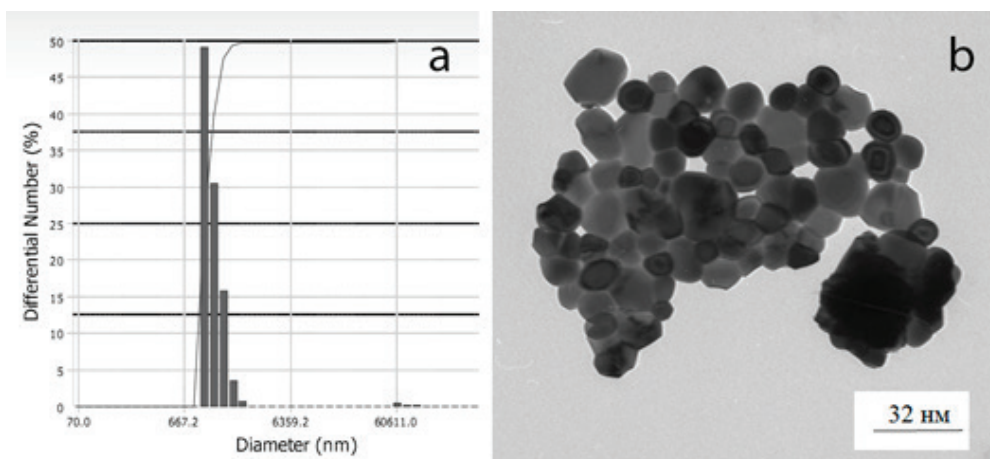


Fig. 7. Particle-size distribution of 1.52% Pd/CeO₂ obtained by DLS (a) and electron micrograph of the obtained nanoparticles (b).

As a result of carried-out work is shown the synthesis ability of $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ nanoparticles (22–37 nm) in conditions of hydrothermal and hydrothermal-microwave processing in cerium nitrate(III) and urea mixture solutions. Cerium(III) carbonate hydroxide nanoparticles, encrusted by palladium were obtained using palladium reduction process from cerium(III) carbonate hydroxide solution. Complex investigations showed, that palladium exists on the nanoparticles surface in both states: metallic and in the form of palladium oxide (PdO). It also showed, that the Pd presence, due to an active and fast proton exchange, destroys strong hydrogen bond system of $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$, that leads to a distortion of its structure and in turn, highly probably, to an increase of the efficiency of the catalytic process.

References:

1. Feynman R.P. // *Engineering and Science*. 1960. V. 23. № 5. P. 22–36.
2. Seal S., Kuiry S.C., Bera D., Meyyappan M., McCutchen M.L. Synthesis of carbon nanotubes filled with palladium nanoparticles using arc discharge in solution: pat. 7438885 B1 US. Patent publication number US 10/891,570; Publication date 21.10.08/
3. Deshmukh K., Qureshi Z., Bhatte K., Venkatesan K., Srinivasan T., Rao P., Bhanage B. // *New J. Chem.* 2011. V. 35. P. 2747–275.
4. Guisbiers G., Abudukelimu G., Hourlier D. // *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 6. P. 396.
5. Parkash S. *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook: including Specialty Products and Sustainable Manufacturing Techniques*. McGraw-Hill, 2009. 463 p. ISBN:0071632409
6. Speight J.G., Ozum B. *Petroleum Refining Processes*. Marcel Dekker, Inc., 2002. 722 p. ISBN:0824705998.
7. Toebes M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2001. V. 173. P. 75–98.
8. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. // *Powder Technology*. 2004. V. 142. P. 136–153.
9. Riccardi C.S., Lim R.C., M.L. dos Santos M.L., Bueno P.R., Varela J.A., Longo E. // *J. Solid State Ionics*. 2009. V. 180. P. 288–291.
10. Masui T., Fujiwara K., Machida K., Adachi G., Sakato T., Mori H. // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. P. 2197–2204.
11. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1999. V. 104. P. 55–60.
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*: 4th ed. John Wiley & Sons, 1986. 245 p.

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА МОРДЕНИТА

Г.А. Мамедова[@], зав. лабораторией

Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана
Институт Природных Ресурсов, г. Нахчыван, AZ 7000 Азербайджанская Республика
[@]Автор для переписки, e-mail: chinashka89@yahoo.com

Исследованы катионообменные свойства природного цеолита Нахчывана – морденита. Ионный обмен исходных катионов – натрия, калия и кальция проводили на катионы магния, стронция, кадмия, цинка и никеля. Было установлено, что значения степеней обмена катионов K^+ (a_K), содержащихся в исходном цеолите, на катионы Mg , Ni , Sr , Zn , Cd значительно ниже, чем значения степени обмена катионов Na^+ (a_{Na}) на те же самые катионы.

Ключевые слова: природный цеолит, ионообменные свойства, катион, морденит, степень обмена, ИК-спектр, валентное колебание.

THE ION-EXCHANGE PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITE MORDENITE

G.A. Mamedova[@]

Nakhchivan Branch of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
Institute of Natural Resources, Nakhchivan, AZ 7000 Azerbaijan Republic
[@]Corresponding author e-mail: chinashka89@yahoo.com

The cation exchange properties of mordenite (a Nakhchivan natural zeolite) were studied. Ion exchange of the original cations – sodium, potassium and calcium – by magnesium, strontium, cadmium, zinc and nickel cations was carried out. It was found that in the case of Zn cations cation exchange occurs readily at a high speed and the maximum value of the degree of exchange. A low value of the degree of cation exchange is observed for Mg. This is due to the large hydration shell of magnesium, which adversely affects the cation exchange. High values of the exchange rate of Na^+ cations have already been explained at the first exchange of low content of sodium cations and their location mostly in exchange for positions available. The lesser ability to exchange K^+ , Na^+ cations than contained in the natural zeolite is due to several reasons. With an increasing number of degrees of ionic exchange value exchangeable cations K^+ vary to a greater degree than the degree of exchange of the cations Na^+ . Firstly, the content and size of the K^+ cation are greater than those of the Na^+ cations. Furthermore, a part of the K^+ cations is in exchange for hard cancrinites cells. It has been found that the degree of cation exchange of K^+ (a_K), contained in the original zeolite, with Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} cations is considerably lower than the values of the degree of cation exchange of Na^+ (a_{Na}) at the same cations.

Keywords: natural zeolite, ion-exchange properties, cation, mordenite, degree of exchange, IR-spectrum, stretching vibration.

Введение

Ионообменная емкость цеолитов – один из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. Максимальная ионообменная емкость соответствует полному замещению одного иона другим во всех кристаллических позициях. Ионообменные свойства цеолитов определяются особенностями химического сродства ионов с кристаллической структурой цеолита. При этом, как и при адсорбции молекул, необходимо соответствие размеров замещающих ионов и входных отверстий

в цеолитовый каркас. Ионным обменом на цеолитах удается выделять ионы, извлечение которых другим методом часто представляет большую сложность.

Катионообменные формы цеолитов получают введением ионов металлов в виде ионов в кристаллическую решетку цеолитов с помощью ионного обмена [1–5] либо пропиткой цеолита растворами солей металлов [6–9]. Изменяя катионный состав цеолитов, можно существенно повлиять на их физико-химические свойства, в том числе кислотостойкость и термическую устойчивость.

Информация о катионообменных формах морде-

нита в литературе весьма ограничена и касается, в основном, условий их приготовления. В то же время отсутствуют сведения о влиянии химической природы и содержания катионов металлов M^{2+} и M^{3+} на физико-химические характеристики морденита [10, 11]. Термостойкость, специфические адсорбционные и каталитические свойства, которые можно изменять катионным обменом, делает морденит перспективным минералом для практического применения в качестве компонента высокоэффективных гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, а также адсорбентов в процессах осушки кислых газовых сред [12].

Цель настоящей работы – получение различных катионных форм цеолита морденита и установление их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Исследуемый нами образец природного цеолита

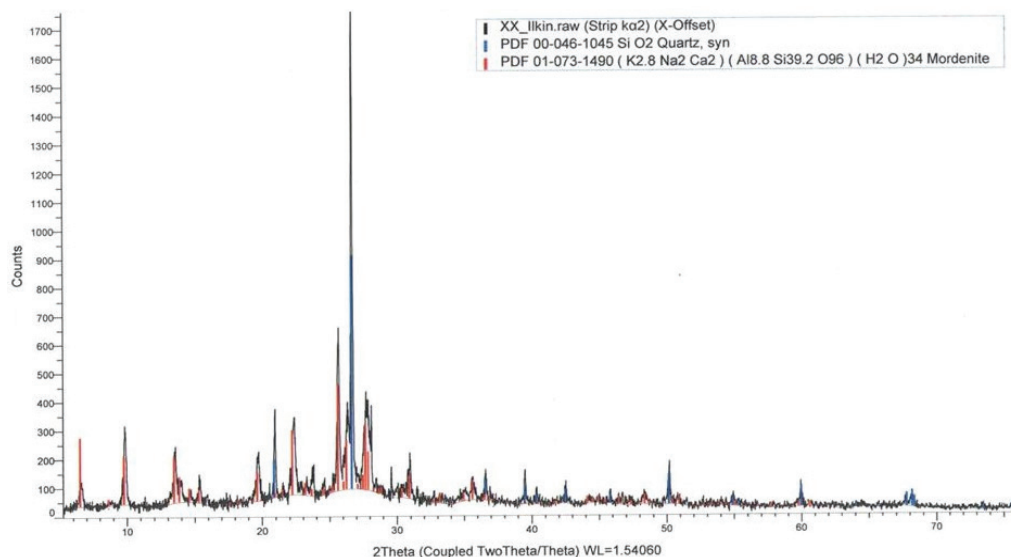


Рис. 1. Дифрактограмма природного цеолита.

Наиболее интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре природного образца наблюдается при 1058 см^{-1} и отвечает колебанию связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Полоса поглощения в области $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ каркаса, 798 см^{-1} связана с валентными колебаниями $\text{Al} - \text{O}$, а 463 см^{-1} – с деформационными колебаниями $\text{Al} - \text{O}_4$. Полосы поглощения в диапазоне $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями молекул цеолитной воды, полосы поглощения в интервале $2100\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ объясняют присутствием карбонатов кальция и натрия.

Катионзамещенные формы природного цеолита получали многократным ионным обменом из 0.1 М растворов соответствующих нитратов при pH среды ≈ 6 , комнатной температуре и механическом перемешивании. Исходная масса навески цеолита во всех экспериментах составляла 10 г. Массовое соотноше-

Нахчывана характеризуется следующим химическим составом, %: $\text{SiO}_2 - 65.7$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15.9$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1.30$, $\text{CaO} - 5.08$, $\text{MgO} - 0.50$, $\text{TiO}_2 - 0.05$, $\text{MnO} - 0.07$, $\text{K}_2\text{O} - 3.80$, $\text{Na}_2\text{O} - 1.10$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.08$, $\text{H}_2\text{O} - 7.5$.

Установлена эмпирическая формула минерала: $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{K}_{2.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{39.2}\text{O}_{96} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – силикатный модуль природного цеолита Нахчывана равен 7. Его рассчитывали следующим образом:

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{SiO}_2}}, \quad (1)$$

где $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – массовая доля оксида алюминия, %;

$C(\text{SiO}_2)$ – массовая доля оксида кремния, %;

$M(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $M(\text{SiO}_2)$ – молярные массы оксидов алюминия и кремния.

Дифрактограмма природного цеолита представлена на рис. 1.

ние цеолит : раствор соли равно 1:10. По окончании ионного обмена цеолиты промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион соли и высушивали на воздухе при $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Полученные экспериментальные результаты обрабатывали по нижеприведенному уравнению:

$$(\alpha)_i = 1 - (M^T)_i / (M^T)_0, \quad (2)$$

где α_i – степень обмена катиона M^{n+} , в долях единицы, $(M^T)_0$ – исходная масса катиона, содержащегося в навеске цеолита, взятого для обмена, г; $(M^T)_i$ – текущая масса катиона в навеске цеолита, г.

После каждого эксперимента по ИК-спектрам рассчитывали степень кристалличности образцов по формуле:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где T – пропускание, I_0 и I – соответственно, интенсивности излучения до и после прохождения пучка через слой пробы, толщиной d .

Идентификацию цеолитовых фаз проводили методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Фазовый состав, силикатный модуль и степень кристалличности природного цеолита устанавливали с помощью рентгеновского анализатора 2D PHASER «Bruker» (Cu, K_α , 2θ , 20-80 град). Снимки цеолитовых фаз получали на сканирующем микроскопе Hitachi TM-3000. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см^{-1} . Образцы исследуемых цеолитов готовили в виде таблеток с KBr толщиной 1 мм в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr, используя ручной пресс «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Съемку проводили в автоматическом режиме.

Результаты и их обсуждение

В зависимости от типа катиона меняется скорость обмена, то есть скорость вхождения «гостевого» катиона в полость цеолита и константы равновесия обмена начального катиона на «гостевой» катион. Среди последних есть легко и трудно поддающиеся обмену.

На рис. 2 представлены зависимости степени обмена катионов $\text{Na}^+(\alpha_{\text{Na}})$, $\text{K}^+(\alpha_{\text{K}})$ и $\text{Ca}^{2+}(\alpha_{\text{Ca}})$ на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} от продолжительности обработки. Как видно из рис. 2, основное количество исходных катионов металлов обменивается в первые 15 мин. Для достижения максимальных величин степени обмена исходных катионов на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} достаточно 50 мин. Дальнейшее

увеличение продолжительности обработки не оказывает заметного влияния на степень обмена.

Самое низкое значение степени обмена наблюдается для катионов Mg^{2+} , вероятно, вследствие наличия у них большой гидратной оболочки. Для катионов Zn^{2+} обмен протекает легко и с большой скоростью, и значение степени обмена максимально.

Значения степени обмена катионов $\text{K}^+(\alpha_{\text{K}})$, содержащихся в исходном цеолите, на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} значительно ниже, чем значения степени обмена катионов $\text{Na}^+(\alpha_{\text{Na}})$ на те же самые катионы. При этом наибольшая величина α_{K} достигается при обмене катионов K^+ на ионы Zn^{2+} , наименьшая – при обмене на ионы Mg^{2+} . Значения степени обмена катионов $\text{K}^+(\alpha_{\text{K}})$ на катионы Ni^{2+} и Sr^{2+} практически одинаковы.

Высокие значения степеней обмена катионов Na^+ в первые минуты процесса, по нашему мнению, связано с малым содержанием ионов натрия в мордените и расположением их преимущественно в доступных для обмена положениях. Меньшая способность к обмену катионов K^+ , чем катионов Na^+ , содержащихся в природном цеолите, представляется нам следствием нескольких причин: во-первых, содержание и размеры катионов K^+ больше, чем катионов Na^+ ; во-вторых, часть катионов K^+ находится в труднодоступных для обмена канкринитовых ячейках. С увеличением количества ионных обменов значения степеней обмена катионов K^+ изменяются в большей степени, чем степени обмена катионов Na^+ . Максимальные значения степени обмена катионов K^+ на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} располагаются в следующий ряд:

$$\alpha_{\text{K}} \rightarrow \text{Mg} < \alpha_{\text{K}} \rightarrow \text{Ni} > \alpha_{\text{K}} \rightarrow \text{Sr} < \alpha_{\text{K}} \rightarrow \text{Zn} > \alpha_{\text{K}} \rightarrow \text{Cd}.$$

Такая же последовательность наблюдается также для катионов натрия и кальция.

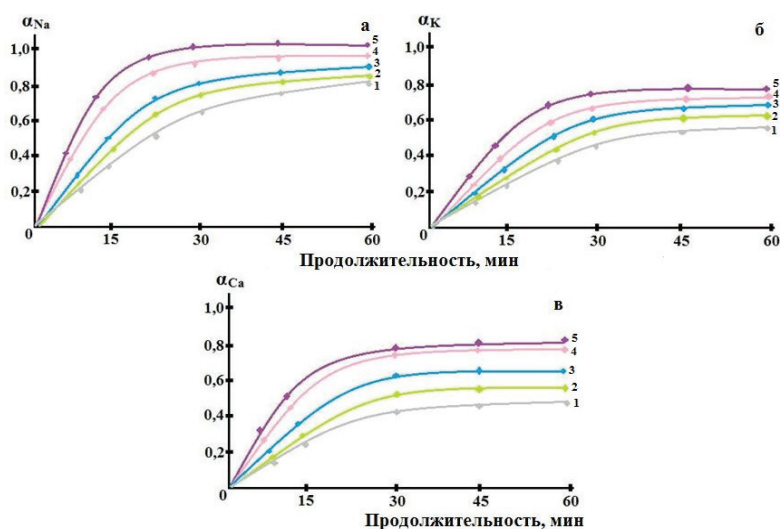


Рис. 2. Зависимость степени обмена исходных катионов Na^+ (а), K^+ (б), Ca^{2+} (в) на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} от продолжительности обработки: 1 – Mg^{2+} ; 2 – Cd^{2+} ; 3 – Sr^{2+} ; 4 – Ni^{2+} ; 5 – Zn^{2+} .

Полученные результаты можно объяснить тем, что в выбранных условиях указанные катионы присутствуют в растворе в виде аквакомплексов, размеры и устойчивость которых, в основном, и определяют значения степеней обмена.

Нашими исследованиями установлено, что преобладание катионов кальция и магния в составе цеолитов преимущественно влияют на характер и температуру дегидратации, термостабильность, содержание цеолитной воды.

Для подтверждения сохранения структуры цеолита при замене катионов следует учесть, что при регистрации спектра в таблетках с KBr, применяемой в большинстве исследований, обменные катионы находятся в больших полостях цеолитов в гидратированном состоянии [13].

Как видно из рис. 3, в ИК-спектрах катионзамещенных цеолитов существенных изменений не наблюдается.

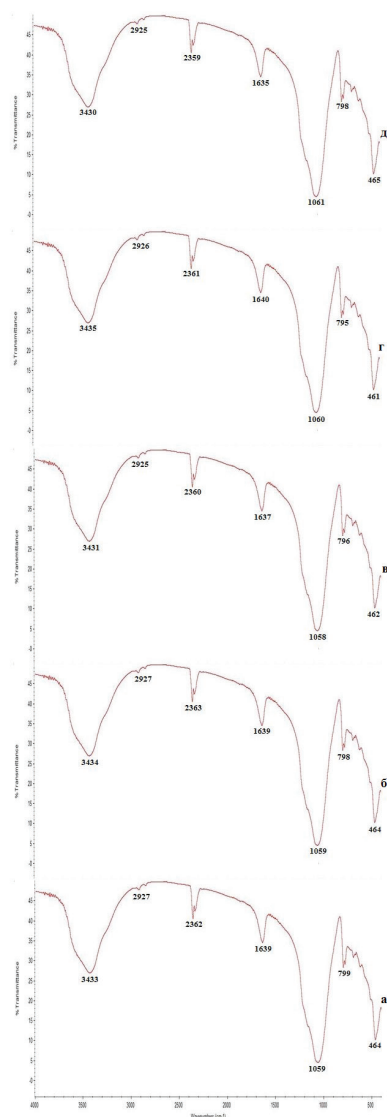


Рис. 3. ИК-спектры катионзамещенного цеолита: а – Mg^{2+} , б – Ni^{2+} , в – Sr^{2+} , г – Zn^{2+} , д – Cd^{2+} .

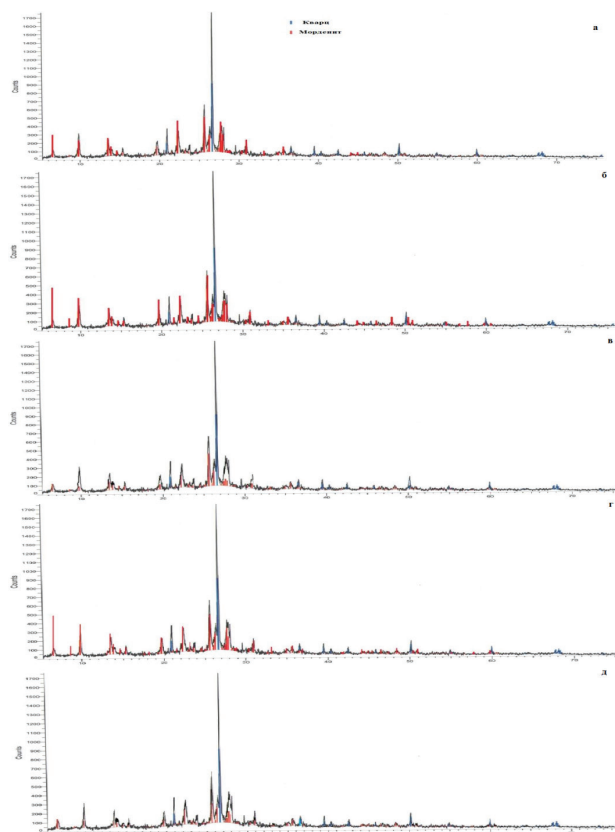


Рис. 4. Дифрактограммы катионзамещенного цеолита: а – Mg^{2+} , б – Ni^{2+} , в – Sr^{2+} , г – Zn^{2+} , д – Cd^{2+} .

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 4), природный цеолит и его катионзамещенные формы характеризуются почти одинаковыми межплоскостными расстояниями, но отличаются друг от друга относительными интенсивностями дифракционных линий.

По данным рентгенофазового анализа, а также нашими расчетами установлено, что при ионном обмене природного цеолита Нахчывана степень кристалличности для каждого катиона изменяется и колеблется в пределах 75–80%.

Таким образом, нами впервые изучены структура и свойства природного цеолита Нахчывана – морденита и оценена его ионообменная емкость.

Список литературы:

1. Альтшулер Г. Н., Шкуренок Г. Ю. // Известия АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 2. № 5. С. 121–23.
2. Альтшулер Г.Н., Шкуренок Г.Ю. // Известия АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. № 7. С. 1474–1477.
3. Коваль Л.М. Коробицина Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТГУ, 2001. 50 с.
4. Колесникова Л.Г., Конфедератов В.А. Иссле-

дование ионообменных свойств природных цеолитов Амурской области // Проблемы экологии Верхнего Приамурья. Изд-во БГПУ. 2002. Вып. 6, С. 13–31.

5. Альтшулер Г.Н. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. № 2. С. 334–336.

6. Кулиева Т.З., Чырагов М.И., Ахундов Ч.Г. // Вестник Бакинского университета. 2014. № 2. С. 147–152.

7. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.

8. Султанбаева Г.Ш., Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. // Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан. 2006. № 5. С. 68–72.

9. Земсков В.И., Харченко Г.М. // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2007. № 6 (32). С. 53–55.

10. Гривкова А.И., Зайцев Б.А. // Журн. физ. хим. 1973. Т. 47. № 4. С. 952–955.

11. Ковзун И.Г., Тарасевич Ю.И., Маслякевич Я.В., Жукова А.И. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 3. С. 247–250.

12. Беляев Р.А. Цеолиты – «Минерал XXI века» // Экология и промышленность России. 1996. № 7. С. 34–35.

13. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 45–63.

References:

1. Al'tshuler G.N., Shkurenko G. Yu. // Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Ser. chemical. sciences]. 1985. Is. 2. № 5. P. 121–123. (in Russ.).

2. Al'tshuler G.N., Shkurenko G. Yu. // Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Ser. chemical. sciences]. 1990. № 7. P. 1474–1477. (in Russ.).

3. Koval' L.M., Korobitsina L.L., Vosmerikov A.V. Sintez, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva

vysokokremnezemnykh tseolitov [Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of high-silica zeolites]. Tomsk: TGU, 2001. 50 p. (in Russ.).

4. Kolesnikova L.G., Confoederatov V.A. Issledovanie ionoobmennyykh svoystv prirodnnykh tseolitov Amurskoy oblasti // Problemy ekologii Verkhnego Priamurya [Investigation of ion-exchange properties of natural zeolites Amur region // Problems of ecology of the Upper Amur region]. Belarusian Pedagogical State University. 2002. Vol. VI. P. 13-31. (in Russ.).

5. Al'tshuler G.N. // Zh. fiz. khim. [Journal of physical chemistry]. 1997. V. 71. № 2. P. 334 – 336. (in Russ.).

6. Kulieva T.Z., Chyragov M.I., Akhundov Ch.G. // Novosti BU [News BU]. 2014. № 2. P. 147–152. (in Russ.).

7. Chelishchev N.F., Volodin V.F., Kryukov V.L. Ionoobmennye svoystva prirodnnykh vysokokremnistykh tseolitov [The ion exchange properties of natural high silica zeolite]. M.: Nauka, 1988. 128 p. (in Russ.).

8. Sultanbaeva G.Sh., Dzhunusbekova G.B., Chernyakova R.M., Dzhusipbekov U.Zh. // Izvestiya Natsional'noy Akademii Nauk Respubliki Kazakhstan [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan]. 2006. № 5. P. 68–72. (in Russ.).

9. Zemskov V.I., Kharchenko G.M. // Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta [Bulletin of the Altai State Agrarian University]. 2007. № 6 (32). P. 53–55. (in Russ.).

10. Grivkova A.I., Zaytsev B.A. // Zh. fiz. khim. [Journal of physical chemistry]. 1973. V. 47. № 4. P. 952–955. (in Russ.).

11. Kovzun I.G., Tarasevich Yu.I., Maslyakevich Ya.V., Zhukova A.I. // Ukr. khim. zh. [Ukrainian chemical journal]. 1977. V. 43. № 3. P. 247 – 250. (in Russ.).

12. Belyaev R.A. Tseolity – «Mineral XXI veka» // Ekologiya i promyshlennost' Rossii [Zeolites - "Mineral XXI century" // Ecology and Industry of Russia]. 1996. № 7. P. 34–35. (in Russ.).

13. Tolmachev A.M., Nikashina V.A., Chelishchev N.F. Ionnyy obmen [Ion exchange]. M.: Nauka. 1981. P. 45–63. (in Russ.).

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЕ ЛЕЙБЕНЗОНА В ТЕОРИИ ФИЛЬТРАЦИИ

Б.В. Алексеев[@], заведующий кафедрой

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий)
Кафедра физики, Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

Получено аналитическое решение нелинейного уравнения Лейбензона в теории фильтрации. Найдено аналитическое решение уравнения в частных производных представлено в явной алгебраической форме. Приведены интегральные поверхности в трехмерном изображении.

Ключевые слова: уравнение Лейбензона, теория фильтрации.

ANALYTIC SOLUTION OF NONLINEAR LEYBENSON EQUATION IN THE THEORY OF FILTRATION

B.V. Alexeev[@]

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

Analytic solution of nonlinear Leybenson equation in the theory of filtration is obtained. Analytical solutions of the partial differential equations are presented in the explicit algebraic form. The integral surfaces in three dimensions are presented.

Keywords: Leybenson equation, theory of filtration.

Введение

Теория фильтрации – раздел гидродинамики, посвященный исследованию движения жидкостей через пористые среды, то есть через среды, пронизанные системой сообщающихся между собой пустот. Движение жидкости при фильтрации принято рассматривать как некий эффективный сплошной поток. Поэтому фильтрационные потоки формально имеют сходство с потоками в трубах и каналах, а термины теории фильтрации во многом совпадают с гидравлической терминологией. Тем не менее, напомним некоторые определения в теории фильтрации.

Упомянутые пористые среды называют фильтрующими или проницаемыми. Примерами фильтрующих сред могут служить некоторые грунты (пески, суглинки), строительные материалы (щебень, пористый бетон, кирпичная кладка). Проницаемость пористой среды определяют опытным путём. Водупором называют грунт, практически не пропускающий воду. Глины часто являются водупорными, так как поры в них замкнутые и малого размера.

Непроницаемый же строительный материал принято именовать гидроизоляционным (а не водупорным). Теория фильтрации применительно к строительству, водоснабжению и водоотведению рассматривает закономерности фильтрации воды с целью проведения количественных расчётов, например, при проектировании дренажных систем (дренажей), понижающих уровень грунтовых вод для защиты подземных сооружений и помещений зданий от подтопления. Особую роль в экологии играет движение влаги в почве. Движение почвенной влаги, правильная организация орошения и ирригации – одна из важнейших задач теории фильтрации. Методы теории фильтрации используют при решении проблемы охраны грунтовых вод от загрязнения отходами производства, удобрениями и прочими продуктами жизнедеятельности человечества. Основные источники энергии XX века – нефть и газ добываются из глубоко залегающих подземных пластов. Накопление нефти и газа в этих пористых пластах-коллекторах и основные технологии извлечения (добычи) управляются законами теории фильтрации.

