Министерство образования и науки Российской Федерации

3/2011

110нъ Научно-технический журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор: проф. Тимофеев В.С. Зам. главного редактора: проф. Фролкова А.К. проф. Фомичев В.В.

Редакционная коллегия

доц. Биглов Р.Р. проф. Дробот Д.В. проф. Корнюшко В.Ф. акад. РАН Кузнецов Н.Т. акад. РАН Мирошников А.И. проф. Мирошников Ю.П. чл.- корр. РАН Озерин А.Н. проф. Серафимов Л.А. проф. Сухорукова С.М. проф. Тверской В.А. акад. РАН Цивадзе А.Ю. акад. РАН Цивадзе А.Ю. доц. Юловская В.Д.

СОДЕРЖАНИЕ

	СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСН	IOBE
	Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосиланолов Бочарова О.Е., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Наумова Ю.А.,	3
	Козлов В.А. Эластичные наполнители – продукты вторичной переработки резин, получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения	23
	Козлов В.А., Якушкин М.С, Филатов Ю.Н. Особенности аппаратурного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микроволокнистых материалов Петров А.В., Лукашевич А.Д., Бакеева И.В., Симонов-Емельянов И.Д.,	28
	Филатов Ю.Н. Влияние молекулярной массы поли-N- винилпирролидона на получение ультратонких волокон методом электроформования из растворов	34
	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
	Беренблюм А.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Крымов Б.П. Скелетная изомеризация гептанов в присутствии суперкислотных катализаторов различной природы	40
	Жучков В.И., Румянцев П.Г., Решетов С.А., Челюскина Г.В., Фролкова А.К. Экспериментальные исследования экстрактивной ректификации в присутствии ионной жилкости	44
	Носов Г.А., Казеева Н.И., Попов Д.А. Фракционная кристаллиза- ция с использованием бинарных растворителей Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.В., Сёмин Г.А. Синтез	51
	фазовых портретов диаграмм четырёхкомпонентных систем. Определение типа четырёхкомпонентного азеотропа и цепи возможных структур	55
:	<i>Тархов К.Ю., Серафимов Л.А.</i> Диаграммы единичных α-линий в трехкомпонентных зеотропных и азеотропных смесях	61
	ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
	<i>Журавлева С.С., Павлова Е.И., Ильяшевич В.Д., Буслаева Т.М.</i> Условия формирования порошков серебра заданной крупности в процессе электролиза	72
	<i>Михайлин А.А., Клименко Н.М., Чаркин О.П.</i> Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций ступенчатого дегидрирования молекул комплексных алюмо-гидридов легких металлов	77
	Потапова А.М., Зимина Г.В., Фомичев В.В. Ионная проводимость и колебательные спектры сложных фосфатов в системе Li ₃ PO ₄ – Na ₃ PO ₄ –InPO ₄	82
	<i>Яштулов Н.А.</i> Электронодефицитные наночастицы платины и палладия на пористом кремнии	87
	МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	В
	Балашов А.И., Овчинникова И.В. К вопросу о распространении	01
	плоских гармонических волн малой амплитуды в ультрарелятивистской среде Карташов Э.М. Оценки для решений уравнения параболического	91
	типа в нецилиндрических областях Карташов Э.М., Михайлова Н.А. Интегральные соотношения для	100
	аналитических решений обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности	106
	пасретоинова Э.А., Савин Е.С. Модифицированная модель ньютоновского тяготения Ремизова О.И., Соснин М.Л. Операционный метол построения	111
	функций грина для малых времен, сооветствующих решению краевых задач для уравнений переноса параболического типа	116
	ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ	120