Важнейшей количественной характеристикой пористых тел является их пористость ε , определяемая как доля объема тела, приходящаяся на поры, или объем пор в единице объема материала. Обычно при этом игнорируются замкнутые изолированные поры и учитываются только соединенные между собой проточные поры. Они образуют поровое пространство – сложную разветвленную и нерегулярную сеть пор. Пористость большинства материалов находится в пределах 0.1–0.4. Способность пористой среды пропускать жидкость характеризуется проницаемостью. Ее определение тесно связано с основным законом движения жидкости в пористой среде, называемом законом Дарси в честь французского инженера Анри Дарси, экспериментально установившего этот закон в 1856 году. В механике сплошных сред при изучении течений жидкостей и газов в пористой среде в гравитационном поле применяется дифференциальная форма закона Дарси

$$\mathbf{u} = -\frac{k}{\mu} \text{grad}(\rho g z + p), \quad (1.1)$$

где p – внешнее давление, ρ – плотность флюида, μ – его динамическая вязкость, g – ускорение свободного падения, z – вертикальная координата. В уравнении (1.1) k – коэффициент пропорциональности, являющийся характеристикой пористой среды и не зависящий от размеров образца и свойств жидкости. Закон Дарси справедлив при медленном течении жидкости, т.е. при малых числах Рейнольдса. В теории движения грунтовых вод имеют дело только с водой, вязкость которой $\mu = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ и плотность $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$. Классическая теория фильтрации, о которой шла речь до сих пор, имеет дело с течением однородной жидкости в пористой среде. В большинстве современных приложений, однако, приходится рассматривать неоднородные системы, многокомпонентные многофазные смеси. Упомянем лишь такие области приложения теории фильтрации, как загрязнение грунтовых вод, миграция влаги в почвенном слое и вытеснение неф-

ти пластовой или искусственно закачиваемой водой или газом (см. [15]).

Основы теории движения газа в пористой среде были разработаны основателем советской школы нефтегазовой гидромеханики Л.С. Лейбензоном. Он впервые получил дифференциальные уравнения не установившейся фильтрации совершенного газа в пласте по закону Дарси. Полученное им нелинейное дифференциальное уравнение впоследствии было названо уравнением Лейбензона. В отличие от гиперболического уравнения Буссинеска, уравнение Лейбензона принадлежит к параболическому типу. При выводе указанного уравнения предполагалось, что коэффициенты пористости и проницаемости не изменяются с давлением (пласт не деформируется), вязкость газа также не зависит от давления, газ совершенный. Обычно принимается также, что фильтрация газа в пласте происходит по изотермическому закону, т.е. температура газа и пласта остается неизменной по времени.

В простейшем варианте одномерная нестационарная теория фильтрации приводит к следующему нелинейному дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\rho g k}{2\mu\varepsilon} \frac{\partial^2}{\partial x^2} h^2. \quad (1.2)$$

Обычно зависимую переменную h называют высотой положения. В отечественной литературе уравнение (1.2) известно также как частный случай уравнения Лейбензона. Уравнение (1.2) появляется, например, в теории нестационарной одномерной фильтрации почвенных вод, соседствующих с некоторым прямоугольным резервуаром, имеющим в начальный момент времени высоту уровня воды $h = h_{\max}$ [3]. Проницаемая боковая поверхность резервуара служит источником движения воды, распространяющейся вдоль направления x (см. рис. 1). Приведем кратко вывод уравнения Лейбензона, что позволит одновременно выяснить предположения, при которых оно было получено.

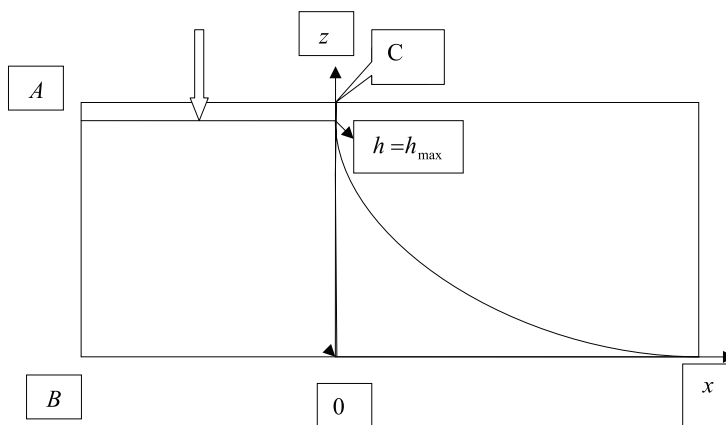


Рис. 1. Иллюстрация к выводу одномерного нестационарного уравнения Лейбензона.

Пусть жидкость, содержащаяся в резервуаре АВ0С инфильтруется в почву в направлении 0х. Движение жидкости считается одномерным, с этой целью предполагается, что элементы АВ, В0х являются непроницаемыми для жидкости. Это означает, используя принятую терминологию, что рассматривается одномерный нестационарный безнапорный грунтовой поток при горизонтальном водоупоре. Аналогичное предположение широко используется в теории радиального движения газа к скважине.

Пренебрегая влиянием инерционных членов при движении жидкости вдоль оси z, имеем

$$-\frac{\partial p}{\partial z} - \rho g = 0. \quad (1.3)$$

Из (1.3) следует $p + \rho g z = \text{const}$ и при $z = 0$ находим $p = \rho g h$. Иначе

$$p + \rho g z = \rho g h, \quad (1.4)$$

и закон Дарси переписывается в виде

$$\mathbf{u} = -\frac{k}{\mu} \text{grad}(\rho g h). \quad (1.5)$$

Вводим контрольный объем $(x, x + dx) \times 1 \times (0, h)$ в виде вертикального прямоугольного параллелепипеда высотой h и площадью основания $(1 \times dx)$. Для направления x имеем скорость $u_x = -\frac{k}{\mu} \rho g \frac{\partial h}{\partial x}$ и поток массы через боковую поверхность упомянутого параллелепипеда

$$q_x = \rho u_x h = -\frac{k}{\mu} \rho g h \frac{\partial h}{\partial x} = -\frac{k g}{2 \mu} \rho^2 \frac{\partial}{\partial x} h^2. \quad (1.6)$$

За единицу времени в параллелепипед поступает масса жидкости q_x и вытекает $q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx$. Для контрольного объема, содержащего несжимаемую жидкость, записываем отнесенный к единице времени баланс массы.

$$\varepsilon \frac{\partial h}{\partial t} \rho = \frac{\partial q_x}{\partial x}, \quad (1.7)$$

или

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{k g \rho}{2 \mu \varepsilon} \frac{\partial^2}{\partial x^2} h^2. \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) есть нелинейное одномерное

нестационарное уравнение Лейбензона, записанное выше в форме (1.2).

Уравнение Лейбензона и его аналитическое решение

В простейшем варианте одномерная нестационарная теория фильтрации приводит к следующему нелинейному дифференциальному уравнению (см. (1.2)):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\rho g k}{2 \mu \varepsilon} \frac{\partial^2}{\partial x^2} h^2, \quad (2.1)$$

или

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\rho g k}{\mu \varepsilon} \left[h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 \right]. \quad (2.2)$$

Приведем уравнение (2.2) к безразмерному виду, используя в качестве масштаба $h = h_{\max}$, то есть $\tilde{h} = h / h_{\max}$, $\tilde{x} = x / h_{\max}$. При этом

$$\tilde{t} = t \frac{\rho g k}{\mu \varepsilon h_{\max}} \quad (2.3)$$

и уравнение (2.2) приводится к безразмерной форме

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} = \tilde{h} \frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial \tilde{x}^2} + \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{x}} \right)^2. \quad (2.4)$$

Далее для простоты записи мы опускаем знак тильда при преобразованиях уравнения (2.4). Будем искать решение (2.4) в форме трехчленного полинома с коэффициентами, зависящими только от времени. Имеем

$$h(x, t) = \varphi(t)x^2 + \psi(t)x + \chi(t). \quad (2.5)$$

В этом случае

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} x^2 + \frac{\partial \psi}{\partial t} x + \frac{\partial \chi}{\partial t}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x} = 2x\varphi(t) + \psi(t), \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 2\varphi(t). \quad (2.8)$$

Подставляя (2.6) – (2.8) в соотношение (2.5), находим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} x^2 + \frac{\partial \psi}{\partial t} x + \frac{\partial \chi}{\partial t} = 2\varphi(t)(\varphi(t)x^2 + \psi(t)x + \chi(t)) + (2x\varphi(t) + \psi(t))^2 \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} x^2 + \frac{\partial \psi}{\partial t} x + \frac{\partial \chi}{\partial t} = 6\varphi^2(t)x^2 + 6\varphi(t)\psi(t)x + 2\varphi(t)\chi(t) + \psi^2(t) \quad (2.10)$$

Соотношение (2.10) есть тождество, справедливое при всех значениях x . Это возможно лишь при условиях

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 6\varphi^2, \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = 6\varphi\psi, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = 2\varphi\chi + \psi^2. \quad (2.13)$$

Обратимся к решению системы уравнений (2.11) – (2.13). Уравнение (2.11) есть уравнение Бернулли, которое легко интегрируется с использованием подстановки $w = 1/\varphi$

$$w' = -6$$

или

$$\varphi = -\frac{1}{6t + C}. \quad (2.14)$$

Уравнение (2.12) записывается теперь так

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -6\frac{1}{6t + C}\psi \quad (2.15)$$

или

$$d \ln \psi = -\frac{1}{6t + C} d(6t + C), \quad (2.16)$$

что приводит к решению

$$\psi = \frac{B}{6t + C}; \quad (2.17)$$

B и C есть постоянные интегрирования. Уравнение (2.13) преобразуем, используя решения (2.14), (2.17). Имеем

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + 2\frac{1}{6t + C}\chi = \frac{B^2}{(6t + C)^2}. \quad (2.18)$$

Решение линейного неоднородного дифференциального уравнения (2.18) с переменными коэффициентами известно и имеет вид

$$\chi = Ae^{-F} + e^{-F} B^2 \int e^F \frac{1}{(6t + C)^2} dt, \quad (2.19)$$

где

$$F(t) = 2 \int \frac{1}{6t + C} dt, \quad (2.20)$$

или

$$F(t) = \frac{1}{3} \ln(6t + C). \quad (2.21)$$

Используя (2.19), (2.21), находим

$$\chi = Ae^{\frac{1}{3} \ln(6t + C)} + e^{\frac{1}{3} \ln(6t + C)} B^2 \int e^{\frac{1}{3} \ln(6t + C)} \frac{1}{(6t + C)^2} dt \quad (2.22)$$

или после интегрирования

$$\chi = A(6t + C)^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{4} B^2 (6t + C)^{-1}. \quad (2.23)$$

В результате решения трех обыкновенных дифференциальных уравнений (2.11) – (2.13) мы получили три постоянных интегрирования A , B , C , которые входят в решение (2.5):

$$h(x, t) = -\frac{1}{6t + C} x^2 + \frac{B}{6t + C} x + A(6t + C)^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{4} B^2 (6t + C)^{-1} \quad (2.24)$$

которое запишем в виде

$$h(x, t) = \frac{A}{(6t + C)^{1/3}} - \frac{1}{6t + C} \left[x^2 - x + \frac{1}{4} B^2 \right]. \quad (2.25)$$

Отметим, что для начального момента времени

$$h(x, 0) = h(x) = \frac{A}{C^{1/3}} - \frac{1}{C} \left[x^2 - x + \frac{1}{4} B^2 \right], \quad (2.26)$$

а для начала координат

$$h(0, t) = \frac{A}{(6t + C)^{1/3}} - \frac{1}{4} \frac{B^2}{6t + C}. \quad (2.27)$$

Пусть по условию $h(0, 0) = 1$. Тогда

$$A = C^{1/3} \left[1 + \frac{B^2}{4C} \right] \quad (2.28)$$

и уравнение (2.25) приобретает вид

$$h(x, t) = \left[1 + \frac{B^2}{4C} \right] \frac{C^{1/3}}{(6t + C)^{1/3}} - \frac{1}{6t + C} \left[x^2 - x + \frac{1}{4} B^2 \right]. \quad (2.29)$$

При $B = 1$

$$h(x, t) = C^{1/3} \left[1 + \frac{1}{4C} \right] \frac{1}{(6t + C)^{1/3}} - \frac{1}{6t + C} \left(x - \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.30)$$

Константы B , C определяются конкретными условиями течения, кинетическими коэффициентами и свойствами пористой среды. В качестве примеров приведем расчеты, проведенные для различных комбинаций C и B (Рис. 2–8). В представленных результатах

математического моделирования определяющие безразмерные параметры B и C изменяются на несколько порядков. Интегральные поверхности построены с помощью пакета прикладных программ Maple, использованы обозначения $y(x,t) \leftrightarrow \tilde{h}(\tilde{x},\tilde{t})$, $x \leftrightarrow \tilde{x}$, $t \leftrightarrow \tilde{t}$.

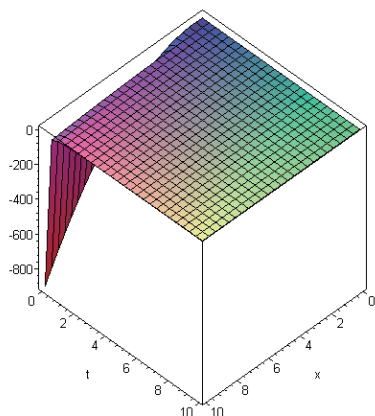


Рис. 2. Интегральная поверхность $y(x,t)$ для случая $C = 0.1$, $B = 1$.

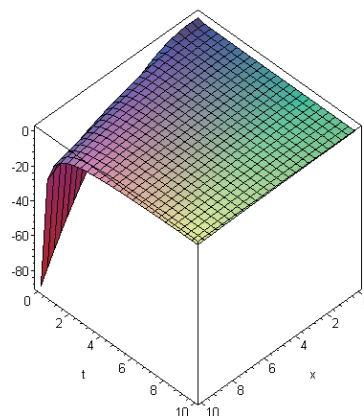


Рис. 3. Интегральная поверхность $y(x,t)$ для случая $C = 1$, $B = 1$.

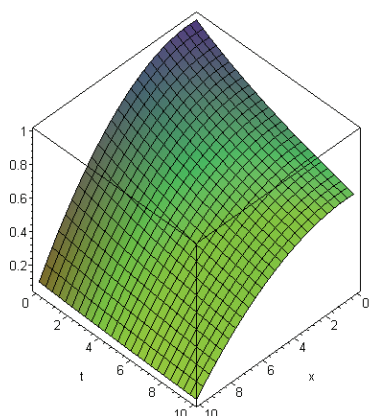


Рис. 4. Интегральная поверхность $y(x,t)$ для случая $C = 100$, $B = 1$.

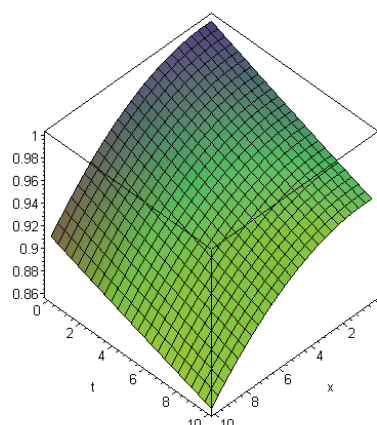


Рис. 5. Интегральная поверхность $y(x,t)$ для случая $C = 1000$, $B = 1$.

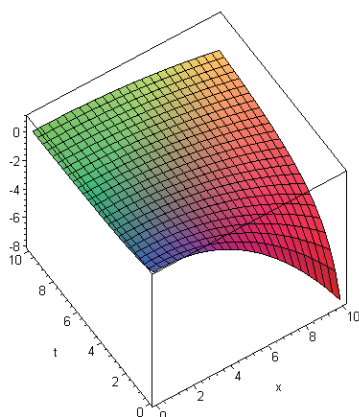


Рис. 6. Интегральная поверхность $y(x,t)$ для случая $C = 10$, $B = 10$.

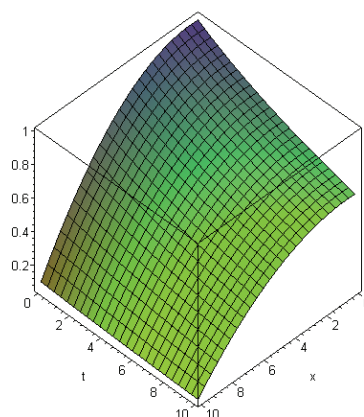


Рис. 7. Интегральная поверхность $y(x,t)$ для случая $C = 100$, $B = 10$.

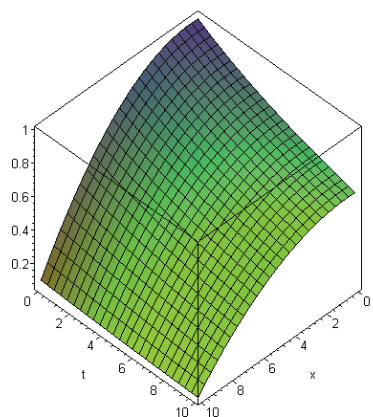


Рис. 8. Интегральная поверхность $y(x,t)$ для случая $C = 100, B = 100$.

Из расчетов следует:

1. Изменение определяющих безразмерных параметров C и B может приводить к радикальной перестройке течения (см., например, рис. 2 и 8).

2. Традиционное в теории фильтрации предположение, что элементы $AB, B0x$ являются непроницаемыми для жидкости, вводится с целью использования заведомо одномерных моделей. В этом случае высота уровня $h \geq 0$. Появление отрицательных значений высоты уровня в избранной системе координат не противоречит физическому смыслу поставленной задачи. Однако указывает на необходимость к переходу к многомерным задачам. Интересно отметить, что возможность появления отрицательных h учитывается даже одномерным нестационарным уравнением Лейбензона (см. рис. 2, 3, 6).

3. Изменение параметра C весьма существенным образом влияет на размер и положение уровня жидкости $h(x,t)$ относительно избранной системы координат.

4. Подбор параметров C и B позволяет учесть начальное распределение высоты $h(0,t)$, которое определяет дальнейшую эволюцию системы.

5. Изменение параметра B (при фиксированном C) в проведенных расчетах слабо влияет на эволюцию системы (сравните результаты расчетов, приведенных на рис. 7 и 8).

В заключение отметим, что течения в пористых материалах являются не только предметом исследований классической теории фильтрации. Расчет теплозащитных покрытий головных частей космических аппаратов (в частности, многоразовых космических систем типа Буран или Шаттл) приводит

к необходимости самосогласованного решения уравнений переноса во внешнем невязком течении, пограничном слое реагирующей смеси газов и течении в порах теплозащитного покрытия, например, графита [6, 7].

Список литературы:

1. Кочина Н.Н., Кочина П.Я., Николаевский В.Н. Мир подземных жидкостей. М.: ИФЗ, 1994. 112 с.
2. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. М.: Наука, 1977. 664 с.
3. Чарный И.А. Основы подземной гидравлики. М.: Гостоптехиздат, 1956. 260 с.
4. Басниев К.С., Власов А.М., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидравлика. М.: Недра, 1986. 303 с.
5. Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1984. 208 с.
6. Алексеев Б.В. Пограничный слой с химическими реакциями. М.: Изд. ВЦ АН СССР, 1967. 128 с.
7. Алексеев Б.В. Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 420 с.

References:

1. Kochina N.N., Kochina P.Ya., Nikolaevskij V.N. Mir podzemnykh zhidkostej (World of underground liquids). M.: IFZ, 1994. 112 p.
2. Polubarinova-Kochina P.Ya. Teoriya dvizheniya gruntovykh vod (The theory of motion of ground water). M.: Nauka, 1977. 664 p.
3. Charnyj I.A. Osnovy podzemnoj gidravliki (The basics of underground hydraulics). M.: Gostoptekhizdat, 1956. 260 p.
4. Basniev K.S., Vlasov A.M., Kochina I.N., Maksimov V.M. Podzemnaya gidravlika (Underground hydraulics). M.: Nedra, 1986. 303 p.
5. Barenblatt G.I., Entov V.M., Ryzhik V.M. Dvizhenie zhidkostej i gazov v prirodnykh plastakh (The movement of fluids and gases in natural formations). M.: Nedra, 1984. 208 p.
6. Alekseev B.V. Pogranichnyj sloj s khimicheskimi reakciyami (Boundary layer with chemical reactions). M.: Izd. VC AN SSSR, 1967. 128 p.
7. Alekseev B.V. Matematicheskaya kinetika reagiruyushchikh gazov (Mathematical kinetics of reacting gases). M.: Nauka, 1982. 420 p.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ВНЕШНЕГО И ВНУТРЕННЕГО ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

М.К. Захаров, профессор, А.А. Швец[@], студент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина,
Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: melamoryblimm93@gmail.com

Проведено сравнение затрат теплоты при ректификации бинарных смесей в одной колонне и в двухколонной установке с использованием теплоты парового потока из первой колонны для обогрева второй. Показано, что ожидаемое в двухколонной установке снижение вдвое расхода тепловой энергии невозможно из-за уменьшения внутреннего энергосбережения в колоннах.

Ключевые слова: внутреннее энергосбережение, внешнее энергосбережение, ректификация, затраты теплоты, флегмовое число.

DEPENDENCE OF EXTERNAL AND INTERNAL ENERGY-SAVING FOR RECTIFICATION OF BINARY MIXTURES

M.K. Zakharov, A.A. Shvets

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: melamoryblimm93@gmail.com

The comparison of energy consumption for rectification of binary mixtures in one-column and two-column apparatuses was carried out with the use of vapor flow energy from the first column for heating the second column. It is shown that the expected two-fold reduction of the flow of heat energy is impossible due to the decrease of the internal energy-saving.

Keywords: rectification, energy consumption, internal and external energy-saving, reflux ratio.

Введение

Энергоёмкость процессов разделения жидких смесей методами перегонки (дистилляция, ректификация) и выпаривания растворов солей обусловлена необходимостью испарения одного или нескольких компонентов разделяемой смеси. Особенно энергозатратны выпаривание **водных** растворов солей и процессы перегонки компонентов с малой относительной летучестью (низкой разделяемостью смеси).

Для уменьшения затрат теплоты при выпаривании часто используют тепловой насос и многокорпусное выпаривание [1–3]. Принцип теплового насоса широко используется и при организации процессов ректификации [4]. Ранее нами [5] предложены энергосберегающие схемы ректификации бинарных смесей, а также выполнены расчеты энергосбережения и приведенных затрат для этих случаев [6, 7]. Ожидаемого двукратного снижения расхода греющего пара в кипятильнике первой

колонны (при ректификации в двухколонном агрегате) за счет использования паров из первой колонны для кипятильника второй получено не было [7].

С целью выяснения причин такого результата проведено сравнение затрат теплоты при ректификации бинарных смесей в одной колонне, в двух колоннах при одинаковых давлениях и в двух колоннах с разными давлениями с возможностью использования пара в качестве греющего в кипятильнике второй колонны.

Экспериментальная часть

При сравнении затрат теплоты на разделение по различным схемам оценивалось и внутреннее энергосбережение в ректификационных колоннах, зависящее в значительной степени от флегмового числа. Под внутренним энергосбережением авторы [8–10] понимают степень использования парового потока из кипятильника в процессах тепломассообмена на

всех тарелках колонны. При этом величина парового потока по колонне определяется заданными требованиями к чистоте получаемых продуктов разделения.

В укрепляющей части ректификационной колонны внутреннее энергосбережение характеризуется отношением потоков жидкости L и пара D . При одинаковом отношении $\frac{L}{D}$ по высоте колонны оно равно $\frac{R}{(R+1)}$, где R – флегмовое число.

В отгонной части за счет ввода питания в колонну жидкостной поток всегда больше парового. Это позволяет паровому потоку максимально полно конденсироваться на тарелках за счет жидкостного потока с вышележащих тарелок. Энергосбережение здесь максимально и принято равным 1.

С учётом разного числа тарелок в укрепляющей и отгонной частях колонны среднее (по колонне) внутреннее энергосбережение можно рассчитать по формуле (при подаче в колонну исходной смеси при температуре кипения):

$$\varepsilon_n = \frac{R}{R+1} \frac{n_y}{n_y + n_0} + \frac{n_0}{n_y + n_0} \quad (1)$$

При подаче в колонну на разделение парожидкостной смеси (Ψ – доля пара) требуется меньший паровой поток в отгонной части колонны. Отношение парового потока в нижней части колонны D_H к полному D при подаче исходной смеси в парожидкостном состоянии зависит от доли пара Ψ в подаваемой в колонну жидкости:

$$\frac{D_H}{D} = \frac{D - \Psi L_1}{D} = 1 - \frac{\Psi L_1}{(R+1)D} = 1 - \frac{\Psi(x_2 - x_0)}{(R+1)(x_1 - x_0)} \quad (2)$$

Правое из выражений (2) применимо только для бинарных смесей.

Отсюда может быть найдено условие равного внутреннего энергосбережения (эффективности использования пара) в укрепляющей и отгонной колоннах:

$$\frac{R}{R+1} = 1 - \frac{\Psi(x_2 - x_0)}{(R+1)(x_1 - x_0)} \quad (3)$$

Преобразование (3) приводит к паросодержанию в исходной бинарной смеси, при котором на каждой тарелке всей колонны конденсируется один и тот же паровой поток:

$$\Psi = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \quad (4)$$

Заметим, что при таком паросодержании исходной смеси энергетическая эффективность процесса не является максимальной, так как в отгонной колонне «работает» не весь паровой поток, необходимый для ректификации.

Таким образом, среднее внутреннее энергосбережение ε_n ректификационной колонны при подаче исходной смеси с долей пара Ψ зависит от числа теоретических ступеней в укрепляющей (n_y) и отгонной (n_0) частях колонны и может быть рассчитано:

$$\varepsilon_n = \frac{R}{R+1} \frac{n_y}{n_y + n_0} + \left[1 - \frac{\Psi L_1}{(R+1)D} \right] \frac{n_0}{n_y + n_0} \quad (5)$$

Формула (5) справедлива и для многокомпонентных смесей. Заметим, что в случае подачи в колонну «холодной» исходной смеси ($t_x < t_f$) величина $\Psi < 0$.

Для бинарных смесей второе слагаемое в правой части формулы (5) с учетом материального баланса колонны может быть записано в виде:

$$\varepsilon_n = \frac{R}{R+1} \frac{n_y}{n_y + n_0} + \left[1 - \frac{\Psi}{(R+1)} \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0} \right] \frac{n_0}{n_y + n_0} \quad (6)$$

С помощью формул (5) и (6) может быть оценено внутреннее энергосбережение ε_n (эффективность использования парового потока в ректификационной колонне) при заданной степени разделения смеси (x_1 , x_2 и x_0) и состояния исходной смеси на входе в колонну. Естественно предположить, что при увеличении внутреннего энергосбережения ε_n затраты тепловой энергии на процесс разделения уменьшаются.

Для системы из двух колонн внутреннее энергосбережение (коэффициент использования паровых потоков в обеих колоннах) может быть рассчитан с учетом долей паровых потоков в каждой колонне:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n1} \frac{D_1}{D_1 + D_2} + \varepsilon_{n2} \frac{D_2}{D_1 + D_2} \quad (7)$$

Расчеты были выполнены с помощью программного обеспечения Aspen Plus, а внутреннее энергосбережение в колоннах рассчитано по формулам (1), (6) и (7).

Результаты и их обсуждение

При разделении $L_f = 0.01$ кмоль/с бинарной смеси бензол–толуол состава $x_f = 0.5$ кмоль НКК/кмоль смеси в одно-колонной ректификационной установке (рис. 1) с получением дистиллята состава $x_2 = 0.98$ кмоль НКК/кмоль смеси и кубового продукта состава $x_0 = 0.02$ кмоль НКК/кмоль смеси получены результаты, представленные в табл. 1.

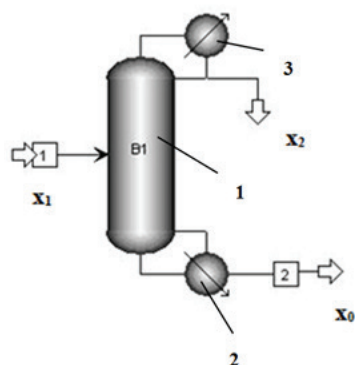


Рис. 1. Схема одноколонной ректификационной установки.

1 – колонна, 2 – кипятильник, 3 – конденсатор.

С целью выбора оптимальной схемы двухколонной установки с разными давлениями в колоннах проведено сравнение двух вариантов разделения в двухколонных ректификационных установках при одинаковых давлениях (рис. 2).

Поток $L_1 = 0.01$ кмоль/с и состав исходной смеси ($x_1 = 0.5$ кмоль/с), а также конечные составы дистиллята $x_2 = 0.98$ и кубового остатка $x_0 = 0.02$ кмоль/смеси для обеих схем одинаковые.

В схеме «а» кубовый остаток с промежуточной концентрацией $x_0' = 0.20$ кмоль НКК/кмоль смеси подлежит разделению во второй колонне с получением требуемых конечных продуктов. В схеме «б» дистиллят состава $x_2' = 0.85$ кмоль НКК/кмоль смеси разделяется во второй колонне до требуемых составов конечных продуктов.

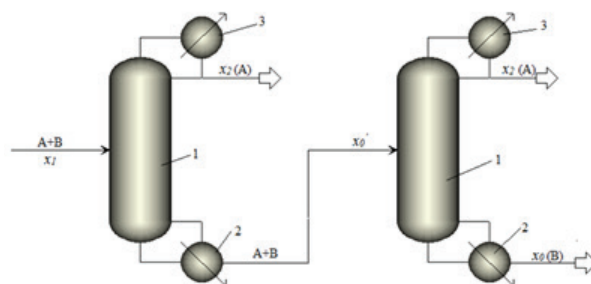
Расчет числа теоретических тарелок и затраты теплоты в кипятильниках выполнен с помощью программного обеспечения Aspen Plus. Внутреннее энергосбережение для каждой колонны рассчитывалось по формуле (1), а среднее внутреннее энергосбережение – по формуле (7). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что меньшие суммарные затраты характерны для схемы «а». Ректификация в обеих колоннах по схеме «а» проводится при больших флегмовых числах, что создает условия для большего внутреннего энергосбережения (особенно во второй колонне). Практически равные средние внутренние энергосбережения обусловлены разной степенью приближения проведенных расчетов к оптимальным.

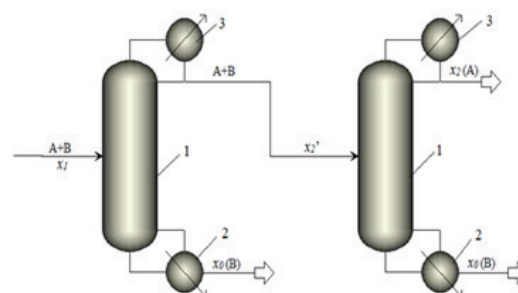
Для оценки внешнего энергосбережения при разделении бинарной смеси в двух колоннах с разными давлениями была выбрана схема «а» как менее затратная. Схема такой энергосберегающей установки представлена на рис. 3. Давление во второй колонне принято атмосферным, а оптимальное давление в первой в соответствии с проведенными ранее расчетами [6, 7] – равным 3 атм.

Таблица 1. Результаты расчета одноколонной установки при разделении смеси бензол–толуол.

Флегмовое число, R	1.6023
Количество теоретических тарелок в укрепляющей части, n_y	9
Количество теоретических тарелок в отгонной части, n_o	9
Затраты теплоты в кипятильнике Q_k , кВт	435
Внутреннее энергосбережение, $\mathcal{E}_u$	0.812



а



б

Рис. 2. Схемы разделения бинарной смеси бензол–толуол:

а – двухколонная ректификационная установка с промежуточной концентрацией кубового остатка x_0' ; б – двухколонная ректификационная установка с промежуточной концентрацией дистиллята x_2' .
1 – колонна, 2 – кипятильник, 3 – конденсатор.

Таблица 2. Основные показатели работы двухколонных установок при атмосферном давлении.

Показатель	Схема «а» $x_0' = 0.20$ кмоль НКК/кмоль смеси		Схема «б» $x_2' = 0.85$ кмоль НКК/кмоль смеси	
	1 колонна	2 колонна	1 колонна	2 колонна
Флегмовое число, R	1.603	4.85	0.84	0.84
Количество тарелок в укрепляющей части, n_y	8	9	4	5
Количество тарелок в отгонной части, n_o	5	6	9	10
Внутреннее энергосбережение, $\mathcal{E}_H$	0.763	0.897	0.832	0.818
Среднее внутреннее энергосбережение, $\mathcal{E}_H$	0.818		0.826	
Затраты теплоты, кВт	314	212	325	268
Суммарное количество тепла в кубе, Q_{Σ} (кВт)	526		593	

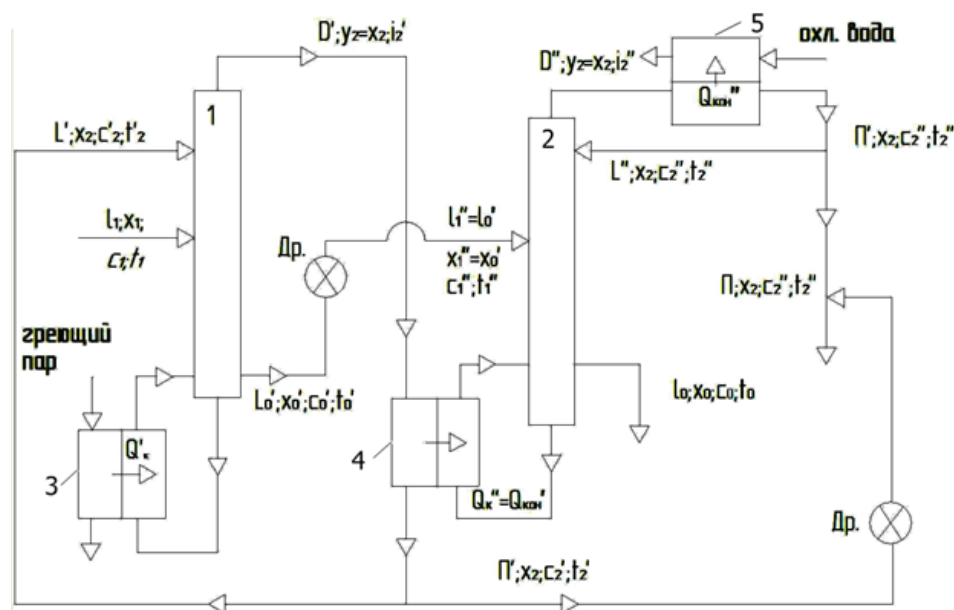


Рис. 3. Схема двухколонной ректификационной установки с разными рабочими давлениями в них.

1, 2 – колонны, 3 – кипятильник, 4 – конденсатор-кипятильник, 5 – конденсатор, Др. – дроссельный вентиль.

Для удобства сравнения затрат теплоты с другими вариантами ректификации здесь, как и ранее, разделяется поток исходной смеси $L_1 = 0.01$ кмоль/с состава $x_1 = 0.5$ кмоль НКК/кмоль смеси с получением дистиллята состава $x_2 = 0.98$ кмоль НКК/кмоль смеси и кубового продукта $x_0 = 0.02$ кмоль НКК/кмоль смеси. Концентрация $x_0' = 0.3155$ кмоль НКК/кмоль смеси соответствует

$$\mathcal{E}_{H_2} = \frac{3.29}{3.29+1} \cdot \frac{9}{9+10} + \left[1 - \frac{0.265}{3.29+1} \cdot \frac{0.98-0.02}{0.316-0.02} \right] \frac{10}{9+10} = 0.363 + (1-0.2003) \frac{10}{19} = 0.783$$

Результаты расчета этого энергосберегающего варианта двухколонной ректификации в сравнении с результатами в одной колонне представлены в табл. 3.

Выводы

Показано, что общие затраты теплоты на разделение в случае двухколонной ректификации, равные 329 кВт (теплотребление второй колонны – 352 кВт обеспечивается паром из первой колонны), существенно меньше затрат теплоты в одной колонне 435 кВт.

равенству теплоотвода $Q_{кон}'$ в конденсаторе первой колонны необходимому теплоподводу $Q_{кн}'$ в кипятильнике второй [7]. При указанных концентрациях и давлениях в колоннах доля пара Ψ в поступающей после дросселирования во вторую колонну парожидкостной смеси составляет 0.265. Расчет внутреннего энергосбережения в этом случае для второй колонны выполнен по формуле (6):

Однако, это снижение затрат теплоты (в 1.32 раза), а, следовательно, и расхода первичного пара значительно меньше двукратного, получаемого в двухкорпусной выпарной установке при допущении постоянства скрытой теплоты парообразования в интервале разных давлений. Это объясняется следующим. В отсутствие какого-либо внутреннего энергосбережения в корпусах выпарной установки применение внешнего энергосбережения дает кратное числу корпусов уменьшение расхода первичного

Таблица 3. Сравнение основных характеристик процессов ректификации в одной колонне и в двух колоннах с внешним энергосбережением в рекуператоре 4.

Показатель	Одна колонна	Двухколонная установка	
		1 колонна	2 колонна
Флегмовое число, R	1.602	1.98	3.29
Количество тарелок в укрепляющей части, n_y	9	10	9
Количество тарелок в отгонной части, n_o	9	4	10
Количество тепла в кубе, Q_k , кВт	435	329	352
Внутреннее энергосбережение, $\mathcal{E}_n$	0.812	0.760	0.783
Среднее внутреннее энергосбережение, $\mathcal{E}_n$	0.812	0.760	

пара. Использование внешнего энергосбережения при ректификации ухудшает внутреннее энергосбережение в первой колонне (оно оценивается величиной 0.76 по сравнению с 0.812 при ректификации в одной колонне). Пониженное внутреннее энергосбережение во второй колонне (0.783) за счет подачи в колонну парожидкостной смеси, тем не менее, не влияет на общее энергосбережение, так как обогрев второй колонны полностью обеспечивается паровым потоком из первой.

Таким образом, приведенный выше анализ показал, что использование внешнего энергосбережения в приведенном варианте ректификации сопровождается изменением внутреннего, от которого напрямую зависят затраты теплоты в кипятильнике ректификационной колонны.

Условные обозначения

D – поток пара, кмоль/с; E – критерий разделения; L – поток жидкости, кмоль/с; n – номер тарелки; Q – тепловой поток, кВт; R – флегмовое число; r – теплота парообразования, кДж/кмоль; t – температура, °C; x – концентрация низкокипящего компонента в жидкости, кмоль/кмоль смеси; y – концентрация низкокипящего компонента в паре, кмоль/кмоль смеси; P – поток дистиллята, кмоль/с;

Индексы: 0 – кубовый продукт, 1 – исходная смесь, 2 – верхний продукт, p – равновесный продукт, y – укрепляющая колонна, o – отгонная колонна.

Список литературы:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс: в 2-х кн. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Теренвиф, 2015. Кн. 1. 912 с. Кн. 2. 872 с.
2. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.
3. Захаров М.К., Носов Г.А., Коваль А.В. // Вестник МИТХТ. 2006. № 1. С. 53–59.

4. Захаров М.К. // Наука и технология углеводородов. 2006. № 1. С. 65–67.

5. Айнштейн В.Г., Захаров М.К. // Хим. промышленность. 2001. № 6. С. 39–47.

6. Захаров М.К., Моисеева Е.Д. // Ученые записки МИТХТ. 2003. Вып. 7. С. 69–73.

7. Захаров М.К., Моисеева Е.Д. // Хим. промышленность. 2003. № 9. С. 35–42.

8. Захаров М.К. // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 4. С. 177–182.

9. Захаров М.К. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 2. С. 94–98.

10. Захаров М.К. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 29–33.

References:

1. Ainshtejn V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A., Zakharenko V.V., Zinovkina T.V., Taran A.L., Kostanyan A.E. Processy i apparaty khimicheskoy tekhnologii. Obshchij kurs: v 2-kh kn. (The processes and apparatuses of chemical technology. Common course: in 2 books / Ed. by V.G. Ainshtejna. M.: Terenvif, 2015. Book 1. 912 p. Book 2. 872 p.
2. Gel'perin N.I. Osnovnye processy i apparaty khimicheskoy tekhnologii (Basic processes and devices of chemical technology). M.: Khimiya, 1981. 812 p.
3. Zakharov M.K., Nosov G.A., Koval' A.V. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2006. № 1. P. 53–59.
4. Zakharov M.K. // Nauka i tekhnologiya uglevodorodov. 2006. № 1. P. 65–67.
5. Ainshtejn V.G., Zakharov M.K. // Khim. promyshlennost'. 2001. № 6. P. 39–47.
6. Zakharov M.K., Moiseeva E.D. // Uchenye zapisi MITHT. 2003. Ed. 7. P. 69–73.
7. Zakharov M.K., Moiseeva E.D. // Khim. promyshlennost'. 2003. № 9. P. 35–42.
8. Zakharov M.K. // Khim. tekhnologiya. 2008. Vol. 9. № 4. P. 177–182.
9. Zakharov M.K. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2014. Vol. 9. № 2. P. 94–98.
10. Zakharov M.K. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2015. Vol. 10. № 1. P. 29–33.

ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЯМБДА-ЦИГАЛОТРИНА В МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ИНСЕКТИЦИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Л.А. Носикова¹, доцент, А.Н. Кочетов^{2,*}, химик-аналитик

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов,
наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова,
Москва, 119571 Россия

²Испытательная аналитическая лаборатория ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии»,
Балашиха, 143900 Россия

* Автор для переписки, e-mail: kochchem@mail.ru

Рассмотрены методы определения в модельных инсектицидных микрокапсулированных средствах титульного соединения, а так же возможность проведения анализа в смесях с другими инкапсулированными средствами на основе пиретроидных (циперметрин, дельтаметрин, тетраметрин, перметрин, фенотрин, трансфлутрин) и фосфорсодержащей (хлорпирифос) инсектицидных субстанций. Адаптированы условия проведения непосредственно аналитического определения и стадии пробоподготовки, с ранее приведенными методами. Реализовано установление содержания лямбдацигалотрина совместно с циперметрином в микрокапсулированных композициях спектрофотометрическим методом, учитывающим поглощение микропримесей технических субстанций и строительных блоков микрокапсул (фосфолипидов). Методом ОФ ВЭЖХ показана возможность раздельного определения лямбдацигалотрина и ряда пиретроидов (за исключением циперметрина), а так же хлорпирифоса, в гипотетических композициях при совместном инкапсулировании с целью получения высокоактивных инсектицидных препаратов, позволяющих преодолевать резистентность насекомым к ряду малоактивных веществ.

Ключевые слова: лямбда-цигалотрин, инсектициды, микрокапсулы, спектрофотометрия, дельтаметрин, циперметрин, перметрин, хлорпирифос, определение, ОФ ВЭЖХ, «pest control».

DETERMINATION OF LAMBDA-CYHALOTHRINE IN MICRO-INCAPSULATED INSECTICIDAL COMPOSITIONS

L.A. Nosikova¹, A.N. Kochetov^{2,*}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²«METTEM-Technology», Balashikha, 143900 Russia

* Corresponding author e-mail: vorfolomeeva.e.v@yandex.ru

The determination of the title compound in the model microencapsulated insecticidal tools is considered, as well as the ability to conduct analysis in mixtures with other encapsulated means on the basis of a pyrethroid (cypermethrin, deltamethrin, tetramethrin, permethrin, phenothrin, transfluthrin) and phosphorus-containing derived insecticidal substances (chlorpyrifos). The conditions of direct analytical determination and the stage of sample preparation with the previously described methods are adapted. The content of lambda-cyhalothrin together with cypermethrin in microencapsulated compositions is determined by spectrophotometric method taking into account the absorption of trace contaminants – technical substances and building blocks of microcapsules (phospholipids). RP HPLC method shows the possibility of separate determination of lambda-cyhalothrin and several pyrethroids (except for cypermethrin), and chlorpyrifos, in the hypothetical compositions in a joint encapsulating order to obtain a highly active insecticide that enable overcoming the resistance of insects to a number of inactive substances.

Keywords: lambda-cyhalothrin, insecticid, microcapsules, deltamethrin, cypermethrin, permethrin, chlorpyrifos, determination, UV, RP HPLC, «pest control».

Микрокапсулированная форма [1] включения пестицидов в состав композиций является одной из самых успешных с точки зрения удобства использования, стабильности и безопасности, что находит применение для целей медицинской дезинсекции [2–4].

Ассортимент инкапсулированных инсектицидных субстанций, использующихся для осуществления мероприятий в рамках «pest control», постоянно расширяется, включая пиретроидные [5–8], фосфорорганические [5, 9, 10] производные и карбаматы [4]. Микрокапсулированные инсектицидные субстанции зачастую превосходят другие препаративные формы по таким показателям как остаточное действие, слабый запах (подавление репеллентных свойств), низкая токсичность для теплокровных и человека. Лишь высокая стоимость и технологические особенности процесса получения таких форм являются сдерживающими факторами к более широкому их внедрению в производство большинством производителей средств для «pest control».

Поскольку при непрерывном использовании инсектицидных субстанций со временем формируются резистентные (устойчивые) популяции насекомых к определенным действующим веществам (активным ингредиентам) инсектицидных средств, необходимо рассматривать возможность комбинирования нескольких веществ различных классов или использования заведомо более активных производных. Например, было рекомендовано использовать смесь микрокапсулированных форм (1:1) на основе хлорпирифоса (фосфорсодержащий инсектицид) и циперметрина (пиретроидный инсектицид), поскольку композиция с таким соотношением демонстрирует синергетический эффект при тестировании на рыжих тараканах [11]. В дру-

гих случаях производители средств предлагают более активные инкапсулированные субстанции, например, на основе таких мощных инсектицидов пиретроидного ряда как дельтаметрин [6] и лямбда-цигалотрин [7]. Однако получение микрокапсулированного препарата с высокоактивной пиретроидной субстанцией в качестве действующего вещества в концентрациях, превышающих 5%, представляет серьезную проблему в случае конструирования оболочки микрокапсул из наиболее экологичных и безопасных материалов природного происхождения на основе фосфолипидов (липосом). Недавно был предложен способ получения композиций, который позволяет включать в состав одновременно циперметрин и лямбда-цигалотрин с существенным преобладанием последнего [12], что привело к необходимости контроля содержания исходных субстанций в тестовых микрокапсулированных композициях. При этом роль уступающего по биологической активности циперметрина сводится к стабилизации инкапсулирования более активного пиретроидного инсектицида лямбда-цигалотрина.

Результаты и их обсуждение

Ранее был предложен спектрофотометрический метод определения микрокапсулированного в липосомы циперметрина с содержанием действующего вещества 10% [13]. Используя этот подход в качестве базисного, мы попытались адаптировать данный удобный и экспрессный метод, не требующий сложного хроматографического оборудования, для совместного определения инкапсулированных циперметрина и лямбда-цигалотрина. Спектры поглощения циперметрина и лямбда-цигалотрина (растворы приготовлены из ГСО) представлены на рис. 1 (•, б/м).

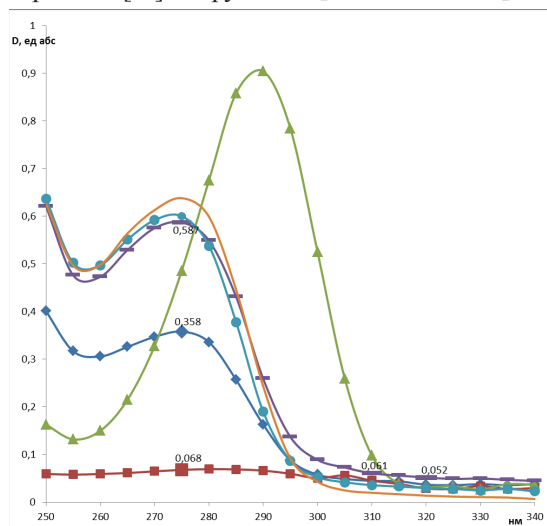


Рис. 1. Оптические спектры в УФ-области (250–340 нм) растворов:

- ◆ – элюат (5 мл) основного компонента после ТСХ-разделения (R_f 0.6–0.8) технического лямбда-цигалотрина;
- – элюат (5 мл) микропримесей после ТСХ-разделения (R_f 0.1–0.5) технического лямбда-цигалотрина;
- – 0.127 мг/мл раствор циперметрина в изопропанол, приготовленный из ГСО;
- – 0.13% раствор по препарату (0.013% по сумме пиретроидов) модельной микрокапсулированной композиции смеси лямбда-цигалотрин – циперметрин (8:2) в изопропанол;
- ▲ – 0.057 мг/мл раствор хлорпирифоса в изопропанол, приготовленный из ГСО;
- б/м – 0.159 мг/мл раствор лямбда-цигалотрина в изопропанол, приготовленный из ГСО.

Для установления влияния примесей на спектрофотометрическое определение субстанции/препарата, лямбда-цигалотрин был подвергнут исследованию с использованием предварительного разделения на пластинах «Sorbfil». Проверенные нами системы элюентов для планарной хроматографии (табл. 1) позволяют рекомендовать для разделения примесей и основного компонента систему гексан–хлороформ (4 : 1). При этом спектрофотометрирование спиртовых элюатов пятен с пластин основного компонента (R_f 0.6–0.8) и

примесных фаз (R_f 0.1–0.5 суммарно), проведенное по общей схеме [14], демонстрирует (рис. 1) спектр, близкий к циперметрину, и согласуется с ранее полученными спектральными данными [13, 15, 16]. Другие элюирующие системы, предложенные для анализа фосфорсодержащих инсектицидов [17, с. 55] и циперметрина [17, с. 61] на пластинах «Силуфол», не обеспечивают разделение технического препарата лямбда-цигалотрин на компоненты при использовании пластин «Sorbfil».

Таблица 1. Элюирующие системы и значения R_f для ТСХ лямбда-цигалотрина и циперметрина

Соединение	Система	R_f
Лямбда-цигалотрин*	$\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ (2:1)	1.0
	$\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ (1:1)	1.0
	CCl_4	1.0
	Гексан	0
	Гексан – ацетон (4:1)	1.0 0.95
	Гексан – CHCl_3 (4:1)	0.6–0.8 (осн. комп.) 0.4–0.5 (прим. фаза) 0.3–0.4 (прим. фаза) 0.1–0.2 (прим. фаза)
Циперметрин**	$\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ (1:1)	0.5 [14]
	Гексан – ацетон (4:1)	0.44 [17, с. 61]
Дельтаметрин**	Гексан – ацетон (4:1)	0.44 [17, с. 61]
	$\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ (1:1)	0.76

* для пластин «Sorbfil»

** для пластин «Силуфол»

Необходимо заметить, что данные, полученные методом ОФ ВЭЖХ – отношение содержания микропримесей в стандартном растворе (из ГСО) лямбда-цигалотрина (пики № 1–3, рис. 2а) к содержанию основного компонента (пик № 5) составляет 18:82, что практически совпадает с результатами раздельного спектрофотометрического определения технической субстанции индийского производства, с заявленным содержанием основного компонента не менее 98%: исходя из спектральных данных при 275 нм соотношение примесь/основной компонент составляет 16:84 (0.068:0.358, см. рис. 1). Используя концентрационные характеристики и значение молярного поглощения при 275 нм, содержание лямбда-цигалотрина в технической субстанции (X, %) рассчитывали по формуле (1):

$$X = \frac{D^{275} \cdot M_{\text{м}} \cdot 0.050 \cdot 0.005 \cdot 100\%}{m \cdot 0.0006 \cdot \varepsilon^{275}} \quad (1)$$

где:

D^{275} – оптическая плотность анализируемого экстракта основной фракции (R_f 0.6–0.8) при 275 нм;
 $M_{\text{м}}$ – молекулярная масса лямбда-цигалотрина (499.9 г/моль);

0.050 – объем (хлороформа), в котором растворена навеска средства, л;

m – масса навески пробы средства, г;

ε^{275} – значение молярного коэффициента поглощения (2000 л/(моль·см) для лямбда-цигалотрина (при 275 нм) [14]);

0.005 – объем раствора (этанола), которым пятно элюируется с пластины, л;

0.0006 – объем базового раствора (хлороформа), который наносится на пластину, л.

В условиях анализа ($D^{275} = 0.378$; $m = 0.0377$ г; рис. 1(♦)) установленное содержание лямбда-цигалотрина в техническом препарате близко к определенному с помощью ОФ ВЭЖХ (табл. 2).

Исходя из литературных данных относительно спектральных характеристик гомологов пиретроидного ряда: лямбда-цигалотрина ($\lambda_{\text{max}} = 275$ нм, $\varepsilon^{275} = 2000$ л/(моль·см) [14]) и циперметрина ($\lambda_{\text{max}} = 277$ нм, $\varepsilon^{277} = 1960$ л/(моль·см) [14, 16] и $\lambda_{\text{max}} = 280$ нм, $\varepsilon^{280} = 1790$ л/(моль·см) [15]) в спирте, а также собственных измерений (рис. 1), очевидна близость их спектральных параметров. Тогда общую методику анализа модельной микрокапсулированной композиции можно скорректировать, исходя из аддитивных вкладов коэффициентов молярного поглощения лямбда-цига-

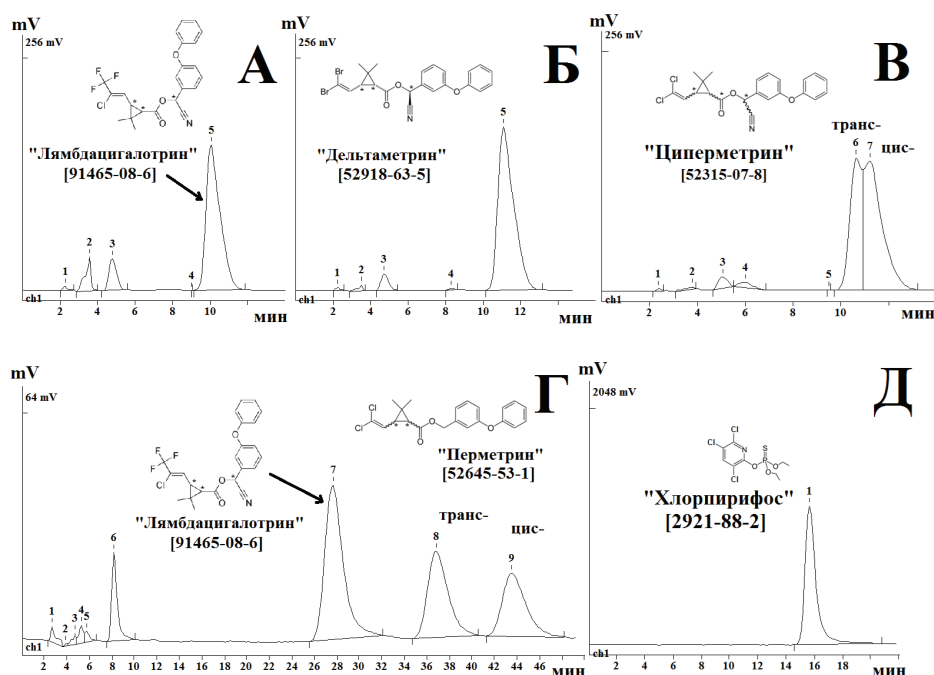


Рис. 2. Хроматограммы модельных растворов пиретроидных инсектицидов: 0.99 мг/мл «Лямбда-цигалотрин», приготовленный из ГСО (А); 0.99 мг/мл «Дельтаметрин» (из ГСО) (Б); 0.96 мг/мл «Циперметрин» (из ГСО) (В). Система $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ (80 : 20 : 1), 0.5 мл/мин, $\lambda = 280$ нм. Смесь синтетических пиретроидов «Лямбда-цигалотрин» – 0.49 мг/мл и «Перметрин» – 0.48 мг/мл (из ГСО) (Г); 0.99 мг/мл «Хлорпирифос» (из ГСО) (Д). Система $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ (70 : 30 : 0.5), 0.5 мл/мин, $\lambda = 280$ нм.