Keview MITHT	CONTENTS	
	SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES <i>Ivanov P.V.</i> Characteristic features of polycondesation of	2
3/2011	organosilanols Bocharova O.E., Nikolsky G.V., Krasotkina I.A., Naumova Yu.A., Kozlov V.A. Elastic filler – products of reworked rubber by means of high-temperature shift crushing deformation Kozlov V.A., Yakushkin M. S., Filatov Y.N. Specificity of implementing	23 28
Редакция: Агаянц И.М. Наумова Ю.А. Семерня Л.Г.	the electrospinning of polymeric nano- and microfiber materials <i>Petrov A.V., Lukashevich A.D., Bakeyeva I.V., Simonov-Yemelyanov I.D.,</i> <i>Filatov Y.N.</i> The effect of the molecular weight of poly(<i>N</i> -vinyl pyrrolidone) solutions on the production of ultrafine fibers by electrospinning	34
Середина Г.Д.	THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY	
	<i>Berenblum A.S., Katsman E.A., Danyushevskiy V.Ya., Krymov B.P.</i> Skeletal isomerization of heptanes over superacid catalysts of different nature	40
Адрес редакции:	<i>Zhuchkov V.I., Rumyantsev P.G., Reshetov S.A., Chelyuskina T.V.,</i> <i>Frolkova A.K.</i> Experimental studies of extractive distillation in the presence of an ionic liquid	44
пр. Вернадского, 86, к. Л-119	<i>Nosov G.A., Kazeeva N.I., Popov D.A.</i> Fractional crystallization with the use of binary solvents	51
телефон: (495) 936-82-88 e-mail: vestnik@mitht.ru	curve maps of 4-component systems. Singular point type determination for a 4-component azeotrope and the sets of feasible structures	55
	zeotropic and azeotropic mixtures	61
	CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS	
Подписано в печать 21.06.2011 г. Формат 60х90/8.	Conditions of formation of silver powders of the set size in the course of electrolysis	72
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная.	<i>Mikhaylin A.A., Klimenko N.M., Charkin O.P.</i> Theoretical study of the activation barriers for the stepwise dehydration reactions of light-metal tetrahydroaluminates	77
Уч. изд. листов 8,4. Заказ № 283. Тираж 500 экз	<i>Potapova A.M., Zimina G.V., Fomichev V.V.</i> Ionic conductivity and vibration spectra of complex phosphates in the Li ₃ PO ₄ –Na ₃ PO ₄ –InPO ₄ ternary system	82
	<i>Yashtulov N.A.</i> Electron deficient nanoclusters of platinum and palladium on porous silicon	87
	INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS	
Отпечатано с оригинал-макета в «ГЕЛИОПРИНТ»	Balashov A.I., Ovchinnikova I.V. To the expansion of the flat harmonic waves of small amplitudes in ultrarelativistic media	91
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1	<i>Kartashov E.M.</i> Estimates for solutions of parabolic equation in non- cylindrical domains <i>Kartashov F.M. Mikhailova N.A.</i> Integral correlations for analytical	100
	solutions to generalized equation of transient heat conduction. <i>Nasretdinova E.Kh., Savin E.S.</i> Modified model of Newtonian	106
	gravitation. Remizova QI Sosnin MI Operational method for constructing	111
	Green's functions for small times corresponding to the solution to the boundary value problems for transfer equations of parabolic type	116
	INFORMATION	120

٠

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОСИЛАНОЛОВ

П.В. Иванов, профессор

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: ivanov-p-v@yandex.ru

обзоре рассмотрены результаты исследований механизма и кинетики поликонденсации органосиланолов. Обзор состоит из 2 частей: в первой части изложены данные кинетики конденсации мономеров; во второй части рассматривается конденсация силоксанолов. The results of investigations on the mechanism and kinetics of the polycondensation of organosilanols are

reviewed. The review consists of two parts. In the first part data on the kinetics of monomer condensation are given. The second part considers the condensation of siloxanols.

Ключевые слова: поликонденсация, силанолы, силоксанолы, кинетика, механизм, автоколебания. Key words: polycondensation, silanols, siloxanols, kinetics, mechanism, self-oscillations.

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОСИЛАНОЛОВ

Механизм гомофункциональной поликонденсации (ГМФК) силанолов изучался достаточно широко. ГМФК органосиланолов привлекала внимание исследователей, как основная реакция образования полиорганосилоксанов в ходе гидролиза органохлор(алкокси, ацетокси, амино)силанов [1, 2]. Ранние исследования ГМФК силанолов, естественно, носили лишь качественный характер [например, 1 – 35]. Начиная с работ В.Грабба [2] и Н.Н.Соколова [6], по сегодняшний день проводятся кинетические исследования ГМФК силанолов.

Метод изучения кинетики ГМФК силанолов, предложенный В. Граббом и позднее используемый польскими учеными [1], основан на титриметрическом определении количества силанольных групп и выделяющейся при поликонденсации воды. В этих исследованиях контроль за расходованием мономера осуществляли с помощью реактива Фишера. Такой метод контроля за скоростью реакции имеет целый ряд ограничений. Использование реактива Фишера не позволяет исследовать конденсацию R₂Si(OH)₂ в массе, а также при высоких концентрациях воды и HCl, не позволяет контролировать состав продуктов конденсации R₂Si(OH)₂, так как регистрирует суммарное количество ≡SiOH групп и выделяющейся воды [7]. Поэтому применение метода ограничивается лишь невысокой конверсией мономера (15-25%).

Для изучения ГМФК олигосилоксандиолов в массе Н.И. Мартякова с соавторами использовали метод азеотропной отгонки выделяющейся в ходе реакции воды [8]. Однако этот метод не применим для водно-органических растворов и не регистрирует образование индивидуальных продуктов конденсации. Для изучения конденсации триорганосиланолов немецкими учеными применена газожидкостная хроматография (ГЖХ) [9], а в случае диорганосиландиолов – ИК-спектроскопия [10]. Авторами отмечается плохая воспроизводимость данных при анализе водных растворов методом ГЖХ и ряд ограничений метода ИКспектроскопии. Кроме того перечисленные выше методы не позволяют контролировать состав продуктов ГМФК в гомогенных средах с высокой концентрацией воды. Рассмотрим основные результаты проведенных исследований и полученные закономерности процесса ГМФК.

Наиболее обширное изучение ГМФК R₂Si(OH)₂ в диоксане и метаноле с различными катализаторами проведено польскими учеными, результаты исследований которых кратко обобщены в работе [11]. Отмечается, что процесс поликонденсации диорганосиландиолов, как и ожидалось, является кинетически сложным процессом из-за больших различий в реакционной способности мономера и образующихся олигомеров, из-за протекания побочных процессов их циклизации. В случае ГМФК в среде органических спиртов процесс осложняется реакциями этерификации R₂Si(OH)₂ и алкоголиза олигосилоксанов. Кроме того, в ходе конденсации изменяются свойства среды вследствие уменьшения концентрации полярных молекул мономера и увеличения концентрации полярных молекул воды [1]. Выше указанные побочные процессы также явились причиной того, что основные кинетические параметры ГМФК определялись по кинетическим кривым до 15 ÷ 25% конверсии мономера. На основании результатов исследования ГМФК силанолов В. Грабб [2], З. Лясоцкий [1, 12] и В. Рутц [9] предлагают следующие схемы механизма ГМФК, катализируемой кислотами и основаниями:

$$R$$

HO-Si-OH + SH⁺ $\stackrel{\text{быстро}}{=}$ HO -Si-OH₂⁺ + S (молекула растворителя)
R (1)

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3



Механизм основного катализа сводится к следующей схеме: Схема 1.



(5)

Схема 2.

Рассмотрим кинетические параметры, на основе которых предложены представленные схемы механизма ГМФК.

Порядок реакции по реагентам

Порядок реакции по силанолу

Определение порядка реакции по силанолу показало, что в случае кислотного катализа как для диорганосиландиолов, так и для триорганосиланолов он равен двум независимо от заместителей у атома кремния. Так, второй порядок по мономеру обнаружен для ГМФК Me₂Si(OH)₂ в среде диоксана [1] и метанола [13], для R₂Si(OH)₂ с линейными [14] и разветвленными алкильными заместителями [7]. В случае XCH₂MeSi(OH)₂ [15] с галоидом в метильном радикале порядок по силанолу немного превышал второй, что связывают с изменением свойств среды. Порядок реакции определяли по зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации силанола в интервале 0.05 ÷ 0.6М. Линейная зависимость в координатах реакции второго порядка 1/[SiOH] = f(t) соблюдалась до конверсии мономера $25 \div 50 \%$ для $Me_2Si(OH)_2$, $15 \div 20 \%$ для $XCH_2MeSi(OH)_2$ и других силандиолов. Резкое уменьшение скорости выделения воды после достижения указанных степеней конверсии авторы объясняют значительно меньшей реакционной способностью гидроксильных групп образующихся олигомеров.

В частности, установлено, что тетраметилдисилоксандиол конденсируется в 35 раз медленнее, чем Me₂Si(OH)₂ в среде диоксана и в 10 раз медленнее – в среде метанола. Предполагается, что понижение реакционной способности димера обусловлено меньшим индукционным эффектом HOSiMe₂O- группы в тетраметилдисилоксандиоле в сравнении с группой ОН- в Me₂Si(OH)₂. З. Лясоцкий сообщает также, что после замедления реакции, на более глубоких стадиях процесса обнаруживается ускорение реакции [1]. Этот факт никогда не обсуждался другими исследователями. З. Лясоцкий предполагает, что ускорение реакции обусловлено тем, что выделяющаяся в реакции вода увеличивала каталитическую активность HCl. Проверка этого предположения путем добавления воды в реакционную систему показала, что действительно с увеличением концентрации воды от 0.15 до 0.35М увеличивается скорость конденсации. Однако необходимо отметить, что в таком случае автокатализ конденсации должен был наблюдаться с первых актов начала реакции, а не только на глубоких стадиях процесса. В последующей публикации приводятся кинетические кривые с индукционным периодом в начале реакции [16].

Исследования немецких ученых также показали, что кислотно- катализируемая конденсация триорганосиланолов в среде диоксан-вода подчиняется уравнению скорости второго порядка по мономеру. Здесь также необходимо отметить одно обстоятельство. Так В. Рутц с соавторами сообщает, что наблюдалась линейная зависимость 1/[SiOH] = f(t) только до 50% конверсии триметилсиланола [9]. Как изменялся ход кинетических зависимостей при конверсии выше 50% не сообщается. Очевидно, обычные закономерности реакции второго порядка нарушались. Однако ГМФК Ме₃SiOH не осложнена последовательными стадиями образования олигомеров, как в случае конденсации диорганосиландиолов. Следовательно имелись причины другого порядка, приводящие к наблюдаемым осложнениям. К сожалению авторы не обсуждают этот вопрос.