Таблица 2. Результаты определения содержания лямбда-цигалотрина в техническом препарате и в модельной инсектицидной композиции в присутствии циперметрина

Инсектицидная композиция	Введено	Найдено	Метод
Лямбда-цигалотрин техническая субстанция (Индия)	Минимум 98	99.2±0.4% 98.9±2.0%	ОФ ВЭЖХ ТСХ+СФ
Модельное микрокапсулированное средство: лямбда-цигалотрин – циперметрин (8:2)	10.0±0.2%	9.5±0.2%	СФ

лотрина и циперметрина, с соотношением компонентов, равным 8:2, при 275 нм:

$$\varepsilon^{\Sigma 275} = (0.8 \cdot \varepsilon^{\text{лямбда}}) + (0.2 \cdot \varepsilon^{\text{ципер}}) \quad (2)$$

где

$\varepsilon^{\text{лямбда}}$ – значение молярного коэффициента поглощения (2000 л/(моль·см) для лямбда-цигалотрина (275 нм) [14]);

$\varepsilon^{\text{ципер}}$ – значение молярного коэффициента поглощения циперметрина (275 нм), вычисленное как среднее арифметическое для серии трех растворов, приготовленных из ГСО (1920 л/(моль·см)).

Поскольку при разбавлении спиртами липосомальные формы инсектицидных препаратов разрушаются [17, с. 70], то в процессе анализа необходимо учесть, помимо поглощения микропримесей пире-

троидного инсектицида, дополнительно поглощение суммарных яичных липидов в выбранной области. Ранее это успешно было решено при анализе циперметрина введением корректирующей поправки, учитывающей суммарное содержание примесных форм (измерение оптической плотности при 310 и 320 нм) [13]. Подобная компенсационная поправка также вводилась и при анализе других дезинфекционных композиций [18]. С учетом вышеизложенного, общая методика анализа для модельной микрокапсулированной композиции примет вид, представленный в Экспериментальной части. Расчет суммарного содержания пиретроидных инсектицидов осуществляют по формуле (3):

$$X = \frac{[D^{275} - (D^{310} + 3 \cdot (D^{310} - D^{320}))] \cdot M_{\text{л.м.}} \cdot 0.015 \cdot 0.010 \cdot 100\%}{m \cdot 0.002 \cdot \varepsilon^{\Sigma 275}} \quad (3)$$

где

D^{275} , D^{310} и D^{320} – оптическая плотность анализируемого раствора микрокапсулированного средства при 275, 310 и 320 нм;

$M.m.$ – средняя молекулярная масса композиции пиретроидов (расчет аналогично формуле (2)) лямбда-цигалотрина и циперметрина (482 г/моль);

0.015 – объем (изопропанола), в котором растворена навеска средства, л;

m – масса навески пробы средства, г;

ε^{275} – значение молярного коэффициента поглощения согласно формуле (2) для смеси циперметрина и лямбда-цигалотрина (1920 л/(моль·см));

0.010 – объем пикнометра, в который переносится аликвота для разбавления, л;

0.002 – объем аликвоты исходного раствора для разбавления, л.

В условиях анализа ($D^{275} = 0.587$, $D^{310} = 0.061$, $D^{320} = 0.052$; $m = 0.09905$ г; рис. 1(—)) найденное содержание суммы пиретроидов в техническом препарате составляет 9.5% (табл. 2).

Альтернативно была рассмотрена возможность проведения анализа содержания лямбда-цигалотрина методом ОФ ВЭЖХ в микрокапсулированных препаратах на основе фосфолипидов при сохранении

пробоподготовки, приведенной выше для спектрофотометрического метода. Наличие фосфолипидов не мешает идентификации инсектицидных субстанций, однако варьирование полярности подвижной фазы не позволяет провести раздельное детектирование лямбда-цигалотрина и циперметрина ввиду близких времен удерживания (рис. 2а,в; 3). Вместе с тем, в более полярной элюирующей системе при изократическом режиме возможно провести раздельное определение лямбда-цигалотрина, хлорпирифоса, дельтаметрина, перметрина и других пиретроидных инсектицидов: тетраметрина, *транс*-флутрина и фенотрина (рис. 2г,д; 3), которые используются или возможно будут использованы совместно для усиления действия микрокапсулированных композиций. Следует отметить, что близкие времена удерживания (26–31 мин, см. рис. 3) циперметрина, лямбда-цигалотрина и дельтаметрина дополняются сложностью включения двух последних индивидуальных субстанций в состав липосом в высоких (выше 3%) концентрациях. Однако в присутствии циперметрина удастся стабилизировать значительно большее (чем 3-5%) количество высокоактивных инкапсулированных в фосфолипидные микрокапсулы дельтаметрина и лямбда-цигалотрина [12].

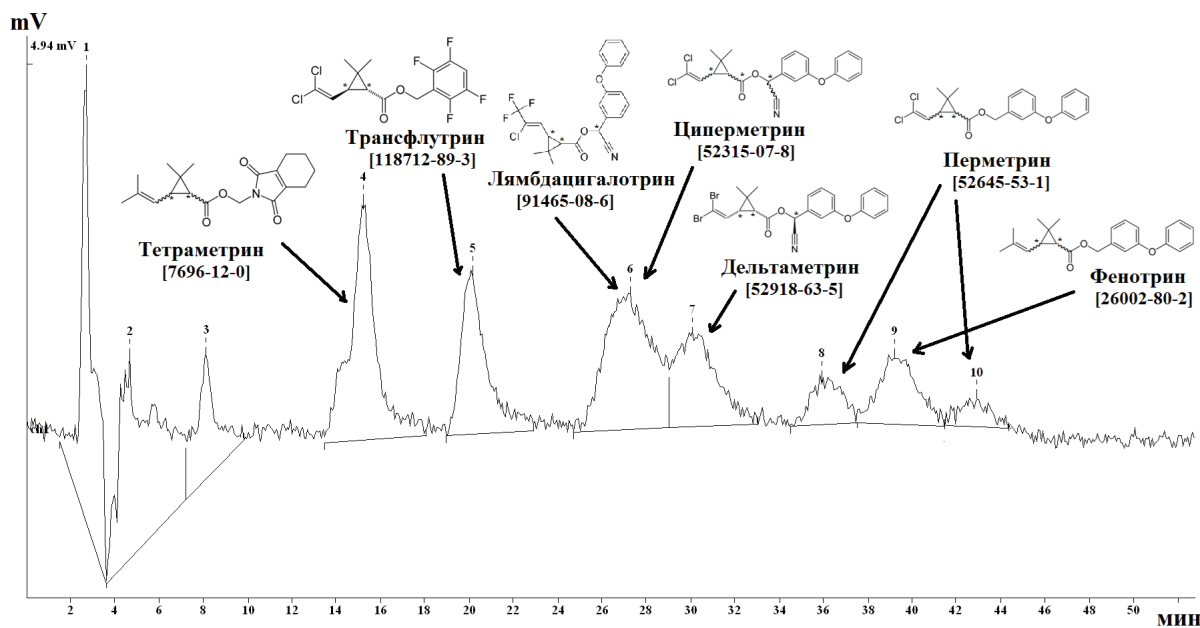


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси инсектицидных соединений пиретроидного ряда:
«Тетраметрин» – 50.0 мкг/мл; «Трансфлутрин» – 49.0 мкг/мл; «Лямбда-цигалотрин» – 9.93 мкг/мл;
«Циперметрин» – 9.60 мкг/мл; «Дельтаметрин» – 9.95 мкг/мл;
«Перметрин» – 9.50 мкг/мл и «Фенотрин» – 10.0 мкг/мл.
Система $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ (70 : 30 : 0.5), 0.5 мл/мин, $\lambda = 280$ нм.

По-видимому, метод анализа дельтаметрина в составе микрокапсулированной композиции с одновременным присутствием циперметрина как солюбилизатора, ввиду близких спектральных характеристик (для

дельтаметрина $\lambda_{\text{max}} = 275$ нм, $\varepsilon^{275} = 3040$ л/(моль·см) [16]), с лямбда-цигалотрином также возможно осуществлять спектрофотометрически (суммарно) с использованием формулы (3), учитывая коэффици-

ент молярного поглощения для суммарной композиции (см. формулу (2)) или отдельно, реализуя ОФ ВЭЖХ-методику в изократическом режиме с использованием более полярной элюирующей системы $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O} - \text{AcOH}$ (70 : 30 : 0.5) при 280 нм.

В случае совместного использования композиций на основе хлорпирифоса и пиретроидного инсектицида (циперметрина, дельтаметрина, лямбда-цигалотрина) использовать спектрофотометрический метод не представляется возможным вследствие высоких спектральных характеристик хлорпирифоса ($\lambda_{\text{max}} = 290$ нм, $\varepsilon^{290} = 5600$ л/(моль·см) [16]) в области детекции пиретроидов (рис. 1(▲)), однако использование системы $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O} - \text{AcOH}$ (70 : 30 : 0.5) при 280 нм позволяет определять компоненты таких возможных микрокапсулированных композиций методом ОФ ВЭЖХ.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие аналитические стандарты: «Перметрин» 99.5% (ГСО 7715-99, НПК «Блок-1», Россия), «Циперметрин» 96.4% (ГСО 7736-99, НПК «Блок-1», Россия), «Дельтаметрин» 98.1% (ГСО 7500-98, НПК «Блок-1», Россия), «Лямбда-цигалотрин» 97.5% (ГСО 7732-99, НПК «Блок-1», Россия), а также ряд других инсектицидных субстанций китайского и индийского производства с заявленным содержанием основного компонента не ниже 96%.

Изопропанол (х. ч., ГОСТ 18300-87), хлороформ (х. ч., ТУ 6-09-06-4263), гексан (х. ч., ТУ 6-09-3375-78), четыреххлористый углерод (х. ч., ГОСТ 20288-74), уксусная кислота (х. ч., ГОСТ 61-75), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72), ацетонитрил (для ВЭЖХ, «Panreac», Испания) и этанол (для ВЭЖХ, «J.T.BAIKER® BAKER ANALYZED™», Голландия) использовались без предварительной очистки. Для приготовления модельной микрокапсулированной приманки использовали яичные липиды, которые экстрагировались из яичного порошка (ГОСТ 2858-82) по методу, приведенному ниже.

Для планарной хроматографии использовали пластины «Sorbfil» на алюминиевой фольге (ТУ 26-11-17-89, марка ПТСХ-АФ-А-УФ) размером 10×15 см.

Спектрофотометрирование образцов осуществляли на спектрофотометре СФ-46 («ЛОМО», СССР) в области 250–340 нм в кварцевых кюветах с длиной поглощающего слоя 1 см, используя в качестве раствора сравнения этиловый (изопропиловый) спирт.

Проведение ВЭЖХ в сочетании с УФ-детектированием осуществляли на хроматографе «Waters 490» (Waters Ltd., Watford, UK), оснащенном насосом Altex модели 110A, инжектором «Rheodyne» с объемом петли 20 мкл, УФ-детектором модели 490 с переменной длиной волны. Использовали колонку из

нержавеющей стали (4.0×150 мм), заполненную Сепарон SGX C18 Супер (RP-S), зернение 5 мкм («Элсико», Россия). Подвижная фаза ацетонитрил – вода – уксусная кислота (70 : 30 : 0.5 и 80 : 20 : 1), скорость потока 0.5 мл/мин (предварительно дегазировали при помощи ультразвуковой установки). Детектирование осуществляли при 280 нм (температура комнатная). Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1,52i, Россия).

В процессе исследования подвергались проверке на содержание действующих веществ (суммарно) оригинальная микрокапсулированная композиция на основе яичных липидов, содержащая 8% титульного соединения и 2% циперметрина (солюбилизирующая добавка). Предварительно экстрагировали хлороформом (0.5 л) яичные липиды (суммарно) на магнитной мешалке при перемешивании (2 ч) из 150 г яичного порошка. Затем отфильтровывали на воронке с фильтрующим дном (пор 100) твердую фазу, собирая маточный раствор, после чего хлороформный экстракт упаривали на ротаторном испарителе под вакуумом при 35°C (выход ~30-32 г (ок. 20%)).

Приготовление модельного микрокапсулированного средства. На водяной бане в колбе при периодическом механическом перемешивании нагревали навески 8 г лямбда-цигалотрина и 2 г циперметрина в 17 см³ изопропилового спирта до полного растворения. Затем полученный раствор смеси инсектицидов приливали к 30 г яичных липидов и тщательно перемешивали до получения однородной массы. В стакан объемом 250 см³, содержащий 45 см³ дистиллированной воды, погружали шток цифровой мешалки с верхним монтажом AMTAST INC MH 2E (США) с микролопастной насадкой и при перемешивании (2000-2200 об/мин) небольшими порциями приливали консистентную массу липидов со смесью инсектицидов. Перемешивание продолжали в течение 0.5 ч, после чего полученную композицию хранили при комнатной температуре в колбе с притертой пробкой.

Определение лямбда-цигалотрина в техническом препарате. Стеклойной пипеткой отбирали 0.6 см³ базового раствора (37.7 мг технической субстанции в 50 см³ хлороформа) и наносили небольшими порциями (каждый раз подсушивая растворитель) на стартовую линию пластины «Sorbfil», расположенную в 2 см от края, в виде полоски длиной 4-5 см. После подсушивания на воздухе (0.1-0.2 ч) пластину помещали в хроматографическую камеру, предварительно заполненную подвижной фазой (см. табл. 1). После того, как фронт растворителя поднялся на ~12 см, разделение прекращали и пластину подсушивали на воздухе в течение 0.5 ч. Затем простым карандашом обводили наблюдаемые в ультрафиолетовом свете пятна по контуру, вырезали участок пластины с

отмеченным пятном, помещали его в центрифужную пробирку объемом 10 см³ и добавляли 5 мл этанола для пятен основного компонента (R_f 0.6–0.8) и примесных фаз (R_f 0.1–0.5 суммарно). Далее аккуратно смывали пятна основного компонента и примесной фазы с пластинки, вращая пробирку в штативе с помощью легких вращательных движений, осуществляемых вручную (избегая смывания частичек сорбента с пластины в раствор). Затем осторожно переливали спиртовой элюат в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и фотометрировали в диапазоне 250–340 нм с шагом в 5 нм (рис. 1(♦, ■)). Альтернативно, содержание лямбда-цигалотрина в техническом препарате определяли методом ОФ ВЭЖХ. Для этого хроматографировали разбавленный в 7 раз изопропанолом базовый раствор субстанции. Результаты определения представлены в табл. 2.

Общая методика анализа для модельной микрокапсулированной композиции. К навеске 70–100 мг микрокапсулированного модельного препарата (перед взвешиванием вручную интенсивно встряхивать образец для анализа или перемешивать с помощью мешалки 0.05 ч) в пробирке объемом 25 см³ с притертой пробкой добавляется 15 см³ изопропанола, закрывается пробкой и интенсивно встряхивается 0.05 ч, затем пипеткой отбирается 2 см³ и переносится в пикнометр объемом 10 см³, после чего объем раствора в пикнометре доводится изопропанолом до метки и осуществляется перемешивание с последующим спектрофотометрированием полученного раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при 275, 310 и 320 нм.

Пробоподготовка при определении смеси лямбда-цигалотрина и циперметрина в модельной микрокапсулированной композиции осуществляется аналогично пробоподготовке при анализе микрокапсулированных препаратов на основе циперметрина [13] и хлорпирифоса [19, с. 92].

Заключение

В работе рассмотрены методы определения в модельных инсектицидных микрокапсулированных средствах титульного соединения – лямбда-цигалотрина, а также возможность проведения анализа в смесях с другими инкапсулированными средствами на основе пиретроидных (циперметрин, дельтаметрин, тетраметрин, перметрин, фенотрин, трансфлутрин) и фосфорсодержащей (хлорпирифос) инсектицидных субстанций. Адаптированы условия проведения непосредственно аналитического определения и стадии пробоподготовки с ранее приведенными методами. Реализовано определение лямбда-цигалотрина совместно с циперметрином в микрокапсулированных композициях спектрофото-

метрическим методом, учитывающим поглощение микропримесей технических субстанций и строительных блоков микрокапсул (фосфолипидов). Методом ОФ ВЭЖХ показана возможность отдельного определения лямбда-цигалотрина и ряда пиретроидов (за исключением циперметрина), а также хлорпирифоса, в гипотетических композициях при совместном инкапсулировании с целью получения высокоактивных инсектицидных препаратов, позволяющих преодолевать резистентность насекомых к ряду малоактивных веществ.

Список литературы:

1. Елиневская Л.С. // Защита и карантин растений. 2005. № 8. С. 34–38.
2. Рославцева С.А. // Рэт-инфо. 1993. № 6. С. 2–5.
3. Баканова Е.Н. // Дезинфекционное дело. 2004. № 4. С. 57–63.
4. Костина М.Н. // Дезинфекционное дело. 2013. № 1. С. 35–37.
5. Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Войчишина Д.В. // Дезинфекционное дело. 2009. № 2. С. 58–59.
6. Костина М.Н., Мальцева М.М., Новикова Э.А., Лопатина Ю.В. // Pest Management. 2010. № 2. С. 45–49.
7. Еремина О.Ю., Лопатина Ю.В., Костина М.Н. // Pest Management. 2012. № 4. С. 33–39.
8. Леви М.И., Богданова Е.Н., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. 1993. № 2-3. С. 52–54.
9. Костина М.Н., Мальцева М.М., Новикова Э.А., Алешо Н.А. // Pest Management. 2010. № 3. С. 36–39.
10. Костина М.Н., Мальцева М.М., Алешо Н.А. // Дезинфекционное дело. 2011. № 4. С. 48–52.
11. Шестаков К.А., Расницын С.П. // Дезинфекционное дело. 2005. № 4. С. 51–52.
12. Шестаков К.А., Авруцкий М.М., Кочетов А.Н., Войчишина Д.В., Денисенко В.И. Инсектицидная композиция: пат. 2436300 Рос. Федерация. № 2010126516/13, заявл. 29.06.2010; опубл. 22.12.2011, Бюл. № 35. 7 с.
13. Шестаков К.А. Биологическое обоснование разработки и применения липосомальных форм инсектицидных средств для подавления численности насекомых, имеющих медико-санитарное значение : автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М., 2007. 24 с.
14. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. 1999. № 4. С. 22–24.
15. Крейнгольд С.У. // Дезинфекционное дело. 1999. № 1. С. 38–39.
16. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. 1998. № 1. С. 58–61.
17. Крейнгольд С.У. Практическое руководство по химическому анализу дезинфекционных препаратов. М.: ЦИОРИД Биор, 1998. 150 с.

18. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. // Тонкие хим. технологии (Вестник МИТХТ). 2015. Т. 10. № 3. С. 56–61.

19. Крейнгольд С.У. Практическое руководство по химическому анализу дезинфекционных препаратов. М.: Экспресспринт, 2002. 156 с.

Reference

1. Elinevskaya L.S. // Zashchita i karantin rastenij (Protection and quarantine of plants). 2005. № 8. P. 34–38.
2. Roslavceva S.A. // Reht-info. 1993. № 6. P. 2–5.
3. Bakanova E.N. // Dezinfekcionnoe delo. 2004. № 4. P. 57–63.
4. Kostina M.N. // Dezinfekcionnoe delo. 2013. № 1. P. 35–37.
5. Shestakov K.A., Kochetov A.N., Vojchishina D.V. // Dezinfekcionnoe delo. 2009. № 2. P. 58–59.
6. Kostina M.N., Mal'ceva M.M., Novikova E.A., Lopatina Yu.V. // Pest Managment. 2010. № 2. P. 45–49.
7. Eremina O.Yu., Lopatina Yu.V., Kostina M.N. // Pest Managment. 2012. № 4. P. 33–39.
8. Levi M.I., Bogdanova E.N., Shestakov K. A. // Dezinfekcionnoe delo. 1993. № 2-3. P. 52–54.
9. Kostina M.N., Mal'ceva M.M., Novikova E.A., Alesho N.A. // Pest Managment. 2010. № 3. P. 36–39.
10. Kostina M.N., Mal'ceva M.M., Alesho N.A. // Dezinfekcionnoe delo. 2011. № 4. P. 48–52.
11. Shestakov K.A., Rasnitsyn S.P. // Dezinfekcionnoe delo. 2005. № 4. P. 51–52.

12. Shestakov K.A., Avruckij M.M., Kochetov A.N., Vojchishina D.V., Denisenko V.I. Insekticidnaya kompoziciya: pat. 2436300 Ros. Federaciya. № 2010126516/13, zayavl. 29.06.2010; opubl. 22.12.2011, Byul. № 35. 7 p. (Pat. Rus. № 2010126516/13. 29.06.2010, publ. 22.12.2011, Bull. № 35. 7 p)

13. Shestakov K.A. Biologicheskoe obosnovanie razrabotki i primeneniya liposomal'nykh form insekticidnykh sredstv dlya podavleniya chislennosti nasekomykh, imeyushchikh mediko-sanitarnoe znachenie (Biological basis of development and application of liposomal forms of insecticides for suppression of insects that has health significance): abstract of the PhD dissertation. M., 2007. 24 p.

14. Krejngol'd S.U., Shestakov K.A. // Dezinfekcionnoe delo. 1999. № 4. P. 22–24.

15. Krejngol'd S.U. // Dezinfekcionnoe delo. 1999. № 1. P. 38–39.

16. Krejngol'd S.U., Shestakov K.A. // Dezinfekcionnoe delo. 1998. № 1. P. 58–61.

17. Krejngol'd S.U., Prakticheskoe rukovodstvo po khimicheskomu analizu dezinfekcionnykh preparatov (A practical manual on chemical analysis of disinfection preparations). M.: CIORID Bior, 1998. 150 p.

18. Krejngol'd S.U., Prakticheskoe rukovodstvo po khimicheskomu analizu dezinfekcionnykh preparatov (A practical manual on chemical analysis of disinfection preparations). M.: Ehkspressprint, 2002. 156 p.

19. Nosikova L.A., Kochetov A.N. // Fine Chem. Tech. (Vestnik MITHT). 2015. V. 10. № 3. P. 56–61.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА КИНЕТИКУ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ С АМИДОМ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А.А. Липин[@], доцент, А.Г. Липин, профессор, А.В. Шибашов, доцент

*Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, 153000 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: lipin.a@mail.ru

Выполнены экспериментальные исследования сополимеризации метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты в концентрированных водных растворах в изотермическом, квазиизотермическом и в адиабатическом режимах. Показано, что только в квазиизотермическом режиме проведения сополимеризации происходит образование водорастворимого сополимера с высокой степенью превращения и вязкостью, отвечающей требуемым качественным показателям продукта. На основе анализа результатов экспериментальных исследований рекомендованы режимные параметры осуществления процесса.

Ключевые слова: водорастворимые полимеры, акриловые полимеры, метакрилат натрия, метакриламид, сополимеризация.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE MODE ON KINETICS OF SODIUM METHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID AMIDE COPOLYMERIZATION

A.A. Lipin[@], A.G. Lipin, A.V. Shibashov

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Ivanovo, 153000 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: lipin.a@mail.ru

Experimental studies of sodium methacrylate and methacrylamide copolymerization in aqueous solutions with a total monomer content of 34–50% were accomplished. Potassium persulfate was used as the initiator. Three variants of the process operation conditions were investigated: isothermal, quasi-isothermal and adiabatic. The effect of temperature, initial concentration of monomers and initiator on the rate of copolymerization, the extent of monomers conversion, the duration of the process, the reaction mass viscosity were studied under isothermal conditions. The copolymerization takes place at a constant rate at all temperatures in the range of 55–80°C until conversion is less than 70%. This behavior is typical for the polymerization system with initial total concentration of monomers of about 4.4 mol·L⁻¹ and above. It is found that the reaction rate is directly proportional to the initial concentration of the reaction system. Increasing temperature reduces the viscosity of a 1% aqueous solution of the product, thus reducing the average molecular weight of the copolymer. By means of studying the copolymerization under adiabatic conditions the dependences of the monomers conversion degree, the viscosity of a 1% aqueous solution of the product and the reaction mass temperature upon copolymerization time were obtained. In the adiabatic mode the monomers conversion is less than 70%, the viscosity of a 1% solution of the reaction mass is approximately 13·10⁻⁶ m²/s, and the temperature rises to ~120°C. The product is a polymer gel, water-swellaable and soluble in an aqueous alkaline medium. The quasi-isothermal mode of copolymerization with the same duration allows obtaining the degree of conversion of about 94% and a viscosity of the reaction mass of about 400·10⁻⁶ m²/s. An important advantage of the copolymer obtained in the quasi-isothermal mode as compared to that obtained in the adiabatic conditions is complete water solubility. Based on experimental results, the recommended conditions for the sodium methacrylate and methacrylamide copolymerization

are as follows: the monomers concentration in the reaction mass is 5.55–6.75 mol·L⁻¹; initiator concentration is $2 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹; copolymerization temperature is 55–65°C.

Keywords: water-soluble polymers, acrylic polymers, sodium methacrylate, methacrylamide, copolymerization.

Введение

Водорастворимые полимеры и сополимеры на основе производных акриловой и метакриловой кислот обладают широким комплексом полезных потребительских свойств. Они широко используются в различных областях техники в качестве загустителей растворов, клеев, лакокрасочных материалов, поверхностно-активных веществ, коагулянтов, шлихующих агентов и др. Сополимеризацией метакрилата натрия (МАН) с амидом метакриловой кислоты (АМК) в водном растворе получают практически важный водорастворимый сополимер, являющийся эффективным стабилизатором буровых растворов [1, 2]. Также он нашел применение как эффективный поглотитель гидрофильных металлокомплексов, таких как CdCl₂, ZnCl₂ и металлоида NaH₂AsO₄, из воды [3]. При получении твердой выпускной формы полимера заключительной стадией является сушка. Для снижения энергетических затрат на удаление влаги целесообразно вести синтез в концентрированных растворах исходных мономеров.

Кинетика сополимеризации МАН с АМК уже была предметом исследований. Авторы публикаций [4, 5] изучали начальную стадию процесса в разбавленных растворах. В работе [6] для сополимеризации в концентрированных растворах определены относительные активности мономеров. В статье [7] предложена математическая модель процесса, а в статье [8] методика расчета состава этой полимеризационной системы. Однако результаты опытов, проведенных в классическом виде, далеко не всегда можно применить к условиям реальной технологии, когда процесс проводится в концентрированных растворах до глубоких степеней превращения исходного мономера.

Ранее нами проводились исследования кинетики полимеризации водорастворимых полимеров в концентрированных водных растворах на примере полиакриламида [9, 10]. Для выявления общих закономерностей полимеризации различных водорастворимых полимеров в концентрированных водных растворах в данной работе была исследована кинетика сополимеризации МАН с АМК. Одной из задач исследований было выявление влияния температурного режима на кинетику процесса сополимеризации.

Экспериментальная часть

В качестве инициатора использовался персульфат калия (ПСК). Метакрилат натрия получали непосредственно перед сополимеризацией взаимодей-

ствием метакриловой кислоты с водным раствором гидроксида натрия. Затем приготавливалась смесь мономеров в заданном мольном соотношении. Далее к смеси добавлялся раствор инициатора. Полученная реакционная масса загружалась в алюминиевые ампулы, которые помещались в жидкостной термостат. Циркуляция воды в термостате обеспечивала интенсивный теплообмен. Низкое термическое сопротивление стенки ампулы и полимеризующейся смеси обуславливает достаточно точное поддержание ее температуры. Ампулы вынимались из термостата поочередно, в заданные моменты времени, быстро охлаждались для торможения реакции. Затем их содержимое анализировалось. Суммарная концентрация мономеров определялась бромид-броматным методом [11], а изменение реологических свойств системы оценивалось по времени истечения в капиллярном вискозиметре 1%-ного водного раствора реакционной массы.

На первом этапе изучение кинетики сополимеризации МАН с АМК проводилось в изотермических условиях в интервале температур 55–80°C, суммарной концентрации мономеров в водной среде 3.8–6.75 моль·л⁻¹. Концентрация инициатора (ПСК) варьировалась в интервале $3 \cdot 10^{-3}$ – $12 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Мольное соотношение мономеров 1:1.