В случае основного катализа порядок по мономеру может быть как первый, так и второй. Первый порядок по силанолу обнаружен 3. Лясоцким с соавторами для конденсации $Me_2Si(OH)_2$ и арилметилсиландиолов в метаноле в присутствии NaOH и KOH. Получены линейные зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации силанола и линейные зависимости lnC = f(t). Кроме того, наклон функций lnC = f(t) при различных начальных концентрациях силанола оказался одинаковым, что указывает на отсутствие влияния продуктов реакции на ее скорость.

Первый порядок по силанолу объясняется с позиций повышенной кислотности диорганосиландиолов, обуславливающей смещение равновесия депротонирования гидроксильной группы (4) в сторону образования силанолят аниона. Поскольку в экспериментах концентрация силанола была значительно выше концентрации катализатора, то концентрацию образующегося силанолят аниона авторы приравнивают к концентрации катализатора. Поэтому интегральное уравнение скорости принимает вид:

$V = k[SiOH][OH^-]$

В тоже время кинетика ГМФК R₃SiOH в водном диоксане характеризуется первым по-

рядком по силанолу даже для соединений с электронодонорными заместителями. В случае $R_2Si(OH)_2$ с электронодонорными заместителями (R = Et, *n*-Pr и *n*-Bu) и, следовательно, обладающие менее выраженными кислотными свойствами, порядок по силанолу – второй [17].

Второй порядок по силанолу установлен также для ГМФК, катализируемой органическими основаниями [12]. И только в случае пиперидина, как катализатора, не удалось надежно установить порядок реакции. И в этом случае 3. Лясоцкий с соавторами предполагает осложняющее влияние эффектов среды. Второй порядок установлен для конденсации тетраметилдисилоксандиола и 1,4-бис-диметилгидроксисилилбензола (до конверсии 15 % [8]). В последнем случае необходимо отметить, что при начальной концентрации силанольных групп более 0.4 М константа скорости реакции второго порядка уменьшалась, что авторы также объясняют понижением реакционной способности гидроксильных групп образующихся олигомеров. Однако предполагается, что причиной этого являются процессы ассоциации молекул в концентрированных растворах. Таким образом, порядок по силанолу в случае основного катализа зависит от свойств мономера и свойств реакционной среды.

Порядок по катализатору

Что касается порядка реакции по катализатору, то и в этом вопросе много неясностей. Так польскими учеными установлен первый порядок по HCl в ГМФК Me₂Si(OH)₂ [1], XCH₂MeSi(OH)₂ [15], и силандиолов с разветвленными алкильными заместителями [7]. В. Рутц [32] и С. Билда [19] получили также первый порядок по HCl в ГМФК R₃SiOH.

В тоже время В. Грабб дает порядок по HCl немного больший единицы для ГМФК Ме₃SiOH [2]. При изучении ГМФК R₂Si(OH)₂ с алкильными заместителями линейного строения обнаружено, что в области малых концентраций HCl порядок по катализатору также ≈ 1, а дальнейшее увеличение концентрации HCl в 10 раз приводит к значительно меньшему увеличению скорости реакции, то есть порядок по HCl меньше единицы [14]. В работе показано также, что константа скорости ГМФК Et₂Si(OH)₂ может как увеличиваться, так и уменьшаться при увеличении концентрации HCl в зависимости от концентрации воды в реакционной системе. Более того. зависимость константы скорости Et₂Si(OH)₂ от концентрации воды в системе имеет экстремальный характер; максимум скорости наблюдается при $[H_2O] = 0.75M$. Этот же эффект обнаружен в присутствии серной кислоты [18]. Лясоцкий замечает, что этот факт требует особого внимания при сравнении результатов, полученных в разных условиях эксперимента. В присутствии HClO₄ и HBr скорость реакции при добавлении воды уменьшается с самого начала реакции [16, 18]. Указанные кислоты значительно активнее соляной кислоты.

Аналогичное сложное влияние воды обнаружено недавно в ГМФК RMe₂SiOH в присутствии HCl в диоксане [9, 19]. Установлено, что при концентрации воды меньше 0.1М индукционный наблюлается период [19]: максимум скорости приходится на концентрацию воды 1.0М и при [H₂O] > 2М значения констант скоростей уже не отличаются от их значений для реакции в чистой воде [9]. Явление ускорения ГМФК силанолов выделяющейся водой не наблюдается в случае основного катализа как для диорганосиландиолов, так и для триорганосиланолов.

В случае конденсации тетраметилдисилоксандиола под действием дибутилоловодиацетата реакция характеризуется первым порядком по катализатору, и в случае диоктоата олова – половинным порядком [20]. Порядок реакции по электрофильному катализатору равен единице, а по нуклеофильному – 0.5 [11]. Установлено также, что скорость ГМФК в среде метанола не зависит от природы катиона основания [13]. На основании этого факта предполагается, что активными центрами конденсации являются свободные анионы (Схема 1, [11]).

Индукционные и стерические эффекты

Из схемы 1 и схемы 2 видно, что органосиланолы в реакции конденсации участвуют как в роли нуклеофила, так и в роли субстрата. Очевидно, что такая двойственная роль молекул силанола должна обуславливать сложный механизм индукционного влияния заместителей. Увеличению скорости конденсации силанолов будет способствовать ряд факторов: 1) высокая концентрация протонированной формы субстрата (Схема 2) или силанолят аниона (Схема 1); 2) увеличение нуклеофильности молекулы силанола или силанолят аниона, соответственно; 3) стабилизация переходного состояния; 4) увеличение электрофильности протонированного и нейтрального субстрата.

В случае кислотного катализа (Схема 2) электронодонорные заместители способствуют реализации первого, второго и третьего условия, но существенно снижают электрофильность протонированной молекулы силанола. Полученное 3. Лясоцким [15] неожиданно большое и положительное значение реакционной постоянной $\rho^* = +5.3$ свидетельствует об отрицательно заряженном переходном состоянии, что противоречит предложенному механизму (Схема 2). 3. Лясоцкий отмечает, что причиной этого является значительный вклад стерического фактора в наблюдаемую величину. Обработка дан-

ных З. Лясоцкого [7], проведенная В.П. Милешкевичем [21] с учетом стерического влияния заместителей показала, что ГМФК органосиланолов в кислой среде характеризуется слабым индукционным и значительным стерическим влиянием:

$$\lg k_{omH.} = -0.32 \sum \sigma^* + 1.02 \sum E_s^c$$
 (R = 0.93)

Отрицательное значение индукционной постоянной серии – ρ * получено немецкими исследователями [19] и для ГМФК R₃SiOH:

$$\lg k / k_o = -0.10 - 1.00 \sum \sigma^2 + 2.0 E_S(R = 0.917).$$

Не высокие значения ρ^* для процесса с участием заряженных частиц свидетельствуют о компенсации противоположно направленного индукционного влияния заместителей в нуклеофиле и протонированном субстрате. Таким образом, полученные данные подтверждают предложенный механизм кислотно-катализируемой ГМФК органосиланолов, характеризующийся положительно заряженным переходным состоянием и противоположно направленным индукционным действием заместителей.

В случае основного катализа в процессе ГМФК (Схема 1) электроноакцепторные заместители будут способствовать реализации первого, третьего и четвертого условий ускорения реакции. Действительно, как показали Д.Хойновски и С.Хщонович [22], логарифм отношения констант скоростей основного (триэтиламин) и кислотного катализа (HCl) – lg(k_B/k_A) в среде диоксана является линейной функцией суммы индуктивных констант Тафта с тангенсом угла наклона $\rho^* = +4.7$, причем логарифм этого отношения меняется в интервале от -6 до +4. Из этой зависимости несколько выпадают данные для MePhSi(OH)₂ и Ph₂Si(OH)₂. Авторы указывают, что сам факт линейной зависимости означает, что в кислой и щелочной среде стерические препятствия соизмеримы.

ГМФК замещенных арилсиландиолов $XC_6H_4CH_3Si(OH)_2$ [17] характеризуется величиной $\rho * = 1.16$, что несколько ниже, чем для других известных реакций нуклеофильного замещения у атома кремния [23]. Полагают, что низкое значение $\rho *$ является следствием компенсации противоположно направленного индукционного влияния заместителей в силанолят анионе и нейтральной молекуле субстрата.

По данным С. Билда [24] индукционное влияние заместителей в ГМФК R₃SiOH под действием оснований характеризуется реакционной постоянной серии $\rho^* = 1.95$ (r = 0.991) для замещенных триалкилсиланолов; с учетом арилдиметилсиланолов корреляция становится хуже $\rho^* = 1.90$ (r = 0.901). С. Билда с соавторами отмечают, что понижение нуклеофильности силанолят-аниона электроноакцепторными замес-

тителями едва ли принципиально понизит его высокую нуклеофильность. Поэтому наблюдаемое повышение скорости ГМФК обусловлено доминирующим увеличением электрофильности атома кремния в молекуле субстрата.