На практике полностью отвести теплоту реакции и обеспечить изотермический режим достаточно трудно. Поэтому была проверена возможность получения сополимера МАН с АМК в адиабатических условиях и при частичном отводе теплоты реакции. В этих опытах реакционная масса представляла собой 50%-ный водный раствор мономеров (5.55 моль·л⁻¹). В качестве инициатора использовался ПСК в количестве 0.3% от массы мономеров. Приготовление реакционной массы проводилось при 55°C.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований, характеризующие влияние температуры на кинетику процесса сополимеризации МАН с АМК при одинаковой начальной суммарной концентрации мономеров.

При всех температурах в исследованном диапазоне сополимеризация до степени превращения около 70% протекает практически с постоянной скоростью. При убывании концентрации мономеров это возможно, если скорость обрыва цепи непрерывно уменьшается вследствие нарастания вязкости реакционной массы. При конверсии мономеров более 80% скорость процесса начинает быстро уменьшаться.

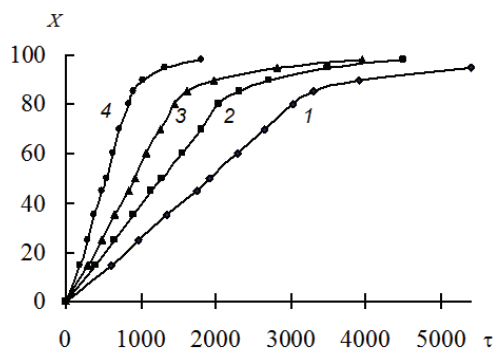


Рис. 1. Зависимость степени превращения мономеров X (%) от времени сополимеризации τ (с).
Температура t (°C): 1 – 55, 2 – 60, 3 – 65, 4 – 80.
Концентрация мономеров начальная $C_0 = 5.55$ моль·л⁻¹.
Концентрация инициатора $I = 5.95 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Кривые рис. 2 характеризуют зависимость скорости полимеризации от текущей концентрации мономеров в реакционной массе при различных начальных концентрациях мономеров. Начиная со значения исходной концентрации мономеров ~ 4.4 моль·л⁻¹ и выше, на кривых имеются участки постоянной скорости процесса. Очевидно, что диффузионный контроль реакций с участием макромолекул, в частности, реакций обрыва цепи, имеет место уже на начальной стадии процесса сополимеризации.

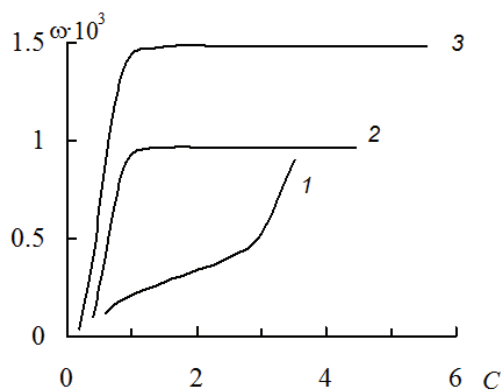


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ω (моль·(л·с)⁻¹) от концентрации мономеров в реакционной массе C (моль·л⁻¹). Начальная концентрация мономеров C_0 (моль·л⁻¹): 1 – 3.81, 2 – 4.4, 3 – 5.55.
Температура $t = 65^\circ\text{C}$.
Концентрация инициатора $I = 5.95 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Из графиков рис. 3 следует, что повышение начальной концентрации инициатора в реакционной системе позволяет значительно сократить время процесса. Увеличение концентрации ПСК с $3 \cdot 10^{-3}$ до

$6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ приводит к снижению длительности полимеризации в 2.2 раза. Дальнейший рост концентрации ПСК ещё в 2 раза (до $12 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) сокращает продолжительность процесса в 1.7 раза. Вместе с тем, следует учитывать, что повышение концентрации инициатора приводит к снижению степени полимеризации.

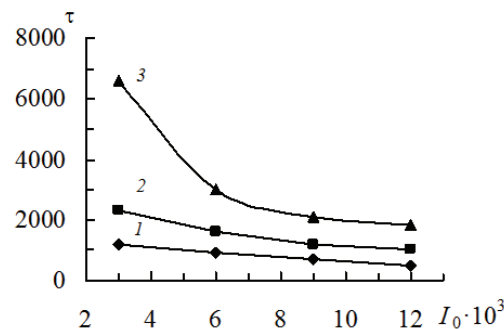


Рис. 3. Зависимость времени процесса τ (с) от начальной концентрации инициатора I_0 (моль·л⁻¹).
Конверсия X (%): 1 – 45, 2 – 80, 3 – 95. $t = 65^\circ\text{C}$.

На рис. 4 представлены кривые, характеризующие изменение вязкости 1%-ного водного раствора получаемого продукта в зависимости от времени процесса сополимеризации и его температуры. Из характера кривых следует, что увеличение температуры приводит к уменьшению вязкости 1%-ного водного раствора продукта, т.е. к снижению средней молекулярной массы получаемого сополимера. Это следует учитывать при определении оптимальных условий ведения процесса.

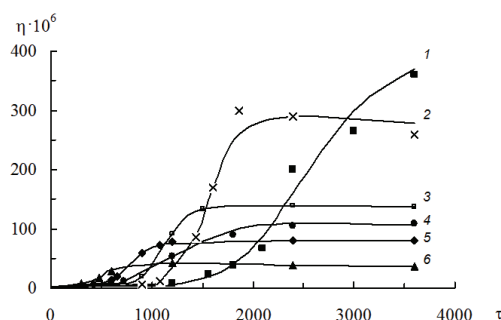


Рис. 4. Зависимости вязкости $\eta \cdot 10^6$ (м²·с⁻¹) 1%-ного водного раствора реакционной массы от времени сополимеризации τ (с).
Температура, °C: 1 – 55, 2 – 60, 3 – 65, 4 – 70, 5 – 75, 6 – 80. $C_0 = 5.55$ моль·л⁻¹,
 $I_0 = 5.95 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $M_1:M_2 = 1$.

Вышеизложенное относится к результатам опытов в изотермических условиях.

На рис. 5а приведены зависимости степени превращения (1), вязкости 1%-ного водного раствора (2) и температуры (3) реакционной массы от времени сополимеризации в адиабатических условиях. Реакция протекает с большой скоростью, что вызвано быстрым нарастанием температуры в реакционном объеме. При достижении степени превращения $\sim 50\%$ температура реакционной массы повышается до $\sim 100^\circ\text{C}$, а вязкость 1%-ного водного раствора составляет $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

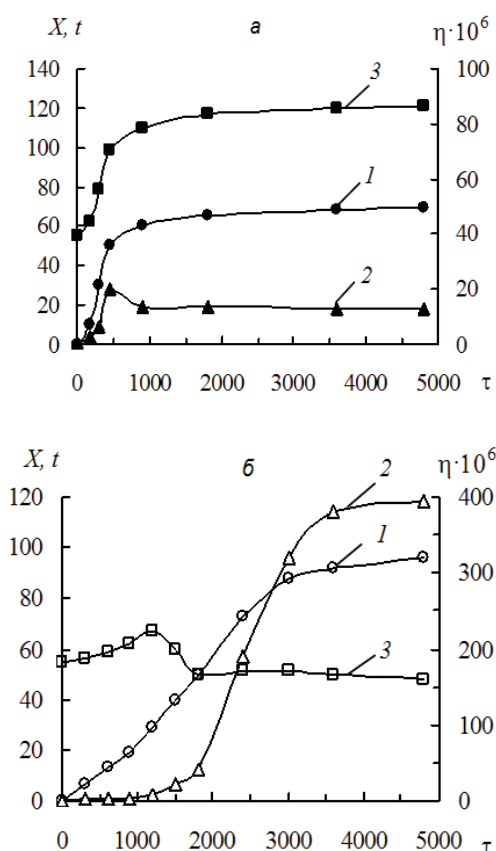


Рис. 5. Зависимость степени превращения X (%) (1), вязкости 1%-ного раствора η ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) (2), температуры t ($^\circ\text{C}$) (3) реакционной массы от времени сополимеризации τ (с): а) адиабатический режим; б) квазиизотермический режим.

В дальнейшем скорость реакции уменьшается и за время 80 минут степень превращения достигает $\sim 70\%$, вязкость 1%-ного воднощелочного раствора реакционной массы $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, а температура $\sim 120^\circ\text{C}$. Следует отметить, что конечный продукт представляет собой полимерный гель, набухающий в воде и растворяющийся в водно-щелочной среде. Замедление реакции при сравнительно низких степенях превращения обусловлено быстрым расходом («выгоранием») инициатора при повышенных температурах. Результаты эксперимента показали,

что проведение реакции сополимеризации МАН с АМК в адиабатическом режиме не позволяет получить продукт с требуемыми качественными показателями. Наблюдающееся повышение температуры до 120°C приводит к протеканию побочных превращений. Известно [12], что в процессе синтеза (со) полимеров акриламида и метакриламида при повышенных температурах имеет место внутри- и межмолекулярная конденсация амидных групп полимера. Это приводит к нарушению линейной структуры полимера и, как следствие, ухудшению растворимости. Однако сшивание полимера вторично-амидными группами не является необратимым, поскольку они легко разрушаются при обработке полимера слабощелочным раствором.

На рис. 5б приведены для сравнения кривые, характеризующие изменение степени превращения (1), вязкости 1%-ного водного раствора (2) и температуры (3) реакционной массы в процессе сополимеризации с частичным отводом теплоты. В этих опытах использовались реакционные сосуды большего диаметра, чем упоминавшиеся выше алюминиевые ампулы. При увеличении диаметра реакционного сосуда отвод теплоты реакции в большей степени определяется внутренним переносом посредством теплопроводности, а не внешними условиями. Внутреннее термическое сопротивление возрастает, что приводит к уменьшению теплового потока в окружающую среду (термостатическая жидкость). Соответственно часть выделяющейся теплоты реакции идет на увеличение внутренней энергии системы, что проявляется в росте температуры реакционной массы.

Первые 1200 с реакционный сосуд находился в среде с температурой 55°C . За это время достигается степень превращения $\sim 30\%$, вязкость 1%-ного раствора реакционной массы $\sim 30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Температура реакционной массы монотонно возрастает до $\sim 67^\circ\text{C}$, поскольку выделяющаяся теплота отводится не полностью. Затем реакционный сосуд переносился в термостат с температурой 34°C . Теплоотвод интенсифицировался, температура реакционной массы понижалась и оставалась в дальнейшем на уровне 50°C . Это объясняется тем, что с увеличением разности температур реакционной массы и стенки сосуда (температура стенки близка к температуре термостатирующей жидкости) возрастает движущая сила процесса теплопроводности – градиент температуры. Тепловое равновесие устанавливается при более низком значении температуры реакционной массы.

При этом до степени превращения $\sim 80\%$ скорость сополимеризации оставалась постоянной вследствие явления гель-эффекта. Вязкость раствора реакционной массы увеличивается до $250 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

При степенях превращения выше 80% скорость реакции уменьшается. В конце процесса (общее вре-

мя 80 минут) достигается степень превращения 94% и вязкость 1%-ного водного раствора реакционной массы $\sim 400 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует требованиям, предъявляемым к продукту. Важное отличие сополимера, полученного в квазиизотермических условиях, от образцов, полученных в адиабатических условиях – полная растворимость в воде.

Выводы

Проведя анализ полученных результатов экспериментальных исследований, можно рекомендовать квазиизотермический режим проведения процесса сополимеризации натриевой соли метакриловой кислоты с амидом метакриловой кислоты. Целесообразно приготавливать реакционную массу и начинать процесс при 55°C, в дальнейшем поддерживать температуру в реакционном объеме в интервале $t = 50\text{--}65^\circ\text{C}$. Рекомендуемая начальная концентрация мономеров в реакционной массе $C_0 = 5.55\text{--}6.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; концентрация инициатора (ПСК) $I = 2 \cdot 10^{-3}\text{--}6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Такой режим проведения сополимеризации позволяет получить водорастворимый сополимер с высокой степенью превращения и вязкостью, отвечающей требуемым качественным показателям продукта.

В адиабатическом режиме осуществления процесса температура реакционной среды повышается до 120°C, что приводит к протеканию побочных превращений, вызывающих нарушение линейной структуры полимера и, как следствие, ухудшение растворимости.

Работа выполнена в лаборатории «Тепломассоперенос в химически реагирующих средах» НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-31273 мол_а).

Список литературы:

1. Bolívar G., Mas M., Ramírez M., Tortolero M., Cañizales E. // Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2011-12. V. 31. № 2. P. 150–160.
2. Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. // Powder Technology. 2015. V. 272. P. 113–119.
3. Ashraf S., Cluley A., Mercado C., Mueller A. // Water Science and Technology. 2011. V. 64. № 6. P. 1325–1332.
4. Басова Т.Г., Зильберман Е.Н., Шварева Г.Н., Черных В.Н. // Высокомолек. соединения. 1975. Т. 17 Б. № 5. С. 379–380.
5. Басова Т.Г. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1975. № 8. С. 1827–1829.
6. Шубин А.А., Кисельников В.Н., Вялков В.В.,

Шварева Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 10. С. 1249–1253.

7. Липин А.Г., Бубнов В.Б., Шубин А.А., Лебедев В.Я. // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. 1999. Т. 42. № 4. С. 71–73.

8. Kuo Jen-Feng, Chen Chuh-Yung, Luo Shieh-Huang, Pan Ting-Chung // J. Applied Polymer Science. 1989. V. 38. № 3. P. 529–537.

9. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // Russian J. Applied Chemistry. 2015. V. 88. № 1. P. 97–102.

10. Липин А.А., Шибанов А.В., Липин А.Г. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 12. С. 85–87.

11. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: уч. пособие. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

12. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1992. 192 с.

References:

1. Bolívar G., Mas M., Ramírez M., Tortolero M., Cañizales E. // Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2011-12. V. 31. № 2. P. 150–160.
2. Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. // Powder Technology. 2015. V. 272. P. 113–119.
3. Ashraf S., Cluley A., Mercado C., Mueller A. // Water Science and Technology. 2011. V. 64. № 6. P. 1325–1332.
4. Basova T.G., Zilberman E.N., Shvareva G.N., Chernych V.N. // Polymer science. 1975. V. 17 B. № 5. P. 379–380.
5. Basova T.G. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 1975. № 8. P. 1827–1829.
6. Shubin A.A., Kiselnikov V.N., Vyalkov V.V., Shvareva G.N. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 1983. V. 26. № 10. P. 1249–1253.
7. Lipin A.G., Bubnov V.B., Shubin A.A., Lebedev V. Ya. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 1999. V. 42. № 4. P. 71–73.
8. Kuo Jen-Feng, Chen Chuh-Yung, Luo Shieh-Huang, Pan Ting-Chung // J. Applied Polymer Science. 1989. V. 38. № 3. P. 529–537.

9. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // Russian J. Applied Chemistry. 2015. V. 88. № 1. P. 97–102.

10. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 2014. V. 57. № 12. P. 85–87.

11. Averko-Antonovich I.Yu., Bikmullin R.T.

Metody issledovaniya struktury i svoistv polimerov [Methods of polymers structure and properties investigation]. Kazan': KSTU, 2002. 604 p.

12. Abramova L.I., Baiburdov T.A., Grigoryan E.P., Zilberman E.N., Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. Poliakrilamid [Polyacrylamide]. Moscow: Khimiya, 1992. 192 p.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИМЕТИЛСИЛАНОВ

**Е.М. Тарасова¹, студент, А.В. Бутузов^{1,2,@}, аспирант, А.А. Черкасова²,
младший научный сотрудник, П.В. Иванов^{1,2}, профессор**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова,
Москва, 119571 Россия

²ООО «НПФ «МИКС», Москва, 119571 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: 5137296@mail.ru

В статье рассмотрены результаты исследований поликонденсации «in situ» в процессах гетерофазного частичного гидролиза диметилдиметокси- и диметилдиацетоксисиланов в сопоставлении с аналогичными данными для диметилдихлорсилана и гомофункциональной поликонденсации диметилсиландиола. Представлено влияние мольного соотношения реагентов на олигомерный состав продуктов частичного гидролиза функциональных диметилсиланов и зависимости конверсии мономеров от конверсии функциональных групп. Установлено, что в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул путем гетерофункциональной конденсации продуктов гидролиза и доля органоцикло-силоксанов. Причиной позвенности химической сборки является гетерофазность процесса, обуславливающая недостаток гидролизующего агента в зоне реакции из-за его медленной диффузии.

Ключевые слова: частичный гидролиз, поликонденсация, химическая сборка, органосиланолы, органохлорсиланы, органоалкоксисиланы, органоацетоксисиланы, органоцикло-силоксаны

THE STUDY OF CHEMICAL ASSEMBLY OF MACROMOLECULES IN POLYCONDENSATION OF DIFUNCTIONAL DIMETHYLSILANES

E.M. Tarasova¹, A.V. Butuzov^{1,2,@}, A.A. Cherkasova², P.V. Ivanov^{1,2}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²LLC «SPF«MIKS», Moscow, 119571 Russia.

@ Corresponding author e-mail: 5137296@mail.ru

The article describes the results of a research on polycondensation “in situ” in the process of partial hydrolysis of dimethyldimethoxysilane and dimethyldiacetoxysilane as compared with similar data for the dimethyldichlorosilane and homofunctional condensation of dimethylsilandiol. The effect of the molar ratio of components on the composition of products of partial hydrolysis of the functional dimethylsilanes and dependence of the monomer conversion degree (X_m) vs. conversion of functional groups (X_f) are presented. It is shown that as the conversion of functional groups in composition products increases the share of dimethylcyclorosiloxanes and reaches more than 99% (when $X_f \rightarrow 1$). It is found that among the monomers $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ the proportion of unit-to-unit assembling of oligomeric molecules, which are created by heterofunctional condensation of hydrolysis products and the proportion of organocyclorosiloxanes are increasing. It is assumed that the heterophase process which is responsible for the lack of hydrolyzing agent due to its slow diffusion is the cause of the unit-to-unit assembling.

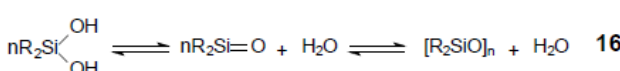
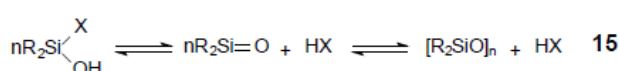
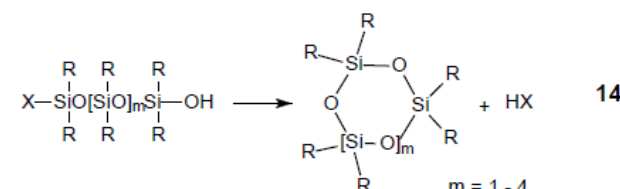
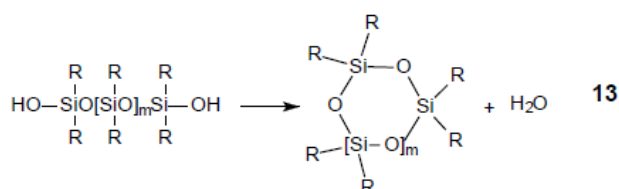
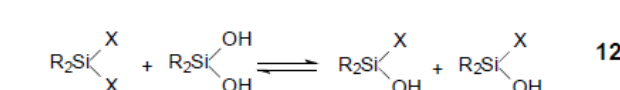
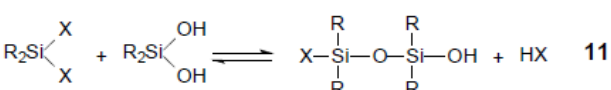
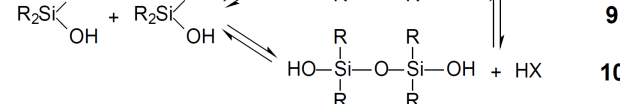
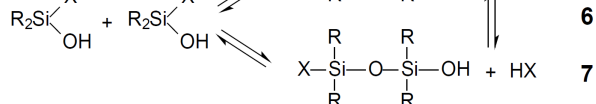
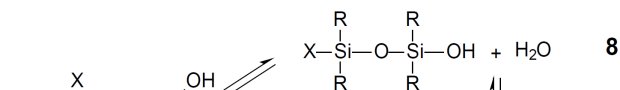
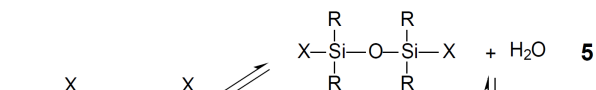
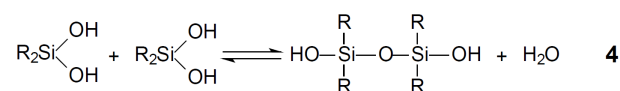
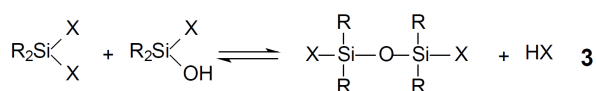
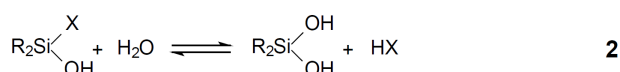
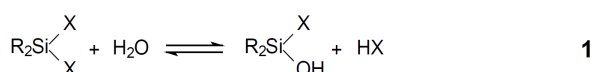
Keywords: partial hydrolysis, polycondensation, chemical assembly, organosilanols, organochlorosilanes, organoalkoxysilanes, organoacetoxysilane, organocyclorosiloxanes.

Введение

На первых этапах развития химии кремнийорганических соединений особое внимание было уделено изучению закономерностей частичного гидролиза (ЧГ) органохлор- и органоалкоксисиланов. Общей чертой первых работ К.А. Андрианова и последующих работ советских и зарубежных ученых в период с 1937 по 1980-е годы по частичному гидролизу является использование узкого диапазона мольного соотношения воды и хлор- или алкоксисилана – m ($m = 0.37$ [1]; 0.5 [2]; $0.55 - 0.66$ [3]; $0.75 - 0.9$ [4]; $0.1 - 0.9$ [5]; $0.75 - 1$ [6]; $0.5 - 1.5$ [7]). порядка смешения реагентов (дозирование воды по отношению к мономеру) и долгое время проведения гидролиза, которое обычно составляло от нескольких десятков минут до нескольких часов [1–12]. Данные исследования показали, что основными продуктами реакции ЧГ являются лишь низкомолекулярные линейные олигомеры ($n = 1-10$) и небольшое количество циклических соединений. Поэтому с 1960-х годов интерес к изучению ЧГ органохлор- и органоалкоксисиланов постепенно

снижался и сегодня этот процесс практически не изучается.

Гидролиз таких мономеров как органоалкоксисиланы и органоацетоксисиланы, так же как и гидролиз органохлорсиланов, относится к типу поликонденсационных процессов, в которых формирование реакционных центров происходит «*in situ*». Известно, что оба класса изучаемых веществ являются мономерами со скрытой функциональностью [13], гидролиз (реакции 1, 2) которых приводит к образованию молекул, имеющих два типа реакционных центров $-X$ ($-Cl$; $-OR'$; $-OCOR''$) и OH . Дальнейшее образование силоксановой связи возможно по двум направлениям: гомофункциональная конденсация (ГМФК) (4, 5, 8) и гетерофункциональная конденсация (ГТФК) (3, 7, 10, 11) продуктов гидролиза $R_nSiX_{4-n-m}(OH)_m$. Также возможны обменные реакции (12) между хлор- (алкокси-, ацетокси-) и гидроксилсодержащими соединениями, реакции внутримолекулярной гомо- и гетерофункциональной конденсации (циклизации) (13, 14). Некоторые авторы допускают образование и полимеризацию органосиланона (15, 16) [14–16].



Кроме того, общей характеристикой органоалкоксисиланов, органоацетоксисиланов и органохлорсиланов является их ограниченная взаимная совместимость с водой, обуславливающая гетерофазность процесса гидролиза. Исследование в области макро-

кинетики гетерофазного гидролиза диорганодихлорсиланов [17] показало, что из-за недостатка воды в реакционной зоне основной реакцией образования олигоорганосилоксанов является гетерофункциональная конденсация продуктов гидролиза (реакции

4, 6), а не гомофункциональная (реакции 3, 5), как считали долгие годы. Главной причиной протекания ГТФК в гидролитической поликонденсации (ГПК) R_nSiX_{4-n} является недостаток воды в органической фазе, обусловленный следующими макроскопическими факторами: ограниченной взаимной растворимостью воды и R_nSiX_{4-n} , соотношением скоростей химической реакции и межфазного переноса. Как следствие этого, формирование цепи проходит путем «присоединения» к растущей цепи мономерного интермедиата $R_nSiX_{4-n-m}(OH)_m$. Большие скорости реакций ГТФК ($\equiv SiOH + \equiv SiCl$) по сравнению с ГМФК ($\equiv SiOH + \equiv SiOH$) обусловлены и кинетическими причинами: группа Cl является более электроотрицательной и поляризуемой, чем OH, что и приводит к большей скорости нуклеофильного замещения в ГТФК.

В связи с тем, что гидролиз органоалкокси- и органоацетоксисиланов также является гетерофазным процессом [18, 19] представляло интерес изучить реакции частичного гидролиза этих соединений, которые протекают в органической фазе системы и сравнить полученные результаты с известными закономерностями частичного гидролиза диметилдихлорсилана [20] и ГМФК диметилсиландиола [21].

Экспериментальная часть

Исходные реагенты синтезированы и охарактеризованы по стандартным методикам [22, 23]. Частичный гидролиз диметилдиацетоксисилана $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ и диметилдиметоксисилана $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ проводили водным 0.6 н. раствором HCl при концентрации диоксана в смеси [A] = 60% мол. в микрореакторе идеального смешения периодического действия (ПРС) с плоским днищем (объем 10 мл), снабженном мешалкой (2500 об/мин) и отражаемыми ребрами. Процесс осуществляли путем мгновенного ввода реагентов в реактор при мольном соотношении $H_2O/(CH_3)_2SiX_2 - (m)$ в интервале от 0 до 1. По истечению 1 мин в случае гидролиза $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ и 30 мин в случае гидролиза $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ отбирали пробы реакционной массы и определяли состав продуктов методом ГЖХ.

Хроматографический анализ проводили на приборе «Кристалл 2000М», снабженном детектором по теплопроводности, насадочной колонкой длиной 2 м и диаметром 3 мм, заполненной неподвижной фазой SE-30 на носителе Stomaton N-AW-DMCS, газ-носитель – гелий. Соединения идентифицировали с помощью эталонных образцов $(CH_3)_2SiY_2$, $Y-[Si(CH_3)_2O]_{n-1}-Si(CH_3)_2-Y$ (где Y = -OH, -X; n = 2 - 10) и $[(CH_3)_2SiO]_p$ (где p = 3 - 6). Идентификацию продуктов гидролиза проводили с помощью графика зависимости времени удерживания от номера члена гомологического ряда. Содержание компонентов реакционной системы рассчитывали методом внутренней нормировки на основании площадей пиков,

с учетом поправочных коэффициентов на чувствительность детектора.

Результаты и их обсуждение

Главным инструментом анализа и критерием формирования олигомерной цепи в нашей работе является зависимость конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f), предложенная впервые в работе Л.Б. Соколова для учета влияния изменения (уменьшения или увеличения) реакционной способности олигомеров по мере увеличения их степени полимеризации [24]. Учет этого эффекта отражен в модифицированном уравнении Карозерса [24, 25]:

$$n = 1/(1 - \lambda X_f), \quad (1)$$

где λ – коэффициент, учитывающий изменение активности функциональных групп по ходу процесса; увеличению активности олигомеров по сравнению с мономером соответствует $\lambda > 1$, уменьшению – $\lambda < 1$.

В работе [24] впервые было предложено различать поликонденсацию от полимеризации сравнением зависимостей конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f). В предельных вариантах поликонденсация – это сборка удвоением, в которой полная конверсия мономера в димер сопровождается $X_f = 0.5$. Полимеризационный процесс является процессом позвенной сборки, при котором полной конверсии мономера соответствует полная конверсия функциональных групп.

Ошибочность уравнения (1) и инвариантность уравнения Карозерса к условиям конденсации показана в работе [26]. Авторы работы отмечают, что уравнение Карозерса отражает блочный способ формирования полимера, когда мономер исчезает полностью на первой ступени поликонденсации. В этой связи ими рассмотрен общий случай с учетом наличия в реакционной системе непрореагировавшего мономера M_p , для которого степень полимеризации полимера n_p :

$$n_p = (M_0 - M_t) / P_t, \quad (2)$$

где M_0 , M_t – количество молекул мономера в начале и конце процесса, P_t – количество молекул полимера. Решение этого уравнения позволяет найти взаимосвязь n_p с конверсией функциональных групп – X_f и конверсией мономера – X_m [26, 27] в виде:

$$n_p = \frac{1}{1 - \frac{f X_f}{2 X_m}}, \quad (3)$$

где f – функциональность мономера.