Как показывают результаты проведенных исследований различными авторами, основное влияние на скорость ГМФК оказывают стерические характеристики заместителей, что согласуется с бимолекулярным нуклеофильным замещением S_N 2-Si.

В случае кислотно катализируемой ГМФК диалкилсиландиолов с линейными алкильными заместителями установлено, что резкое изменение скорости происходит при переходе от $R = Me \ \kappa \ R = Et$. Дальнейшее увеличение длины алкильного радикала приводит к незначительному увеличению скорости [14]. Авторы отмечают, что последовательное замещение метильной группы в $Me_2Si(OH)_2$ на высшую алкильную группу снижает скорость реакции приблизительно на постоянную величину, в $3 \div 4$ раза. Замечено также, что метилбутилсиландиол конденсируется немного быстрее, чем метилпропилсиландиол, несмотря на большие стерические препятствия.

Замена алкильной группы на аналогичную, но изостроения, заметно снижает скорость реакции, но в еще большей степени это происходит при введении второй изоалкильной группы. В случае изоалкилсиландиолов уже не наблюдается аддитивного вклада в скорость реакции при последовательной замене метильных групп на изоалкильную группу [7].

Скорость конденсации диметилсиландиола в метаноле с КОН в 30 раз больше, чем скорость конденсации $Et_2Si(OH)_2$ [7]. Как отмечают Б. Деяк и 3. Лясоцкий, это обусловлено как низкой концентрацией диэтилсиланолят-аниона, так и большим стерическим эффектом этильного радикала. Поскольку соотношение скоростей этих двух мономеров в диоксане с HCl (где полярный эффект мал) составляет лишь 10, то делается вывод, что вклад индукционного эффекта R = Et в замедление конденсации $Et_2Si(OH)_2$ в метаноле равен 3.

По экспериментальным данным работы [15] нами получена зависимость логарифма относительной константы скорости кислотно- катализируемой ГМФК галоидметилметилсиландиолов от индукционных и стерических эффектов заместителей (рис. 1).

Таким образом, стерический эффект заместителей оказывает большее влияние на скорость ГМФК силанолов как в кислотном, так и в щелочном катализе. Однако в последнем случае индукционный эффект проявляется сильнее, чем в кислотно катализируемой ГМФК. Это видно, например, из сравнения скоростей конденсации диметилсиландиола, метилфенилсиландиола и дифенилсиландиола в присутствии триэтиламина: несмотря на большие размеры фенильного заместителя, MePhSi(OH)₂ и Ph₂Si(OH)₂ конденсируются быстрее диметилсиландиола в 4 и 8 раз, соответственно [22]. В то же время в присутствии HCl скорость их конденсации меньше чем Me₂Si(OH)₂ в 23 и 2200 раз, соответственно. Предполагается, что проявление стерических препятствий конденсации силанолов является совокупностью стерических эффектов заместителей в нуклеофиле и субстрате [12].



Рис. 1 Линейная зависимость для конденсации галоидметилметилсиландиолов:

$$lg(\frac{k}{k_o}) = -0.32\sum \sigma^* + 2.19\sum E_s^o$$

R=0.999

Качественные или полуколичественные данные о склонности органосиланолов к конденсации в зависимости от природы заместителя у атома кремния, типа катализатора и других факторов можно найти в ряде работ [6, 11, 25].

Термодинамические параметры активации ГМФК силанолов

Установлено, что температурная зависимость константы скорости ГМФК силанолов находится в полном согласии с уравнением Аррениуса [15]. Энергия активации – Еа ГМФК органосиланолов в диоксане под действием HCl варьируется в широких пределах в зависимости от концентрации воды в реакционной системе. Низкие значения E_a (10 кДж моль⁻¹) при [H₂O] < 0.15 М указывают, что ГМФК силанолов протекает по сложному механизму из нескольких стадий, имеющих противоположные энергетические требования [7]. Наиболее вероятными причинами этого являются влияние эффектов среды [12] и большие энергетические затраты на сольватацию протона [16]. С ростом концентрации воды до 2М Е_а увеличивается до ГМФК хлорметилметилсиландиола, катализируемая триалкиламинами в среде диоксана характеризуется величиной $E_a = 38 \div 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; при катализе пиперидином – 30.5 кДж · моль⁻¹ [22]. ГМФК R_2 Si(OH)₂, катализируемая КОН в среде метанола характеризуется более высокими значениями энергии активации: метилфенилсиландиол – 74.5 кДж · моль⁻¹, метил-*n*-толилсиландиол – 72.4 кДж · моль⁻¹ и метил-*n*-хлорфенилсиландиол – 76.6 кДж · моль⁻¹ [17].

тации реагирующих частиц.

Установлено также, что с увеличением размера органического заместителя у атома кремния энергия активации также увеличивается от 5.2 (Me₂Si(OH)₂) до 11.7 (Bu₂Si(OH)₂) [14]. Найдено, что энтропия активации ГМФК силанолов практически не зависит от природы и размера заместителя и ее колебания носят случайный характер [12].

В случае кислотно катализируемой ГМФК триорганосиланолов подтверждается зависимость энергии активации от концентрации воды: с увеличением концентрации воды E_a растет и при [H₂O] = 2 М равна 37.1 кДж моль⁻¹. При низких концентрациях воды (0.6М) с увеличением температуры (от 25 до 50°С) константы скорости ГМФК RMe₂SiOH даже уменьшаются. Предполагается, что в этом случае с увеличением температуры уменьшается концентрация активной сольватной формы катализатора [17].

Приведенный здесь материал показывает, что сегодня еще не сложились достаточно обоснованные и надежные представления о влиянии температуры на скорость ГМФК органосиланолов.

Равновесность в ГМФК силанолов

В. Грабб и З. Лясоцкий с соавторами установили, что ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в среде метанола является равновесным процессом [1, 2, 16], скорость которого описывается уравнением:

$$V = k([SiOCH_3]^2[H_2O] - K^{-1}[\equiv SiOSi]),$$

где $K = \frac{[\equiv SiOSi \equiv]}{[SiOCH_3]^2[H_2O]}$

Однако это уравнение справедливо только до 50% конверсии мономера, так как далее скорость процесса резко падает из-за уменьшения реакционной способности олигосилоксандиолов.

Для кислотно катализируемой ГМФК $Me_2Si(OH)_2 K = 17.5 (25^{\circ}C)$ [1]. В случае основ-

ного катализа для замещенных метилфенилсиландиолов значение константы равновесия находится в интервале 40 ÷ 54 (25°С) и очень мало зависит от природы заместителей [16]. Показано, что константа равновесия не зависит от начальных концентраций компонентов реакционной системы [16].

В случае проведения ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в среде диоксана процесс является неравновесным, протекающим до конца. Однако при этом не указывается критерий установления равновесия [14]. В работе [26] выдвигается предположение, что неравновесный характер ГМФК $R_2Si(OH)_2$ в среде диоксана обусловлен повышенной основностью силанолов в сравнении с образующимися олигосилоксандиолами. Причиной увеличения основности силанолов может быть специфическая их сольватация диоксаном.

ГМФК триорганосиланолов в водно-диоксановом растворе, катализируемая HCl, является равновесным процессом. Так константа равновесия Me₃SiOH в присутствии HCl равна 130 ± 10 независимо от способа достижения равновесного состояния [27]. В отличие от ГМФК R₂Si(OH)₂ в среде метанола (с КОН) значения констант равновесия для органодиметилсиланолов сильно зависят от природы заместителей у атома кремния [19, 24]. Для арилсиланолов характерны низкие значения К (2 ÷ 7), для галоилзамешенных силанолов проявляется сильное влияние галоида на К (ClCH₂ - 24, BrCH₂ - 86). На основе значений констант равновесия и констант скорости прямых реакции были рассчитаны константы обратных реакций (расщепления ≡SiOSi≡), которые проверены для ряда соединений экспериментально. Расчет констант расщепления силоксанов проведен в предположении, что скорость расщепления органосилоксана зависит от концентрации воды в первой степени, хотя это и не доказано:

$V_r = k_r [\equiv SiOSi][H_2O][HCl]$

Оказалось, что корреляция констант расщепления силоксанов (k_r) с индукционными и стерическим характеристиками заместителей практически не соблюдается ни в кислотном, ни в основном катализе [19, 24]. Не наблюдается корреляция и с данными по основности гексаорганодисилоксанов. Авторы отмечают, что все же просматривается тенденция уменьшения k_r с увеличением электроноакцепторных и стерических свойств заместителей. Предполагается, что относительный суммарный вклад индукционного и стерического влияния заместителей различен в прямой и обратной реакциях. В работе [13] отмечается также, что стадия депротонирования (3) является быстрой, вероятно вследствие низкой основности серединного атома кислорода.

Здесь необходимо отметить, что по данным

М.Г. Воронкова и Л.А. Жагаты кислотный гидролиз гексаорганодисилоксанов является реакцией второго порядка по воде [28]. На основании этого авторы предполагают, что

гидролитическое расщепление связи ≡SiOSi≡ протекает через промежуточный шестичленный активный комплекс, содержащий две молекулы воды, одна из которых протонирована:



Время установления равновесия сокращается с увеличением концентрации катализатора. Аналогичный механизм предлагается и для расщепления силоксанов протонными кислотами [28].