При $X_m = 1$ уравнение (3) переходят в уравнение Карозерса. В отличие от уравнения Карозерса (1), уравнение (3) является общим для всего полимеризационного процесса: от начальных стадий (то есть при $X_m > 0$) до глубоких ($X_f \rightarrow 1$). Важно отметить что уравнение (3) содержит в себе информацию о влиянии условий проведения процесса на молекулярную массу полимера. Эта информация опосредованно заключается в соотношении X_f/X_m , в котором знаменатель может быть выражен как функция от X_f . Так, при статистической сборке макромолекулы из мономеров с независимыми функциональными группами ($\lambda = 1$) зависимость $X_m = f(X_f)$ легко получить из уравнения $N_i = (1 - X_f)^2$ Флори: $X_m = 2X_f - X_f^2$. Комбинация полученного выражения с уравнением (3) дает искомую зависимость в виде [26]:

$$n_p = (2 - X_f)/(1 - X_f). \quad (4)$$

Ранее аналогичное уравнение было получено методом производящих функций [28]. Так как экспериментально не всегда возможно оценить величину X_m , то по данным ГПХ или вискозиметрии определив косвенно n_p , можно определить тип полимерной сборки в координатах $1/n = f(X_f)$ [26].

Координатное пространство $X_m - X_f$ служит инструментом для оценки как кинетических, так и термодинамических и структурных факторов. Экспериментальные данные, помещенные в эти координаты, могут отражать:

1. Соотношение блочной и позвенной сборки, обусловленное:
 - кинетическими факторами (изменение реакционной способности олигомера);
 - макрокинетическими факторами (соотношение скоростей массопередачи и химической реакции);
2. Процессы циклизации;
3. Процессы полимеризации и деполимеризации;
4. Процессы межцепного обмена.

Конверсию мономера – X_m и конверсию функциональных групп – X_f рассчитывали по формулам:

$$X_m = \frac{C_0 - C_t}{C_0};$$

$$X_f = \frac{2(C_0 - C_t - \sum C_{nL})}{2C_0}; n = \frac{C_0}{\sum C_n};$$

$$X_{fpr} = \frac{2(C_0 - C_t - \sum C_{nL} - \sum C_{nD})}{2C_0},$$

где n – степень полимеризации; X_{fpr} – «приведенная» конверсия функциональных групп, то есть без учета расходования функциональных групп в акте цикли-

зации линейной молекулы; C_0 и C_p – начальная и конечная концентрации мономера; C_{nL} и C_{nD} – концентрации линейных и циклических продуктов к моменту завершения реакции.

Текущие концентрации продуктов конденсации (C_p , моль/л) рассчитывали исходя из начальной концентрации мономера C_0 , соотношений материального баланса и условия нормировки:

$$C_0 - C_t = 2C_2 + 3C_3 + \dots + nC_n$$

$\sum (C_n / \sum C_n) = 1$, где $C_n / \sum C_n = S_n$ – определяемое из данных ГЖХ:

$$S_n = \frac{A_n / M_n}{\sum_1^n (A_n / M_n)},$$

где A – показания прибора (площадь пика, исправленная с учетом поправочного коэффициента).

Зависимости $X_m = f(X_f)$ (рис. 1) трактуют следующим образом: линия ОА отвечает линии предельной блочной сборки в поликонденсации; с точки зрения кинетики, это означает, что константа скорости взаимодействия мономер + мономер ($L_1 + L_1$) значительно больше, чем константа скорости взаимодействия мономер + олигомер ($L_1 + L_n$), следовательно, мономер расходуется почти мгновенно. Этот постулат и лежит в основе уравнения Карозерса. По мере увеличения реакционной способности олигомеров, линии зависимостей $X_m = f(X_f)$ постепенно приближаются к линии ОВ. Так, линия OFB ($X_m = 2X_f - X_f^2$) соответствует случаю Флори, когда участники процесса имеют одинаковую реакционную способность. Прямая линия ОВ характеризует другой предельный вариант – позвенную сборку макромолекулы. Кроме того, линия ОВ соответствует в ГПК R_2SiX_2 процессу полной циклизации олигомеров и процессам полимеризации, например, органоциклоксиланов или органосиланона.

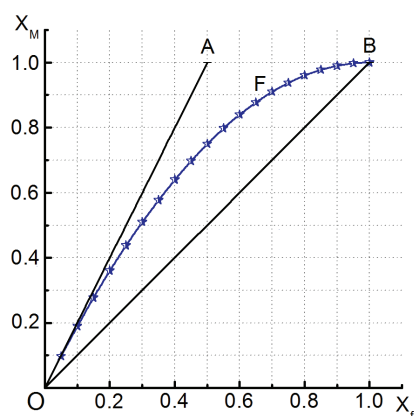


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f) для процессов: ОА – блочная сборка, ОВ – позвенная сборка, OFB – статистическая поликонденсация (по Флори).

И, наконец, как будет показано далее, причиной позвенной сборки молекулы олигомера могут быть макрокинетические условия реакции и, в частности, гетерофазность процесса, обуславливающая недостаток гидролизующего агента в зоне реакции из-за его медленной диффузии.

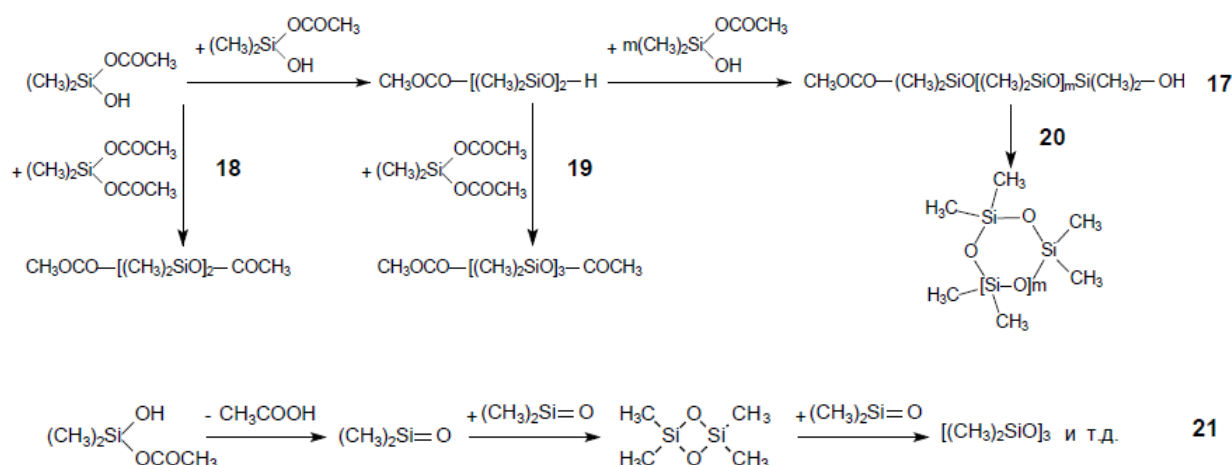
На рис. 2 представлены зависимости состава продуктов ЧГ $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ и ГМФК диметилсилан-диола $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ от конверсии функциональных групп $-\text{X}_\text{F}$. Как видно из представленных зависимостей, основными продуктами реакций являются линейные олигомеры формулы $\text{L}_n \equiv \text{Y}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{n-1}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Y}$ и циклические органосилоксаны общей формулы $\text{D}_p \equiv [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_p$.

На представленной зависимости рис. 2а состава продуктов гомофункциональной конденсации $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ видно, что основными продуктами являются линейные диметилсилоксандиолы. 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-Декаметилпентасилоксан-1,9-диол зарегистрирован в относительно небольших количествах (3-5%), а циклические продукты практически отсутствуют в отличие от ЧГ $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ (рис. 2б - д). Из этого следует, что замыкание линейной цепи в цикл легче происходит при взаимодействии концевых групп $\equiv\text{Si-X}$ и $\equiv\text{Si-OH}$, а олигомеры с двумя терминальными OH -группами циклических продуктов практически не образуют (в условиях эксперимента).

В частичном гидролизе органосиланов формулы $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$, общим для всех полученных зависимостей $S = f(X_p)$ (рис. 2 б - д) является то, что зависимости содержания в продуктах ЧГ линейных олигомеров L_n от конверсии функциональных групп имеют экстремальный характер, что указывает на образование олигомеров по механизму ГТФК. Прин-

ципальным отличием состава продуктов частичного гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ от статистических и от имеющихся в литературе данных является высокое содержание органоциклосилоксанов при $m > 0.7$. Из графиков видно, что увеличение мольного соотношения $\text{H}_2\text{O} / \text{R}_2\text{SiX}_2$ приводит к появлению в составе продуктов реакции органоциклосилоксанов, содержание которых достигает максимума ($> 95\%$) при $X_f \rightarrow 1$. Этот экспериментальный факт не может быть объяснен на основе механизма внутримолекулярной конденсации диорганосилоксандиолов (13), так как для образования последних требуется избыток воды ($m > 2$). Очевидно, что образование органоциклосилоксанов проходит за счет внутримолекулярной гетерофункциональной конденсации $\text{X-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ (где $m = 1, 2, 3$ и т.д.) (14).

Оказалось неожиданным, что в составе ЧГ диметилдиациетоксисилана присутствуют только циклические соединения при отсутствии линейных олигомеров, в особенности молекул димера. В этой связи отметим, что вероятны два пути образования органоциклосилоксанов. Первый и традиционный путь – это последовательная ГТФК первого продукта гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)(\text{OH})$ в олигомеры $\text{CH}_3\text{OCO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-\text{H}$ (17). Отсутствие данного класса олигомеров в составе продуктов можно объяснить их быстрой циклизацией (20), однако на данном пути превращения в условиях избытка молекул $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ должны были бы образовываться линейные олигомеры формулы $\text{CH}_3\text{OCO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-\text{COCH}_3$ по реакциям (18, 19). Их отсутствие в составе продуктов позволяет предположить возможность второго пути образования органоциклосилоксанов с участием диметилсиланона и его дальнейшей полимеризацией (21).



Однако, экспериментального подтверждения такого механизма пока получить не удалось [14]. Различия между механизмом формирования олигомерных молекул в процессах гомофункциональной конденсации и

частичного гидролиза отчетливо проявляются при сравнении зависимостей конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f) (рис. 3).

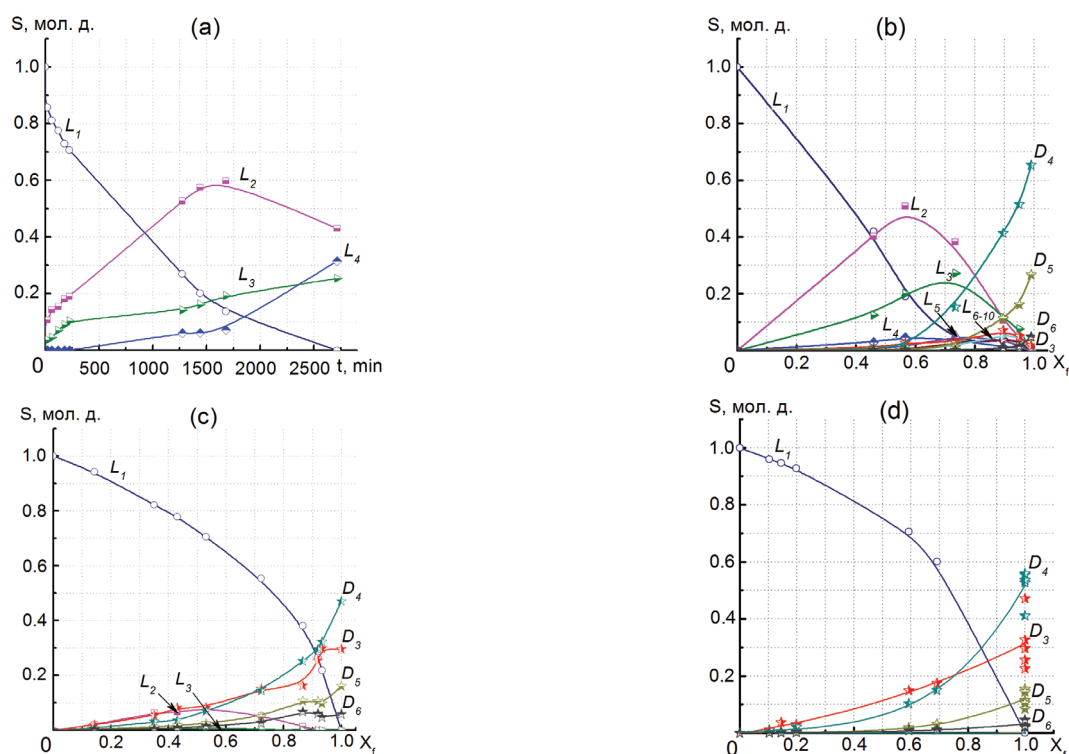


Рис. 2. Зависимости состава продуктов (S) гомофункциональной конденсации диметилсиландиола (рН=3, СМ=0.9) [21] от времени эксперимента (а), частичного гидролиза диметилдиметоксисилана (b), диметилдихлорсилана [20] (c) и диметилдиацетоксисилана (d) от степени превращения функциональных групп (X_r) при концентрации диоксана 60% мол.

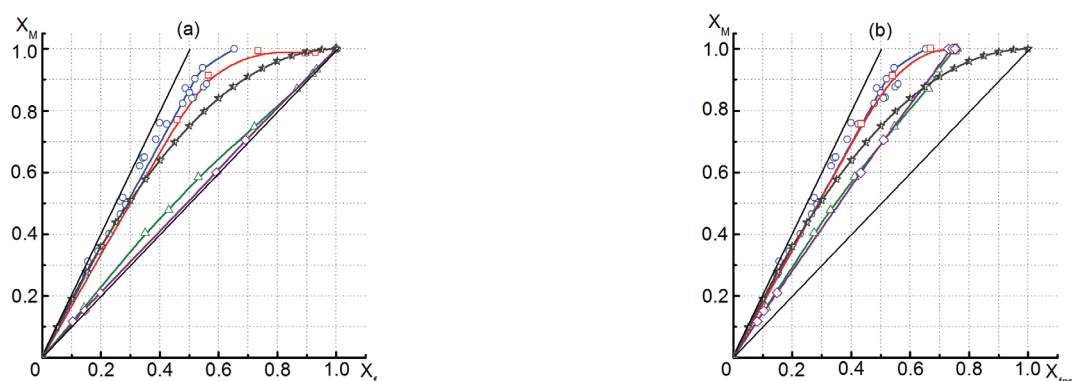


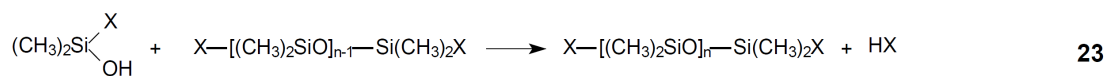
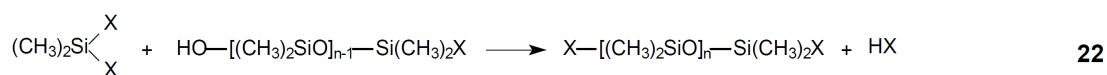
Рис. 3. Зависимости конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_r) (а) и конверсии мономера (X_m) от «приведенной» конверсии функциональных групп (X_{inc}) (b) для (★) – статистической сборки по Флори, (○) – ГМФК $(CH_3)_2Si(OH)_2$, частичного гидролиза (□) – $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, (△) – $(CH_3)_2SiCl_2$ и (◇) – $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$.

Исследования ГМФК ряда органосиланолов, в том числе и диметилсиландиола, показали, что независимо от начальной концентрации силанола, рН среды, температуры, природы заместителей у атома кремния и природы растворителя зависимость $X_m = f(X_r)$ характеризует механизм ГМФК, как процесс типичной блочной сборки (рис. 3а,б) [20]. Эта зависимость объединяет данные с различными типами кинетических кривых [21], в том числе и концентрационные автоколебания [14].

В частичном же гидролизе R_2SiX_2 , как видно из рисунков 3а,б, в образовании олигомеров значитель-

но увеличивается доля позвенной сборки молекул. Различие в закономерностях формирования олигомерных молекул в ГМФК и ЧГ говорит о том, что ГМФК не является основным направлением сборки молекул в условиях частичного гидролиза. Причиной позвенности сборки в ЧГ является недостаток гидролизующего агента в зоне реакции и, как следствие, сборка полимерной цепи проходит путем «присоединения» к растущей цепи мономерных молекул $(CH_3)_2SiX_2$ (22) и интермедиата $(CH_3)_2SiXOH$ (23).

Таким образом, в ряду мономеров $(CH_3)_2Si(OH)_2 < (CH_3)_2Si(OCH_3)_2 < (CH_3)_2SiCl_2 \approx (CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$



возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул. Смещение зависимостей $X_m = f(X_r)$ вправо обычно связывают с увеличением реакционной способности олигомеров [24]. Для гомогенной ГМФК $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ доля позвенности в этом ряду наименьшая, поскольку реакционная способность молекул димера (L_2) в 10 раз меньше реакционной способности молекул мономера (L_1) [21]. Мы предполагаем, что в случае ЧГ $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$, в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 < (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ увеличение доли позвенной сборки олигомерных молекул, обусловливается: 1) «присоединением» к растущей цепи мономерных молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ и молекул интермедиата $(\text{CH}_3)_2\text{SiXOH}$ по механизму ГТФК, вследствие недостатка гидролизующего агента в зоне реакции из-за медленной диффузии воды; 2) увеличением вклада реакций внутримолекулярной ГТФК (реакций циклизации).

Выводы

Изучены закономерности частичного гидролиза диметилдиметокси- и диацетоксисиланов в среде диоксана при различном мольном соотношении воды к мономеру. Показано, что с увеличением конверсии функциональных групп в составе продуктов увеличивается доля диметилциклосилоксанов и при X_r стремящейся к единице, достигает значения более 99%.

Анализ химической сборки олигодиметилсилоксанов проведен на основе сравнения зависимостей конверсии мономера от конверсии функциональных групп в процессах гомоконденсации диметилсиландиола и частичного гидролиза диметилдиметокси-, диметилдиацетокси- и диметилдихлорсилана. Установлено, что в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул путем гомофункциональной конденсации для диметилсиландиола и путем гетерофункциональной конденсации продуктов гидролиза для трех последующих мономеров. Позвенность сборки в ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ обусловлена недостатком гидролизующего агента в зоне реакции гетерофазных процессов из-за низкой растворимости реагентов и медленной диффузии воды в зону реакции, а также увеличением вклада реакций внутримолекулярной гетерофункциональной конденсации.

Список литературы:

1. Hunter M.J. // Chem. Abs. 1953. V. 47. P. 10274.
2. Patnode W.J., Wilcock D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 358–363.
3. Greber G., Metzinger L. // Makromol. Chem. 1960. V. 39. P. 167–188.
4. Fletcheer H.J., Hunter M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2918–2922.
5. Сахарова И.В., Копылов В.М., Бараконь Л.М. // РЖ ВИНТИ. 1984. № 758084. С. 153–156.
6. Fletcheer H.J., Hunter M.J., Currie C.C. // Chem. Abst. 1947. V. 71. P. 3116.
7. Burkhard C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 2173–2174.
8. Андрианов К.А. Способ получения искусственной смолы: А. с. 55899 СССР. № М 13214: заявл. 27.12.1937; опубл. 31.11.1939.
9. Андрианов К.А. // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 633–638.
10. Sprung M.M., Guenther F.O. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6045–6047.
11. Lasocki L. // Roczn. Chem. 1957. V. 31. P. 837–845.
12. Плеханова Н.С., Иванов В.В., Копылов В.М., Киреев В.В. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 2004. Т. 46 № 2. С. 228–233.
13. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966. 332 с.
14. Чернышев Е.А., Иванов П.В., Голубых Д.Н. // Изв. РАН. Сер. хим., 2001. № 11. С. 1909–1919.
15. Воронков М.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 5. С. 824–835.
16. Voronkov M.G. // J. Organometal. Chem. 1998. V. 557. № 1. P. 143–155.
17. Иванов П.В., Гельперин Н.И., Киреев В.В. // Высокомолек. соед., 1985. Т. 27 (А). № 5. С. 1041–1046.
18. Мажорова Н.Г., Иванов П.В. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 55–61.
19. Мажорова Н.Г. Сопоставительный анализ макрокинетических закономерностей гидролиза органохлор- и органоалкоксисиланов: дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2015. 134 с.
20. Голубых Д.Н. Закономерности химической сборки органосилоксанов в частичном гидролизе диорганодихлорсиланов: дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2002. 132 с.
21. Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосиланолов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 3–22.

22. Андрианов К.А., Дубровина В.Г. // ДАН СССР. 1956. Т. 108. С. 83–86.
23. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968. 702 с.
24. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.
25. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992. 512 с.
26. Иванов П.В., Погодин В.А. // Тез. докл. X Всерос. конф. «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». Москва, 26-30 мая 2005. М., 2005. С. 57.
27. Бутузов А.В., Иванов П.В. // Тез. докл. VI Молодежн. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии» Москва, 11-12 ноября 2015. М., 2015. С. 11.
28. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 368 с.

References:

1. Hunter M.J. // Chem. Abs. 1953. Vol. 47. P. 10274.
2. Patnode W.J., Wilcock D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 358–363.
3. Greber G., Metzinger L. // Makromol. Chem. 1960. Vol. 39. P. 167–188.
4. Fletchear H.J., Hunter M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. P. 2918–2922.
5. Sakharova I.V., Kopylov V.M., Barakon' L.M. // RG VINITI. 1984. № 758084. P. 153–156.
6. Fletchear H.J., Hunter M.J., Currie C.C. // Chem. Abst. 1947. V. 71. P. 3116.
7. Burkhard C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1945. Vol. 67. P. 2173–2174.
8. Andrianov K.A. A Method of producing synthetic resin: A. c. 55899 USSR. № M 13214: zayavl. 27.12.1937; opubl. 31.11.1939 (Pat. № M 13214. 27.12.1937, publ. 31.11.1939)..
9. Andrianov K.A. // Zh. Obshch. Khim. (J. Gen. Chem.) 1946. Vol. 16. P. 633–638. (in Russ.)
10. Sprung M.M., Guenther F.O. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 6045–6047.
11. Lasocki L. // Roczn. Chem. 1957. Vol. 31. P. 837–845.
12. Plekhanova N.S., Ivanov V.V., Kopylov V.M., Kireev V.V. // Polym. Sci. Ser. A. 2004. Vol. 46. № 2. P. 114–118.
13. Sokolov L.B. Polikondensationnyi metod sinteza polimerov [The Polycondensation Method of Polymer Synthesis]. M.: Khimiya, 1966. 332 p.
14. Chernyshev E.A., Ivanov P.V., Golubykh D.N. // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50. № 11. P. 1998–2009.
15. Voronkov M.G. // Russ. Chem. Bull. 1998. Vol. 47. P. 795–806.
16. Voronkov M.G. // J. Organometal. Chem. 1998. Vol. 557. № 1. P. 143–155.
17. Ivanov P.V., Gel'perin N.I., Kireyev V.V. // Polym. Sci. U.S.S.R., 1985. Vol. 27. № 5. P. 1166–1173.
18. Mazhorova N.G., Ivanov P.V. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.), 2013. Vol. 8. № 5. P. 55–61.
19. Mazhorova N.G. // Sopostavitel'nyj analiz makrokineticheskikh zakonemnostei gidroliza organochlor- i organoalkoxysilanov (Comparative analysis of macrokinetic regularities of hydrolysis organochlor- and organoalkoxysilanes): dissertation. Moscow, 2015. 134 p.
20. Golubykh D.N. Zakonomnosti himicheskoi sborki organosiloksanov v chastichnom gidrolize diorganodichlorosilanov (Regularities of chemical assembling of organosiloxanes in partial hydrolysis of diorganodichlorosilanes): dissertation. Moscow, 2002. 132 p.
21. Ivanov P.V. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.)/ 2011. Vol. 6. № 3. P. 3–22.
22. Andrianov K.A., Dubrovina V.G. // Dokl. Akadem. Nauk USSR. 1956. Vol. 108. P. 83–86. (in Russ.)
23. Andrianov K.A. Metodi elementoorganicheskoi himii [Methods in Heteroorganic Chemistry. Silicon]. M.: Nauka, 1968, 702 p.
24. Sokolov L.B. Osnovy sinteza polimerov metodom polikondensatsii [Introduction to Synthesis of Polymers by Polycondensation]. M.: Khimiya, 1979. 264 p.
25. Kireyev V.V. Visokomolekularnie soedineniya [Macromolecular compounds]. M.: Vysh. shk., 1992. 512 p.
26. Ivanov P.V., Pogodin V.A. // Tез. Dokl. X Vseros. Konf. «Kremniorganicheskie soedineniya; sintez, svoistva, primeneniye» (Abstrs. X Vseros. Konf. Organosilicon Compounds: Synthesis, Properties, Application). Moscow, 26-30 may 2005. M., 2005. P. 57.
27. Butuzov A.V., Ivanov P.V. // Books of abstracts XIV Y. Scient. Conf. «High-tech in chemical engineering». Moscow, 11 - 12 November 2015. M., 2015. P. 11. (in Russ.)
28. Kuchanov S.I. Metodi kineticheskikh raschetov v himii polimerov [Methods of kinetic calculations in polymer chemistry]. M.: Khimiya, 1978. 368 p.

ТЕПЛОВОЙ УДАР И ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРМОУПРУГОСТЬ

А.Ю. Стригунова[@], студент, Э.М. Карташов, профессор

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра высшей и прикладной математики,
Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: nialitta@list.ru

В работе рассмотрена проблема теплового удара для массивного тела в различных условиях нагрева и охлаждения; выявлен наиболее опасный режим температурного воздействия; исследовано влияние инерционных эффектов на величину возникающих термических напряжений.

Ключевые слова: тепловой удар, нагрев, охлаждение, скачкообразное изменение температуры, напряжение.

THERMAL SHOCK AND DYNAMIC THERMOELASTICITY

A.Yu. Strigunova[@], E.M. Kartashov

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: nialitta@list.ru

This paper considers the problem of thermal shock in the case of a massive body in different conditions of heating and cooling. The most dangerous mode of heating was identified. The influence of inertial effects on the value of emerging thermal stress was investigated.

A new equation of compatibility of stress with the inertial effects, which generalizes the known Beltrami-Mitchell relation for quasi-static cases, was obtained by methods of the tensor algebra. The theory of thermal shock in solids was developed in terms of dynamic problems of thermoelasticity in different forms of heat stress: temperature heating; thermal heating; heating medium. Equations for the calculation the jumps in the front of thermoelastic waves were obtained. The most dangerous mode of thermal shock was identified.

The effect of relaxation in thermal problems was described in the context of the investigation of thermal stress state of a massive body. It was shown that an increase in relaxation time, i.e. heating rates of the boundary surface of the body, causes a reduction of thermal stress maxima. Original results of the thermal reaction of a solid to cooling were obtained. It was shown that, in comparison with the heating mode, the cooling mode is more devastating, especially for near-surface layers of solids. The role of the relaxation temperature in the cooling mode was identified. New functional structures were proposed as analytical solutions to the major dynamic problems of thermomechanics on the basis of the use of the Kar functions, which are relatively new.

Keywords: thermal shock, heat mode of loading, cooling, abrupt change in temperature, voltage.

Введение

Проблема термического удара – одна из центральных в термомеханике в связи с созданием мощных излучателей энергии и их использованием в различных технологических операциях. Ее исследования на основе моделей динамической и квазистатической термоупругости получили широкое развитие: изучены физические закономерности термонапряженного

состояния в изотропных и анизотропных упругих телах на основе классических феноменологий Фурье и Максвелла-Каттанео-Лыкова о конечной скорости распространения теплоты в твердых телах; развита обобщенная теория сопряжения термомеханических полей с полями различной физической природы (электрических, магнитных); сформулированы определяющие соотношения линеаризованной теории с учетом тепловой памяти; установлена связь макро-

скопического поведения сплошной среды с внутренними параметрами состояния среды и скоростью их изменения во времени. Систематизация результатов, накопленных в этой области термомеханики, дана в обзорах [1, 2] и книге [3].

Определяющие соотношения динамической термоупругости. Пусть D – конечная или частично ограниченная выпуклая область пространства $M(x, y, z)$, находящаяся в условиях термонапряженного состояния; S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D ; $\vec{n}$ – внешняя нормаль к S – вектор, непрерывный в точках S ; $T(M, t)$ – распределение температуры в области D при $t > 0$; T_0 – начальная температура, при

$$\sigma_{ij}(M, t) = 2\mu\varepsilon_{ij}(M, t) + [\lambda\varepsilon_{ii}(M, t) - (3\lambda + 2\mu)\alpha_T(T(M, t) - T_0)]\delta_{ij}; \quad (3)$$

$M \in D, t > 0$,

где ρ – плотность; $\mu = G$, $\lambda = 2G\nu/(1-2\nu)$ – изотермический коэффициент Ламе; ν – коэффициент Пуассона, при этом $2G(1+\nu) = E$; E – модуль Юнга; G – модуль сдвига; α_T – коэффициент линейного теплового расширения; δ_{ij} – символ Кронекера; $\tilde{\varepsilon}(M, t) = U_{i,j}(M, t) = \varepsilon_{ii}(M, t)$ – объемная деформация, связанная с суммой нормальных напряжений $\bar{\sigma}(M, t) = \sigma_{nn}(M, t)$ ($n = x, y, z$) соотношением

$$\tilde{\varepsilon}(M, t) = \frac{1-2\nu}{E} \bar{\sigma}(M, t) + 3\alpha_T [T(M, t) - T_0]. \quad (4)$$

$$\varepsilon_{ij}(M, t) = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij}(M, t) - \frac{\nu}{E} \sigma_{nn}(M, t) \delta_{ij} + \alpha_T [T(M, t) - T_0] \delta_{ij}. \quad (6)$$

Свернем в (5) тензоры по индексам $m = n$: $\varepsilon_{ij,nn} - \varepsilon_{in,jn} - \varepsilon_{nj,ni} - \varepsilon_{nn,ji} = 0$ и подставим правые части соотношения (6). Произведя преобразования с ис-

$$\begin{aligned} & (1+\nu)\sigma_{ij,nn}(M, t) + \sigma_{nn,ji}(M, t) + \frac{\nu(1+\nu)}{(1-\nu)} F_{n,n}(M, t) \delta_{ij} + (1+\nu)[F_{i,j}(M, t) + F_{j,i}(M, t)] + \\ & + E\alpha_T \left[\frac{1+\nu}{1-\nu} (T(M, t) - T_0)_{,nn} \delta_{ij} + (T(M, t) - T_0)_{,ij} \right] = \\ & = \frac{(1+\nu)}{2G} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[2\sigma_{ij}(M, t) - \frac{\nu}{1-\nu^2} \sigma_{nn}(M, t) \delta_{ij} + \frac{2G(2+\nu)}{1-\nu} \alpha_T (T(M, t) - T_0) \delta_{ij} \right], \quad M \in D, t > 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Выражение (7) является обобщенным уравнением Бельтрами-Митчелла на динамические задачи. Этот случай впервые рассмотрел В. Новацкий, используя уравнения эластокинетики в напряжениях, однако конечный результат имеет форму, отличную от (7) и менее удобную для практических приложений. В этом смысле уравнение (7) представляет самостоятельный интерес для термомеханики.

Термонапряженное состояние области D при $t > 0$ может возникать при различных режимах теплового воздействия на границу S , создающих термический удар. К ним можно отнести наиболее распространенные на практике случаи: температурный нагрев

которой область D находится в ненапряженном и недеформируемом состоянии.

Пусть $\sigma_{ij}(M, t), \varepsilon_{ij}(M, t), U_i(M, t)$, ($i, j = x, y, z$) – соответственно компоненты тензоров напряжения, деформации и вектора перемещения, удовлетворяющие основным уравнениям (несвязанной) термоупругости [3]: уравнениям движения (с учетом объемных сил), геометрическим соотношениям и физическим уравнениям (в индексных обозначениях):

$$\sigma_{ij,j} + F_i(M, t) = \rho \ddot{U}_i(M, t); \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ij}(M, t) = (1/2)[U_{i,j}(M, t) + U_{j,i}(M, t)]; \quad (2)$$

Исключая в (2) компоненты вектора перемещения, приходим к известному уравнению совместности деформаций в виде $\gamma_{pmj}\gamma_{qni}\varepsilon_{ij,mn}(M, t) = 0$, где γ_{ijk} – альтернативный (антисимметричный) тензор ($p, q, m, n = x, y, z$). Это уравнение можно расписать подробнее:

$$\varepsilon_{ij,mn} - \varepsilon_{im,jn} - \varepsilon_{nj,mi} - \varepsilon_{nm,ji} = 0. \quad (5)$$

Выразим из (3) деформации через напряжения

пользованием (1), (2) и свойств тензорной алгебры, найдем следующее основное уравнение динамической термоупругости в напряжениях:

$T(M, t) = T_c, M \in S, t > 0$ ($T_c > T_0$); тепловой нагрев $\frac{\partial T(M, t)}{\partial n} = -\frac{1}{\lambda_T} q_0, M \in S, t > 0$ (λ_T – теплопроводность материала; q_0 – величина теплового потока); нагрев средой $\frac{\partial T(M, t)}{\partial n} = -h[T(M, t) - T_c], M \in S, t > 0$ (h – относительный коэффициент теплообмена; T_c – температура окружающей среды ($T_c > T_0$)). В равной степени могут быть рассмотрены и случаи равномерного охлаждения.

В качестве применения соотношения (7) рассмотрим случай, имеющий важное значение для многих практических приложений. Упругое полупространство $z \geq l$, первоначально находящееся при температу-

ре $T_0 \geq 0$, подвергается на границе различным режимам теплового воздействия, создающим термический удар, а именно: 1) температурный нагрев $T(z, t)|_{z=l} = T_c, t > 0$ ($T_c > T_0$); 2) тепловой нагрев $\frac{\partial T(z, t)}{\partial z}|_{z=l} = -\frac{1}{\lambda_T} q_0, t > 0$; 3) нагрев средой $\frac{\partial T(z, t)}{\partial z}|_{z=l} = h[T(z, t)|_{z=l} - T_c], t > 0$. В этих условиях при одномерном движении величины $U_x = U_y = 0$; $U_z = U_z(z, t)$; $\varepsilon_{zx} = \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{xy} = 0$; $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{zz}(z, t)$; напряжения $\sigma_{ij} = 0$ для $i \neq j$ и $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(z, t)$ для $i = j$. Уравнение (7) при отсутствии объемных сил и для свободной от напряжения границы тела приводит к следующей динамической задаче термоупругости:

$$\frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial z^2} - \frac{1}{\nu_p^2} \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial t^2} = \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \alpha_T \rho \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial t^2}, z > l, t > 0; \quad (8)$$

$$\sigma_{xx}(z, t) = \sigma_{yy}(z, t) = \frac{\nu}{1-\nu} \sigma_{zz}(z, t) - \frac{E \alpha_T [T(z, t) - T_0]}{1-\nu}, \quad (12)$$

при этом

$$\varepsilon_{zz}(z, t) = \frac{1-2\nu}{2G(1-\nu)} \sigma_{zz}(z, t) + \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \alpha_T [T(z, t) - T_0]. \quad (13)$$

Уравнение (8) впервые получила Даниловская непосредственно из соотношений (1)-(3) и независимо от нее Т. Мура, который, по-видимому, не знал о ранней и более общей работе Даниловской.

Вначале рассмотрим нагрев.

Температурная функция $T(z, t)$, входящая в (8)-(13), есть решение задачи:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, z > l, t > 0 \\ T(z, 0) &= T_0, z \geq l, |T(z, 0)| < \infty, z \geq l, t \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

включающей также один из трёх видов граничных условий, указанных выше. Для проведения численного эксперимента введем безразмерные переменные:

$$\xi = \frac{\nu_p(z-l)}{a}, \quad \tau = \frac{\nu_p^2 t}{a}, \quad Bi^* = \frac{ha}{\nu_p};$$

$$W(\xi, \tau) = \begin{cases} \frac{T(z, t) - T_0}{T_c - T_0}, & \text{1-я и 3-я краевые задачи;} \\ \frac{T(z, t) - T_0}{(q_0/\lambda_T)(a/\nu_p)}, & \text{2-я краевая задача;} \end{cases}$$

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = \begin{cases} \frac{\sigma_{zz}(z, t)}{\tilde{s}(T_c - T_0)}, & \text{1-я и 3-я краевые задачи;} \\ \frac{\sigma_{zz}(z, t)}{\tilde{s}(q_0/\lambda_T)(a/\nu_p)}, & \text{2-я краевая задача;} \end{cases}$$

$$\sigma_{zz}|_{t=0} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial t}|_{t=0} = 0, \quad z \geq l; \quad (9)$$

$$\sigma_{zz}(z, t)|_{z=l} = \sigma_{zz}(z, t)|_{z=\infty}, \quad t > 0; \quad (10)$$

где

$$\nu_p = \sqrt{\frac{2G(1-\nu)}{\rho(1-2\nu)}} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}. \quad (11)$$

– скорость распространения волны расширения в упругой среде, близкая к скорости звука. Остальные компоненты тензора напряжения, отличные от нуля, согласно (3)-(4) имеют вид:

где $\tilde{s} = \alpha_T E / (1-2\nu)$. Введем далее новые (в термомеханике) функции – Кар-функции:

$$Kr_1(\xi, \tau) = \frac{1}{2} \exp(\tau - \xi) \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right);$$

$$Kr_2(\xi, \tau) = \frac{1}{2} \exp(\tau + \xi) \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right);$$

$$Kr_3(\xi, \tau) = \exp(\tau - \xi) \Phi^* (\sqrt{\tau - \xi});$$

$$Kr_4(\xi, \tau) = \exp(\tau - \xi),$$

где $\Phi^*(z) = 1 - \Phi(z)$, где $\Phi(z) = \left(2/\sqrt{\pi}\right) \int_0^z \exp(-y^2) dy$ – функция Лапласа.

Находим искомое решение из (8)-(11) в координатах:

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = \sigma_{\xi\xi}^{(1)} + \begin{cases} 0, (\tau < \xi), \left(t < \frac{z-l}{\nu_p}\right) \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau), (\tau > \xi), \left(t > \frac{z-l}{\nu_p}\right) \end{cases}, \quad (15)$$

где для температуры нагрева

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) &= -[Kr_1(\xi, \tau) + Kr_2(\xi, \tau)] \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) &= Kr_4(\xi, \tau) \end{aligned} \right\}, \quad (16)$$

для теплового нагрева

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) &= -[Kr_1(\xi, \tau) - Kr_2(\xi, \tau)] \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) &= Kr_4(\xi, \tau) - Kr_3(\xi, \tau) \end{aligned} \right\}, \quad (17)$$

для нагрева средой

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) &= - \left[\frac{Bi^*}{Bi^* + 1} Kr_1(\xi, \tau) + \frac{Bi^*}{Bi^* - 1} Kr_2(\xi, \tau) \right] - \frac{2Bi^{*2}}{Bi^{*2} - 1} Kr_2(Bi^* \xi, Bi^{*2} \tau) \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) &= \frac{Bi^{*2}}{Bi^{*2} - 1} \left[\frac{Bi^* - 1}{Bi^*} Kr_4(\xi, \tau) - \frac{1}{Bi^*} Kr_3(\xi, \tau) - Kr_3(Bi^* \xi, Bi^{*2} \tau) \right] \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

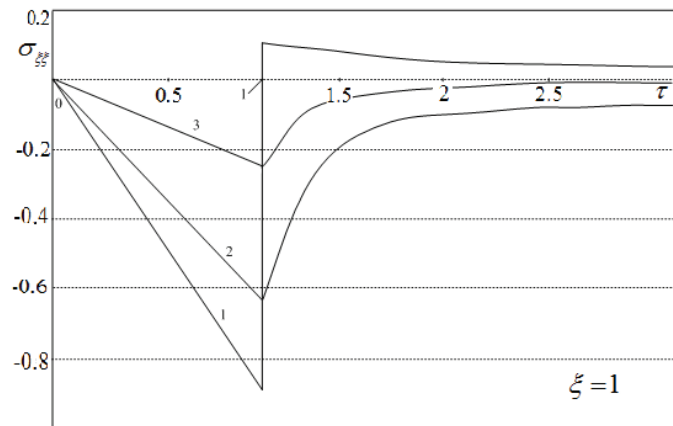


Рис. 1. Изменение напряжения $\sigma_{\xi\xi}$ со временем в сечении $\xi = 1$: 1 – температурный нагрев; 2 – тепловой нагрев; 3 – нагрев средой ($Bi^* = 0.5$).

На рис. 1 представлены характерные кривые зависимости динамического температурного напряжения $\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)$ от времени в сечении $\xi = 1$, рассчитанные по (15)–(18). Как следует из (15), вначале в фиксированном сечении возникает только составляющая напряжения $\sigma_{\xi\xi}^{(1)}$ – продольная упругая волна, фронт которой движется со скоростью v_p от поверхности внутрь тела. В момент времени $\tau = 1$ к сечению $\xi = 1$ приходит волна $\sigma_{\xi\xi}^{(2)}$, и напряжение $\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)$ скачкообразно возрастает (переходя в область положительных – растягивающих значений при температурном нагреве) и затем быстро убывает до нуля, достигая квазистатических значений $\sigma_{\xi\xi} = 0$. В случае теплового нагрева и нагрева средой напряжение плавно без скачка изменяется непрерывно, возрастает при прохождении волны расширения, оставаясь сжимающим при всех $t > 0$. Из кривых рис. 1 следует, что режим (16) (при внезапном температурном нагреве) является наиболее опасным по сравнению с другими (17) и (18). Таким образом, процесс распространения термоупругих напряжений на основе динамической модели не является чисто диффузионным, а связан с распространением термоупругих волн.

Эффект релаксации и его влияние на тепловой удар. Скачкообразное изменение температуры поверхности полупространства от T_0 до T_c ($T_c > T_0$), положенное в основу решения, представляет собой математическую идеализацию, которая практически может осуществиться с некоторым приближением лишь при очень больших Био ($Bi = \frac{\alpha}{\lambda_T} l$, α – коэффициент теплоотдачи); физически подобная ситуация

осуществиться не может. Однако подобное ограничение не исключает из рассмотрения большое количество задач термомеханики по температурному (внезапному) нагреву. Тем не менее, для полноты изучения данной проблемы выполним исследование задачи термоупругости в случае, когда температура поверхности $T(l, t) = \varphi_1(t)$ возрастает от T_0 по линейному закону и достигает T_c за малый, но отличный от нуля интервал времени (рис. 2):

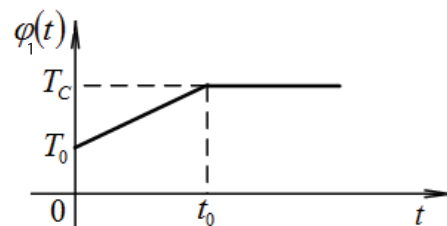


Рис. 2. Изменение температуры поверхности упругого полупространства при нагреве

$$\varphi_1(t) = \frac{T_c - T_0}{t_0} [t - \eta(t - t_0)(t - t_0)] + T_0,$$

где $\eta(z)$ – функция Хевисайда. В системе безразмерных координат функция $\varphi_1(t)$ имеет вид

$$\varphi_1(\tau) = \frac{\tau}{\tau_0} - \eta(\tau - \tau_0) \left(\frac{\tau}{\tau_0} - 1 \right),$$

где $\tau_0 = v_p^2 t_0 / a$.

В пространстве изображений (по Лапласу) находим искомые функции:

$$\left. \begin{aligned} \bar{W}(\xi, p) &= \frac{1}{\tau_0} \frac{1}{p^2} \left(e^{-\xi\sqrt{p}} - e^{-\xi\sqrt{p-\tau_0 p}} \right) \\ \bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, p) &= -\frac{1}{\tau_0 p(p-1)} \left(e^{-\xi\sqrt{p}} - e^{-\xi\sqrt{p-\tau_0 p}} \right) + \frac{1}{\tau_0 p(p-1)} \left[e^{-\xi p} - e^{-(\tau_0+\xi)p} \right] \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Переходя к оригиналам, находим

$$\left. \begin{aligned} W(\xi, \tau) &= \Psi(\xi, \tau) \equiv \frac{1}{\tau_0} \left[\left(\tau + \frac{\xi^2}{2} \right) \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} \right) - \xi \sqrt{\tau/\pi} e^{-\frac{\xi^2}{4\tau}} \right]; (0 \leq \tau \leq \tau_0) \\ W(\xi, \tau) &= \Psi(\xi, \tau) - \Psi(\xi, \tau - \tau_0); (\tau \geq \tau_0) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) &= F(\xi, \tau) \equiv \frac{1}{\tau_0} \left\{ \eta(\tau - \xi) (e^{\tau-\xi} - 1) + \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} \right) \right\} - \\ &- \frac{1}{2} \left[e^{\tau-\xi} \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right) + e^{\tau+\xi} \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right) \right]; (0 \leq \tau \leq \tau_0) \\ \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) &= F(\xi, \tau) - F(\xi, \tau - \tau_0); (\tau \geq \tau_0) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

В рассматриваемом случае напряжения изменяются непрерывно, однако их производные по време-

ни и по пространственной координате имеют разрывы, которые распространяются со скоростью v_p .

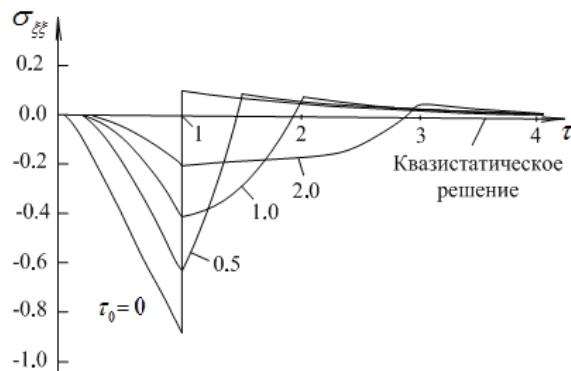


Рис. 3. Изменение напряжения (21) со временем в сечении $\xi = 1$.

На рис. 3. показаны графики зависимости напряжения $\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)$ от времени τ в точке $\xi = 1$ при различных значениях $\tau_0 = v_p^2 t_0 / a$. Как можно видеть из графиков, максимум напряжений быстро уменьшается с увеличением τ_0 . При $\tau_0 = 3$ этот максимум составляет лишь около 14% от его значения при $\tau = 0$ (мгновенный нагрев). Например, для углеродистой стали ($\nu = 0.3$; $G = 8 \cdot 10^9$ Н/м²; $\rho = 7.85 \cdot 10^3$ кг/м³; $a = 13 \cdot 10^{-6}$ м²/с) из формулы получаем скорость волны расширения $v_p = 6 \cdot 10^3$ м/с, а зависимость между времени t и безразмерной переменной τ будет иметь вид $t = 3.7 \cdot 10^{-13} \tau$ с. При значении $\tau_0 = 3$ время нагрева будет $t_0 = 10^{-12}$ с.

Для органического стекла ПММА ($\lambda = 2.26 \cdot 10^9$ Н/м²; $\mu = 3.8 \cdot 10^8$ Н/м²; $\rho = 1.2 \cdot 10^3$ кг/м³; $a = 1.13 \cdot 10^{-7}$ м²/с) скорость волны расширения $v_p = 1.6 \cdot 10^3$ м/с, а зависи-

мость $\tau(t)$ будет $t = 0.44 \cdot 10^{-13} \tau$ с. При $\tau_0 = 3$ время нагрева составляет $t_0 = 10^{-13}$ с.

Эти результаты показывают, что даже при столь малой продолжительности нагрева максимум динамических напряжений снижается по сравнению с его значениями при скачкообразном изменении температуры поверхности тела.

Охлаждение. Теперь рассмотрим сравнительно новый эффект в теории теплового удара – охлаждение поверхности упругого полупространства.

Итак, пусть температурная функция удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}; (z > l; t > 0) \quad (22)$$

начальному условию

$$T(z, t)|_{t=0} = T_0, \quad (z \geq l) \quad (23)$$

одному из трех видов граничных условий:

$$T(z, t)|_{z=l} = T_c; \quad (t > 0) \text{ – температурное охлаждение} \quad (24)$$

$$\left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=l} = \frac{1}{\lambda_T} q_0; \quad (t > 0) \text{ – тепловое охлаждение,} \quad (25)$$

$$\left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=l} = h[T(z, t)|_{z=l} - T_c], \quad (t > 0) \text{ – охлаждение средой,} \quad (26)$$

и условию ограниченности

$$|T(z, t)| < \infty. \quad (z \geq l; t \geq 0) \quad (27)$$

где $T_c < T_0$.

Введём безразмерные переменные:

$$\xi = \frac{\nu_p(z-l)}{a}; \quad \tau = \frac{\nu_p^2 t}{a^2}; \quad Bi^* = \frac{ha}{\nu_p};$$

$$W(\xi, \tau) = \begin{cases} \frac{T(z, t) - T_c}{T_0 - T_c} & (1\text{-я и } 3\text{-я краевые задачи}); \\ \frac{T(z, t) - T_c}{(q_0/\lambda_T)(a/\nu_p)} & (2\text{-я краевая задача}) \end{cases}; \quad \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = \begin{cases} \frac{\sigma_{zz}(z, t)}{S(T_0 - T_c)} & (1\text{-я и } 3\text{-я краевые задачи}); \\ \frac{\sigma_{zz}(z, t)}{S(q_0/\lambda_T)(a/\nu_p)} & (2\text{-я краевая задача}); \end{cases}$$

Для функции $W(\xi, \tau)$ получаем задачу:
(1-я и 3-я краевые задачи)

$$\begin{cases} \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W(\xi, \tau)}{\partial \xi^2}, & (\xi > 0; \tau > 0); \\ W(\xi, \tau)|_{\tau=0} = 1, & (\xi \geq 0); \\ W(\xi, \tau)|_{\xi=0} = 0, & (\tau > 0); \\ \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi}|_{\xi=0} = Bi^* W(\xi, \tau), & (\tau > 0); \\ |W(\xi, \tau)| < \infty, & (\xi \geq 0; \tau \geq 0). \end{cases} \quad (28)$$

(2-я краевая задача):

$$\begin{cases} \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W(\xi, \tau)}{\partial \xi^2}, & (\xi > 0; \tau > 0); \\ W(\xi, \tau)|_{\tau=0} = 0, & (\xi \geq 0); \\ \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi}|_{\xi=0} = 1, & (\tau > 0); \\ |W(\xi, \tau)| < \infty, & (\xi \geq 0; \tau \geq 0). \end{cases} \quad (29)$$

Решение задач (28) и (29) имеет вид:

$W(\xi, \tau) = \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right)$ при температурном охлаждении;

$W(\xi, \tau) = 1 - 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{4\tau}} + \xi \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right)$ при тепловом охлаждении;

$W(\xi, \tau) = \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right) + e^{2Bi^*\xi + Bi^{*2}\tau} \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + Bi^*\sqrt{\tau}\right)$ при охлаждении средой.

Структура напряжения имеет вид

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) + \begin{cases} 0, & \left(\tau < \xi; \tau < \frac{z-l}{v_p}\right); \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau), & \left(\tau > \xi; \tau > \frac{z-l}{v_p}\right). \end{cases} \quad (30)$$

Но в соответствии с введенными выше Кар-функциями составляющие напряжения в (30) можно записать в виде:

– для температурного охлаждения

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) &= K_{\eta_1}(\xi, \tau) + K_{\eta_2}(\xi, \tau), \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) &= -e^{\tau-\xi}; \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

– для теплового охлаждения

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) &= K_{\eta_1}(\xi, \tau) + K_{\eta_2}(\xi, \tau), \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) &= -e^{\tau-\xi} + K_{\eta_3}(\xi, \tau); \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

– для охлаждения средой

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) &= \frac{Bi^*}{Bi^*+1} K_{\eta_1}(\xi, \tau) + \frac{Bi^*}{Bi^*+1} K_{\eta_2}(\xi, \tau) + \frac{2Bi^{*2}}{Bi^{*2}-1} K_{\eta_2}(Bi^*\xi, Bi^{*2}\tau); \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) &= -\frac{Bi^{*2}}{Bi^{*2}-1} \left[\frac{Bi^*-1}{Bi^*} e^{\tau-\xi} - \frac{1}{Bi^*} K_{\eta_3}(\xi, \tau) - K_{\eta_3}(Bi^*\xi, Bi^{*2}\tau) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

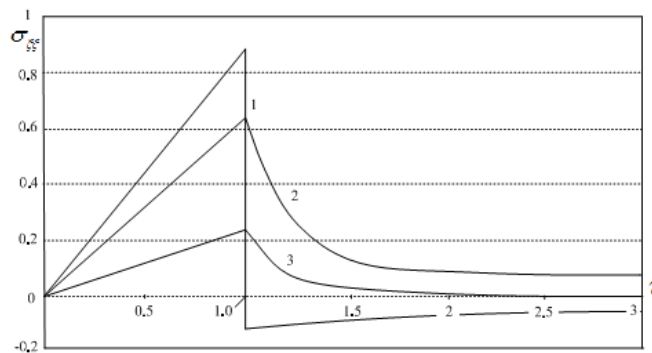


Рис. 4. Зависимость напряжения $\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)$ от τ в сечении $\xi = 1$ для температурного охлаждения (1), теплового охлаждения (2), охлаждения средой (3) при $Bi^* = 0,5$.

На рис. 4 приведены зависимости напряжения $\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)$ от времени τ в сечении $\xi = 1$ при различных режимах охлаждения, рассчитанные по соотношениям (30)–(31). Здесь также справедливы все закономерности процесса, описанные выше, с той лишь разницей, что вместо волны расширения в указанное сечение приходит волна сжатия. В то же время эти кривые наглядно показывают, что режим охлаждения, создавая напряжения растяжения, является более опасным для материала среды, чем режим нагрева, и температурное охлаждение, как и при нагреве, является более разрушительным.

Эффект релаксации при охлаждении. Рассмотрим случай, когда температура поверхности упругого полупространства $z > 1$ убывает от начального значения T_0 по линейному закону и достигает конечного значения T_C за малый, но отличный от нуля интервал времени t_0 , называемый временем релаксации.

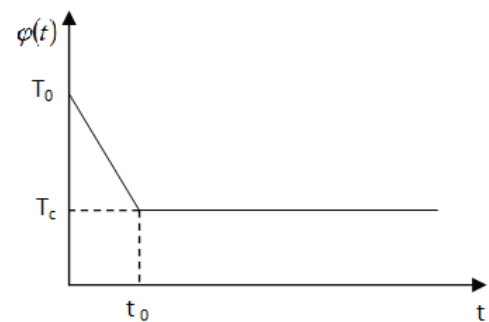


Рис. 5. Изменение температуры поверхности упругого полупространства при охлаждении.

$$\varphi(t) = T_0 - \frac{T_0 - T_C}{t_0} [t - \eta(t - t_0)(t - t_0)].$$

В системе безразмерных координат функция $\varphi(t)$ имеет вид

$$\varphi(\tau) = \frac{\tau}{\tau_0} - \eta(\tau - \tau_0) \left(\frac{\tau}{\tau_0} - 1 \right),$$

где $\tau_0 = \nu_p^2 t_0 / a$.

В пространстве изображений (по Лапласу) находим искомые функции:

$$\left. \begin{aligned} \bar{W}(\xi, p) &= \frac{1}{\tau_0} \frac{1}{p^2} \left(e^{-\xi \sqrt{p - \tau_0 p}} - e^{-\xi \sqrt{p}} \right) \\ \bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, p) &= -\frac{1}{\tau_0 p(p-1)} \left(e^{-\xi \sqrt{p - \tau_0 p}} - e^{-\xi \sqrt{p}} \right) + \frac{1}{\tau_0 p(p-1)} \left[e^{-(\tau_0 + \xi)p} - e^{-\xi p} \right] \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Переходя к оригиналам, находим

$$W(\xi, \tau) = \frac{1}{\tau_0} \left[\xi \sqrt{\tau/\pi} e^{-\frac{\xi^2}{4\tau}} - \left(\tau + \frac{\xi^2}{2} \right) \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} \right) \right]; \quad (0 \leq \tau \leq \tau_0) \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) &= \frac{1}{\tau_0} \left\{ \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} \right) + \eta(\tau - \xi)(1 - e^{-\tau - \xi}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left[e^{\tau + \xi} \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right) + e^{\tau - \xi} \Phi^* \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right) \right] \right\}; \quad (0 \leq \tau \leq \tau_0) \end{aligned} \quad (36)$$

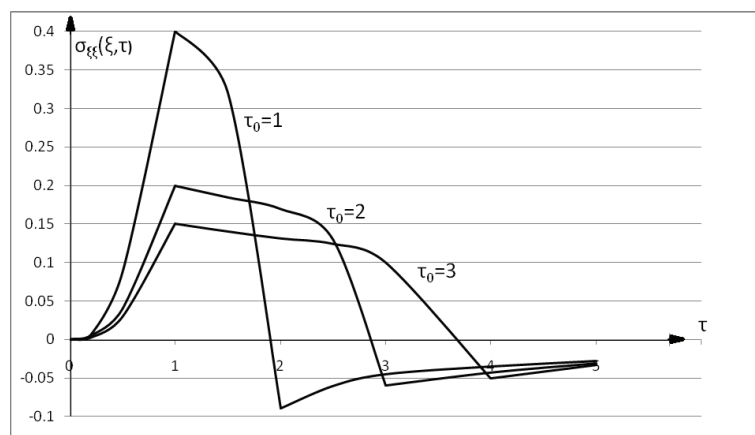


Рис. 6. Зависимость напряжения от времени в сечении $\xi=1$ при различных временах релаксации.

Здесь получен результат о влиянии скорости охлаждения граничной поверхности тела на его термоупругую реакцию. Чем больше время охлаждения, тем меньше максимум напряжений растяжения.

Выводы

В работе рассмотрены различные термонапряженные состояния массивного тела, возникающие при различных режимах теплового воздействия на его границу. Показано, что процесс распространения термоупругих напряжений на основе динамической модели не является чисто диффузионным, а связан с распространением термоупругих волн.

Показано, что внезапный температурный нагрев является наиболее опасным по сравнению с другими режимами. Однако, при учёте в расчетах времени релаксации (даже при малой продолжительности нагрева) видно, что максимум динамических напряжений снижается по сравнению с его значениями при скачкообразном изменении температуры.

Показано также, что режим охлаждения, создавая напряжения растяжения, является более опасным для материала, чем режим нагревания. Температурное охлаждение, как и при нагреве, является более разрушительным. Однако, с увеличением времени охлаждения, максимум напряжений растяжения уменьшается.

Список литературы:

1. Карташов Э.М., Бартенев Г.М. / В кн.: Итоги науки и техники, серия Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1988 Т. 25. С. 3-88.
2. Карташов Э.М., Партон В.З. / В кн.: Итоги науки и техники, серия Механика деформируемого твердого тела. М.: ВИНТИ, 1991 Т. 22. С. 55-127.
3. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. М.: Изд-во URSS, 2012. 970 с.

О ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А.Б. Чаадаев[@], инженер-исследователь

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, 119991 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: vdcentr@rambler.ru

В дифференциальных уравнениях первого, второго и третьего порядков с граничными условиями, соответствующими их точным решениям, произведена замена неоднородного члена и дифференциального оператора соответствующего порядка на разность операторов Лапласа в прямой и повернутой системах координат. Численное решение, полученное при решении уравнения-заменителя, соответствует точному решению исходных уравнений.

Ключевые слова: *уравнение Пуассона, дифференциальное уравнение в частных производных, краевая задача, разность операторов Лапласа, повернутая система координат, метод установления, уравнение-заменитель, оператор Милна, структура функции, компьютерное моделирование.*

ABOUT SOME SUPPLEMENTARY POSSIBILITY FOR NUMERICAL SOLUTION OF PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS

A.B. Chaadaev[@]

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: vdcentr@rambler.ru

A substitution of an non-homogeneous term and of a differential operator by the difference of Laplace operators in the direct co-ordinate system and in the turned one in the partial differential equations of first, second and third order is proposed. The numerical solution obtained by solving the substituting equation corresponds to the exact solution of the initial equations.

Keywords: *Poisson equation, partial differential equation, boundary value problem, difference of Laplace operators, turned co-ordinate system, method of transition to a steady state, substituting equation, Milne operator, structure of function, computer simulation.*

Компьютерное моделирование химических процессов, основанное на решении систем дифференциальных уравнений различных порядков, нуждается в совершенствовании методов решения и проверки получаемых результатов. Развитие численных методов неизбежно требует поиска и проверки новых принципов численного представления конкретных химических объектов. Для химической технологии наиболее удобным является оформление поиска цели исследования в виде краевых задач. Такого рода подход становится необходимым в случае уточнения данных ЯМР нестабильных образцов, при проектировании и контроле процессов жидкостной экстракции редких элементов, при прогнозировании поведения материалов в случае длительного воздействия сред, недоступных для эксперимента.

При решении краевой задачи методом сеток требуется определить значения функции $\Phi(x,y)$, удовлетворяющей заданному дифференциальному уравнению в области с указанными краевыми условиями. Область поиска решения покрывается множеством равноотстоящих точек (сеткой). Расстояние до любой ближайшей точки равно шагу сетки $\Delta_{\text{сетки}} = \Delta x = \Delta y$. В дифференциальном уравнении производим замену членов, содержащих дифференцирование, на члены, содержащие алгебраические операции (построение приближенных уравнений). Далее решаем полученную систему уравнений. Требование получения высокой точности численного решения может быть удовлетворено применением более точных форм приближенных уравнений. Обычно для этого в состав производных конечно-разностного

оператора наряду со значениями функций в узлах сетки (x, y) , $(x+\Delta x, y)$, $(x, y+\Delta y)$, $(x-\Delta x, y)$, $(x, y-\Delta y)$ вводят значения функции в узлах $(x+\Delta x, y+\Delta y)$, $(x+\Delta x, y-\Delta y)$, $(x-\Delta x, y+\Delta y)$, $(x-\Delta x, y-\Delta y)$ [1]. Это введение при построении оператора Лапласа можно определить как одновременное использование прямого и повернутого операторов.

Возможность применения оператора Лапласа в повернутой системе координат была использована в работах [1] и [2], для решения уравнения Пуассона, при граничных условиях, соответствующих точному решению.

При численном решении в конечных разностях исходное дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + f(x, y) = 0$$

было заменено на уравнение

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} \right) = 0, \text{ где } \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \text{оператор}$$

Лапласа в декартовой системе координат (x, y) ,

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} - \text{оператор Лапласа в системе координат}$$

(x', y') , повернутой относительно обычной системы координат на угол 45° . Такая разность операторов Лапласа соответствует оператору Милна, приведённому в [4]. Возможность такой замены объяснялась в [2] равенством прямого и повернутого операторов Лапласа в системах координат (x, y) и (x', y') во всей области, включая и границы. По мере продвижения исследований от этого объяснения пришлось отказаться.

Так, было установлено, что конечно-разностное равенство $\frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta x^2} + \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta y^2} = \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta x'^2} + \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta y'^2}$ выполняется только

для некоторых функций и при условиях $\Delta x = \Delta y$; $\Delta x' = \Delta y' = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$. Но значения Δx и Δy могут быть как стремящимися к нулю, так и конечными величинами. Очевидно, что речь идет о наличии у таких функций структуры, выраженной указанным равенством. Применение этого равенства позволило получать точные решения при помощи только значений соответствующей функции на

$$\text{Функция } \Phi(x, y) = x^4 + y^4 - 4x^3y - 4xy^3 - \sin^5(x^3 - 2) - \exp(\alpha y^2 + 1)$$

является точным решением следующих дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} + 12x^2y + 12y^2x + 15x^2 \sin^4(x^3 - 2) \cos(x^3 - 2) + 2\alpha y \exp(\alpha y^2 + 1) = 0; \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + 48xy + 12x^2 + 12y^2 + 30x \sin^4(x^3 - 2) \cos(x^3 - 2) + 180x^4 \sin^3(x^3 - 2) \cos(x^3 - 2) + 45x^4 \sin^5(x^3 - 2) + (2\alpha + 4\alpha^2 y^2) \exp(\alpha y^2 + 1) = 0; \quad (7)$$

границе, без использования в конечно-разностных уравнениях функций источников $f(x, y)$, присутствующих в уравнении Пуассона. В более общем случае структура функций выражается равенством $\frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta x^2} + \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta y^2} = \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta x'^2} + \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta y'^2} + F(x, y, \Delta x, \Delta y)$

где $F(x, y, \Delta x, \Delta y)$ – функция, зависящая от величин x , y , Δx , Δy . Например, для функции $f(x, y) = x^2 y^2$ (при условии $\Delta x = \Delta y$; $\Delta x' = \Delta y' = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$) структурное равенство приобретает вид

$$\frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta x^2} + \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta y^2} = \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta x'^2} + \frac{\Delta^2 \Phi}{\Delta y'^2} + \Delta x^2 + \Delta y^2. \text{ Причём } \Delta x \text{ и } \Delta y$$

могут как стремиться к нулю, так и стремиться к большему числам.

В настоящем исследовании предлагается развитие предложенного в [1] и [2] способа решения краевых задач.

Мы имеем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + f_1(x, y) = 0, \quad (1)$$

обладающее точным решением $\Phi(x, y)$. Это решение может являться решением ряда других дифференциальных уравнений. Такими уравнениями являются, например:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} + f_2(x, y) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 \Phi}{\partial y^3} + f_3(x, y) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} \right) = 0,$$

$$\text{где } \Delta x' = \Delta y' = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}. \quad (4)$$

Решение каждого из уравнений представляет собой самостоятельную краевую задачу с выбором соответствующей разностной схемы, но граничные условия для данных задач одинаковы и решение тоже должно быть получено одно и то же. Это предоставляет возможность выбора наиболее удобного уравнения. Можно предположить, что таким окажется, применённое в [1] и [2] уравнение (4).

Применения такого способа проиллюстрируем примером.

$$(5)$$

$$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 \Phi}{\partial y^3} + 1620x^6 \sin^2(x^3 - 2)\cos^3(x^3 - 2) - 1755x^6 \sin^4(x^3 - 2)\cos(x^3 - 2) + 1080x^3 \sin^3(x^3 - 2)\cos^2(x^3 - 2) - 270x^3 \sin^5(x^3 - 2) + 30\sin^4(x^3 - 2)\cos(x^3 - 2) + (8\alpha^3 y^3 + 12\alpha^2 y)\exp(\alpha y^2 + 1) = 0 \quad (8)$$

Численное решение этих уравнений затруднительно. Уравнения первого и третьего порядков не могут быть решены из-за неустойчивости разностных схем. Решению дифференциального уравнения второго порядка препятствует громоздкая функция источника. В данном случае мы заранее знаем, что решение любого из предложенных уравнений является решением уравнения (4). Воспользуемся возможностью замены. Процедура решения этого

уравнения-заменителя не представляет затруднений. Такие особенности, как отсутствие функции источника, возможность совпадения численного решения с точным решением и независимость получаемого решения от величины шага по пространству, облегчают проверку решения.

Граничные условия для уравнения (4) остаются прежними. Расчёты проводились по конечно-разностной схеме

$$\frac{1}{\Delta t}(\Phi_{x,y}^{j+1} - \Phi_{x,y}^j) = \frac{1}{(\Delta x)^2}(\Phi_{x+1,y}^j - 2\Phi_{x,y}^j + \Phi_{x-1,y}^j) + \frac{1}{(\Delta y)^2}(\Phi_{x,y+1}^j - 2\Phi_{x,y}^j + \Phi_{x,y-1}^j) - \frac{1}{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}(\Phi_{x+1,y-1}^j - 2\Phi_{x,y}^j + \Phi_{x-1,y+1}^j) - \frac{1}{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}(\Phi_{x+1,y+1}^j - 2\Phi_{x,y}^j + \Phi_{x-1,y-1}^j) \quad (9)$$

для прямоугольной области $0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq 6$ методом установления. Шаг по пространству $\Delta x = \Delta y = 1$.

Отклонение приближённого решения от точного (невязка) вычислялось по формуле

$$\sigma = \sum \|\Phi_{\text{точное}} - \Phi_{\text{расчётное}}\|, \quad (10)$$

где сумма бралась по всем расчётным точкам области. Для проверки было проведено численное решение при шаге по пространству $\Delta x = \Delta y = 0.5$.

Результаты расчётов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты численного решения уравнений (6), (7), (8), (4)

Дифференциальное уравнение	Точное решение	Невязка
$\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} + 12x^2 y + 12y^2 x + 15x^2 \sin^4(x^3 - 2)\cos(x^3 - 2) + 2\alpha y \exp(\alpha y^2 + 1) = 0$	$\Phi(x, y) = x^4 + y^4 - 4x^3 y - 4xy^3 - \sin^5(x^3 - 2) - \exp(\alpha y^2 + 1)$	численное решение не получено
$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + 48xy + 12x^2 + 12y^2 + 30x \sin^4(x^3 - 2)\cos(x^3 - 2) + 180x^4 \sin^3(x^3 - 2)\cos(x^3 - 2) + 45x^4 \sin^5(x^3 - 2) + (2\alpha + 4\alpha^2 y^2)\exp(\alpha y^2 + 1) = 0$		численное решение не получено
$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 \Phi}{\partial y^3} + 1620x^6 \sin^2(x^3 - 2)\cos^3(x^3 - 2) - 1755x^6 \sin^4(x^3 - 2)\cos(x^3 - 2) + 1080x^3 \sin^3(x^3 - 2)\cos^2(x^3 - 2) - 270x^3 \sin^5(x^3 - 2) + 30\sin^4(x^3 - 2)\cos(x^3 - 2) + (8\alpha^3 y^3 + 12\alpha^2 y)\exp(\alpha y^2 + 1) = 0$		численное решение не получено
$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2} \right) = 0$		$< 1.0 \cdot 10^{-14}$ $\Delta x = \Delta y = 1.0$ $\Delta t = 0.257$ $< 3.0 \cdot 10^{-12}$ $\Delta x = \Delta y = 0.5$ $\Delta t = 0.06$

Проведённая замена исходного уравнения на более простое может быть полезной при создании алгоритмов численного решения уравнений в частных производных.

Автор выражает благодарность доценту А.С. Литвиновичу за необходимую критику исследуемого метода и помощь при обсуждении результатов, а также всему коллективу кафедры физики МИТХТ за поддержку в течение всего периода работы.

Список литературы:

1. Канторович Л.В., Крылов В.И. Приближенные методы численного анализа. М.-Л.: Гос. изд-во физ.-мат. Литературы, 1962. 199 с.
2. Чаадаев А.Б. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 111–112.
3. Чаадаев А.Б. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8.

№ 2. С. 101–102.

4. Милн В.Е. Численное решение дифференциальных уравнений. М.: Изд-во ИЛ, 1955. 143 с.

References:

1. Kantorovich L.V., Krylov V.I. Priblizhennyye metody chislennogo analiza [Approximative methods of numerical analysis]. Moscow-Leningrad: Gosudarstvennoe izdatelstvo fiziko-matematicheskoi literatury, 1962. 199 p.
2. Chaadaev A.B. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Technologies). 2011. Vol. 6. № 4. P. 111–112 (in Russ.).
3. Chaadaev A.B. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Technologies). 2013. Vol. 8. № 2. P. 101–102 (in Russ.).
4. Miln W.E. Chislennoe reshenie differentsialnykh uravnenii [Numerical solution of differential equations]. Moscow.: Izdatelstvo inostrannoi literatury, 1955. 143 p. (in Russ.).

Правила для авторов – 2016

Научно-технический журнал «Тонкие химические технологии» выходит 6 раз в год и публикует оригинальные экспериментальные и теоретические работы в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической технологии и смежных наук, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология неорганических материалов
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Математические методы и информационные системы в химической технологии

Журнал входит в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук

Кроме того, журнал «Тонкие химические технологии» включен в базу данных российских научных журналов Russian Science Citation Index (RSCI), размещенную на платформе Web of Science, реферируется в международной базе данных Chemical Abstracts, входит в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ), включен в международный каталог периодических изданий Ulrich.

Материалы могут представляться на русском или английском языках и издаются на языке оригинала. Все рукописи принимаются к печати на основании результатов их рецензирования. Статьи, не соответствующие профилю журнала или не соответствующие его требованиям, отклоняются редколлегией без рецензирования.

Рукопись следует прислать в редакцию в электронном виде: текст в формате Word 2003 for Windows вместе с рисунками и таблицами, а также рисунки в формате tiff отдельными файлами с разрешением не менее 300 dpi. Подписи к рисункам размещаются в рукописи и не дублируются в файле рисунка.

Рекомендуемый объем экспериментальной статьи – 10-15 страниц формата А4, обзора – 30-35 страниц формата А4, напечатанных шрифтом 12 Times New Roman через 1.5 интервала (вместе с таблицами и списком литературы). Статьи большего объема принимаются только после предварительного согласования с редакцией.

В редакцию необходимо также представить:

- рукопись статьи, напечатанную на бумажном носителе, в 2-х экземплярах, один из которых должен быть подписан всеми авторами статьи;
- экспертное заключение;
- сопроводительное письмо от организации, в которой выполнена работа;
- авторы публикаций из Московского технологического университета должны представить выписку из протокола заседания кафедры с рекомендацией к опубликованию;
- заполненный договор о передаче права на использование произведения (два оригинальных экземпляра).

Текст необходимо печатать на бумаге формата А4 с одной стороны, с полуторным межстрочным интервалом. Для основного текста шрифт 12 Times New Roman, поля по 2 см со всех сторон. Документ должен быть подготовлен в программе Microsoft Word (не выше Word 2003) и сохранен в формате doc или rtf. Нумерация страниц и приложений текста сквозная.

Первая страница статьи должна содержать (выравнивание по левому краю, шрифт Times New Roman)

- **УДК** (шрифт 11);
- **название статьи** (шрифт 14, полужирный, прописными буквами);

- **инициалы, фамилии авторов** (шрифт 14, полужирный); с указанием должности каждого автора (шрифт 12, полужирный);
- **полное наименование организации (для МИТХТ указать также кафедру), где работают авторы** (шрифт 11, курсив), с указанием адреса, города, почтового индекса и страны. Если организаций (кафедр МИТХТ) две и более, необходимо цифровыми надстрочными индексами связать название учреждения и фамилии авторов, в нем работающих;
- **e-mail автора, ведущего переписку** (шрифт 10, курсив) (@Автор для переписки, e-mail);
- **аннотацию** (шрифт 9, курсив), которая должна адекватно представлять содержание и результаты статьи;
- **ключевые слова** (от 5 до 8 слов или сочетаний), которые характеризуют содержание статьи; ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются строчными буквами, через запятые (шрифт 9, курсив).

Затем необходимо поместить **на английском языке** одним блоком (форматирование то же, что и в русском варианте):

- название статьи;
- инициалы и фамилии авторов;
- название организаций с указанием города, почтового индекса и страны;
- e-mail автора для переписки (@Corresponding author e-mail).
- **расширенную аннотацию (объемом от 100 до 250 слов)**, (шрифт 9, Arial, курсив), которая должна выполнять функцию не зависящего от основного текста публикации источника информации (будет размещена на англоязычном сайте журнала) и поэтому должна исчерпывающе отражать содержание работы и не дублировать аннотацию на русском языке;

- ключевые слова (Keywords).

Далее следуют разделы:

• **Введение (заголовок не обязателен);**

• **Экспериментальная часть;**

Результаты и их обсуждение (при необходимости Экспериментальная часть может быть размещена после раздела Результаты и их обсуждение);

Заключение или Выводы (в конце этого раздела указываются источники финансирования данной работы, в скобках – номера грантов).

Список литературы помещается в конце статьи (с новой страницы) и оформляется в соответствии с нижеприведенными требованиями. Цитируемая литература нумеруется в порядке упоминания в тексте, порядковый номер ссылки заключается в квадратные скобки. Список литературы должен быть сформирован вручную, без использования функции «Список».

В ссылках на цитируемую литературу следует указывать для журнала: фамилии авторов, инициалы, название журнала, год, том, номер, страницы от и до; для книги: фамилии авторов, инициалы, название, место издания (город), название издательства, год, общее число страниц; не рекомендуется ссылаться на авторефераты и диссертации.

Пример оформления ссылок:

Foley T.J., Harrison B.S., Knafely A.S., Abboud K.A., Reynolds J.R., Schanze K.S., Boncella J.M. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 5023–5032.

Bonnet R. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 305 p.

Евстигнеева П.П., Желтухина Г.А., Зарубина Т.В., Небольсин В.Е., Носик Д.Н., Носик Н.Н. Производные гемина и их фармацевтически приемлемые соли, способ получения, применение и фармацевтическая композиция: пат. 2238950 Рос. Федерация. № 2002111028/04; заявл. 25.04.2002; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 35. 23 с.

По решению Редакционной коллегии, с 2015 года для вхождения в международные индексы цитирования журнал вводит дополнительные требования к литературным ссылкам. В журнале будут размещены два блока информации о литературных источниках статьи под названиями «Список литературы» и «References». Требования к «Списку литературы» остаются прежними, для раздела «References» необходимо продублировать ту же информацию с той же нумерацией, что и в разделе «Список литературы», но ссылки на русскоязычные источники информации нужно представить в следующем виде: фамилии авторов латинским шрифтом, транслитерация названия российского журнала и его перевод на английский язык.

Пример ссылки на статью:

Список литературы:

Соловьев К.Н., Цвирко М.П., Качура Т.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. № 4. С. 684–690.

References:

Solov'ev K.N., Tsvirko M.P., Kachura T.F. // Optika i Spektroskopiya (Optics and Spectroscopy). 1976. V. 40. № 4. P. 684–690 (in Russ.).

Пример ссылки на книгу:

Список литературы:

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.

2. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 2. Серебро – Нильсборий. М.: Наука, 1983. 157 с.

References:

1. Tret'yakov Yu.D., Martynenko L.I., Grigor'ev A.N., Tcivadze A.Yu. Neorganicheskaya Khimiya [Inorganic Chemistry]. Moscow: Khimiya, 2001. V. 1. 472 p. (in Russ.).

2. Populyarnaya Biblioteka Khimicheskikh Elementov. Kniga 2. Serebro – Nil'sboriy [Popular Library of Chemical Elements. The 2nd book. Silver – Nielsbohrium]. Moscow: Nauka, 1983. 157 p. (in Russ.).

Кроме того, при цитировании публикаций, вышедших после 1995 г. в российских журналах, имеющих переводную версию, следует ссылаться исключительно на нее. Такие ссылки оформляются на английском языке. Содержание выпусков переводных версий журналов МАИК «Наука/Interperiodica» доступно на сайте www.maik.ru. Наряду с этим, следует свети к минимуму цитирование источников, недоступных англоязычному читателю.

На отдельной странице необходимо указать фамилию, имя, отчество, контактный телефон автора, с которым следует вести переговоры по вопросу публикации.

Допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip).

При оформлении рукописи рекомендуется соблюдать следующие требования:

- автоматической расстановкой переносов не пользоваться;
- в качестве кавычек использовать следующие «...»;
- знак «—» (тире) отбивается пробелами, знаки «минус», «интервал» или «химическая связь» пробелами не отбиваются;
- в качестве знака умножения использовать только «×»;
- в десятичных дробях по тексту, в рисунках использовать точку для отделения целой части от дробной (0.25 вместо 0,25);
- в формулах использовать буквы латинского и греческого алфавитов;
- сокращения единиц измерения пишутся только русскими буквами (мкМ, но не μM ; нм, но не nm);
- при выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться Международной системы единиц СИ;

- используемые в статье сокращения следует расшифровывать при первом упоминании в тексте (за исключением общепринятых сокращений);
- не допускается дублирование данных в тексте, таблицах и рисунках.

Иллюстрации (рисунки, графики) размещаются в тексте рукописи, а также приводятся отдельными файлами в формате tiff, с разрешением не менее 300 dpi, при необходимости – в заархивированном виде. Имя файла должно содержать фамилию первого автора латиницей и номер рисунка, который должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Author_Ris_2.tif). Каждый файл должен содержать один рисунок.

Допускаются цветные изображения, которые будут доступны для просмотра в электронных версиях статей, размещаемых на сайтах журнала и e-library.ru. При необходимости использования векторных рисунков, они должны предоставляться в формате программы, в которой сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator или в формате EPS. Допускается также создание и представление графиков при помощи табличных процессоров «Excel». Настоятельно не рекомендуется пользоваться программами Microsoft Graph, Microsoft Draw (поставляется с Microsoft Word), PaintBrush из Windows или Paint из Windows 95.

Рисунки и фотографии должны иметь контрастное изображение. Размер рисунка по ширине должен быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); он должен быть представлен в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Рисунки могут включать краткие цифровые или буквенные обозначения (нумеруются слева направо или по часовой стрелке), набранные соответствующим остальному тексту шрифтом (размер не менее 9 и не более 11). При необходимости расшифровки деталей на самом рисунке дается их нумерация, все пояснения, относящиеся к деталям, помещаются под рисунком, в подрисуночной подписи. Все рисунки должны быть пронумерованы, в тексте обязательно должна быть ссылка на рисунок.

Формулы набираются в стандартном редакторе для Word, в редакторе формул Microsoft Equation 3.0. Использование других программ должно быть предварительно согласовано с редакцией. Размеры в математическом редакторе: обычный символ 10 пт, крупный индекс 8 пт, мелкий индекс 6 пт, крупный символ 12 пт, мелкий 8 пт. При этом нужно учитывать, чтобы ширина формулы не превышала 7 см. Если в тексте используется несколько формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.

Структурные химические формулы и схемы реакций должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в программе ChemWindow. **Рекомендуется соблюдать следующие параметры: длина связи 14.4 пт (0.508 см), толщина линий 0.6 пт (0.021 см), в формулах использовать шрифт Arial или Helvetica, 9 пт.** Химические соединения в схемах нумеруются полужирными арабскими цифрами без скобок (Arial Bold 9 пт); в тексте при полном названии соединения его номер дается в скобках, в остальных случаях – без них, но с обязательным сопровождением поясняющим словом (например, «выделяли кислоту 5в»). Размеры схемы или формулы по ширине должны быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); формулы и схемы реакций должны быть представлены в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Номер схемы и, если требуется, поясняющую надпись следует располагать под схемой (не на поле схемы!) по центру и отделять от последующего текста одной пустой строкой.

Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте. В таблицы включаются только необходимые цифровые данные. Не допускается использование в таблицах не обсуждаемых в тексте данных. Ширина таблицы должна быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 160 мм (при размещении по ширине страницы). Необходимо строго следить за выравниванием горизонтальных строк и вертикальных столбцов в таблице.

Все статьи, поступившие в редакцию, проходят экспертизу членов редколлегии и направляются на рецензирование. Выбор рецензента является прерогативой редакции (фамилии рецензентов авторам не сообщаются). Статьи, принятые к публикации, тщательно редактируются. Небольшие исправления стилистического, номенклатурного или формального характера вносятся в статью без согласования с авторами. Если в результате рецензирования или редактирования необходимы более серьезные исправления, статья отсылается авторам на доработку. Авторам следует внести в текст все необходимые с их точки зрения исправления, а также прокомментировать все замечания в ответном письме в редакцию. Доработанная рукопись должна быть возвращена в редакцию в максимально короткий срок (не более 10 рабочих дней) вместе с предыдущим вариантом статьи и электронной версией окончательного варианта.

Представление статьи для публикации подразумевает согласие авторов с настоящими правилами.

Адрес редакции: 119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86, оф. Л-119

Тел.: +7(495)246-05-55 (#2-88)

E-mail: vestnik@mitht.ru

Зав. редакцией: Середина Галина Дмитриевна

Сайт журнала: www.finechemtech.com

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства "Роспечать", индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Подписано в печать
Уч.-изд. листов

Формат 60×90/8
Тираж экз.

Печать цифровая
Заказ

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 450 руб.