Можно предположить, что отсутствие корреляции константы расщепления гексаорганодисилоксанов k_r в исследованиях немецких ученых обусловлено, тем, что на самом деле расщепление связи =SiOSi= не является обратной реакцией образованию этой связи по механизму ГМФК и протекает по механизму, предложенному в работах [24, 28, 29]. Правда и в этом случае (6) влияние заместителей у двух атомов кремния на стабильность такого комплекса будет неодинаковым. Однако этот вопрос детально не исследован. Известно, что легче всего гидролизуется гексафенилдисилоксан, а наиболее устойчивым к гидролизу является Ph₃SiOSi(o-Tol)₃ [30]. Имеются и прямо противоположные данные о том, что при расщеплении силоксанов в очень кислой среде (FSO₃H -SbF₅ - SO₂) несимметричный триметилтрифенилдисилоксан расщепляется легче, чем гексаметилдисилоксан [31].

В заключение раздела необходимо отметить, что проблема обратимости ГМФК является непростой. Можно предположить, что наличие в равновесной смеси как исходных, так и конечных продуктов реакции реализуется в результате не одной равновесной реакции, а двух или более, протекающих по разным механизмам. Так реакция (6) не является обратимой стадий в процессе ГМФК, описываемой схемой 1, или следует считать, что ГМФК силанолов осуществляется также через шестичленный циклический комплекс, как это предполагается в работе [32] (см. реакцию (9)). Кроме того, мы уже упоминали, что в обратимом кислотном гидролизе органохлорсиланов практически не обнаруживаются органосиланолы [33, 34]. В то же время, в работе Рюльмана зарегистрировано равновесие хлорсилан-силанол. Возможно проблема обратимости химических стадий в процессе гидролитической поликонденсации органохлорсиланов является одной из важнейших проблем, возникающих при исследовании ГПК органохлорсиланов.

Влияние среды на скорость ГМФК силанолов

Как уже отмечалось выше, при изучении ГМФК R₂Si(OH)₂ З. Лясоцким с соавторами, а затем немецкими учеными, было обнаружено явление автокатализа [1, 7, 14, 15, 19, 35] процесса выделяющейся водой и непростая зависимость скорости реакции от концентрации воды и хлористого водорода [15, 19]. Предполагалось, что ускорение реакции вызвано увеличением каталитической активности хлористого водорода с увеличением концентрации воды в реакционной системе [15]. Действительно, специальными опытами показано, что в отсутствие воды и при ее концентрации < 0.1 ÷ 0.15М ГМФК характеризуется индукционным периодом. При проведении опытов с начальными концентрациями воды 0.15 ÷ 0.35М реакция заметно ускорялась.

В связи с полученными данными З. Лясоцкий с соавторами предприняли изучение кислотности водно-диоксановых растворов с различными концентрациями воды и хлористого водорода [26, 36]. Определение кислотности среды как индикаторное отношение I = C_{BH^+}/C_B проведено с помощью мета- и пара-нитроанилинов. Установлено, что зависимость lgI = f(lg[HCl]) почти линейна; отклонение от линейной зависимости особенно заметно при больших концентрациях HCl (0.3M) и низких концентрациях воды (0.07М). При этом тангенс угла наклона данных зависимостей, характеризующий порядок по HCl, составляет 1.5. Установлено также, что зависимости lgI = f[H₂O] и lgk = f[H₂O] симбатны. Эти зависимости характеризуются максимумом при [H₂O] = 0.75М и тангенсом угла наклона равным ≈ 1 и -1 восходящем и нисходящем участках, на соответственно. Поскольку эти зависимости симбатны и молекула силанола является основанием также как и нитроанилин, то делается вывод, что реакционная среда оказывает большее влияние на стадию протонирования молекулы силанола, чем на конденсацию [26, 36].

Предполагается, что из-за низкой диэлектрической проницаемости диоксана хлористый водород и комплекс нитроаналина с хлористым водородом существуют в виде ионных пар. Вода участвует в электрофильной сольватации ионной пары нитроанилина с HCl, в результате чего растет концентрация протонированного основания по мере добавления воды:

$$O_2 NC_6 H_4 NH_2 \dots HCI + H_2 O = O_2 NC_6 H_4 NH_3 CI \dots HOH$$
(7)
dioxane...HCI ...HOH + O_2 NC_6 H_4 NH_2 = dioxane...O_2 NC_6 H_4 NH_3 CI ...HOH
(8)

Тангенс угла наклона рассматриваемой функции $lgI = f[H_2O]$, равный единице, согласуется с данными уравнениями. Максимум этой функции описывается уравнением (8), из которого видно, что в системе нет свободных молекул воды. По мере дальнейшего добавления воды, ее молекулы начинают вытеснять молекулы диоксана из сольватной оболочки катионного центра:

> dioxane... $H^{+}CI^{-} + H_{2}O \implies$ dioxane + $H_{3}O^{+}CI^{-}...HOH$

Дальнейшее взаимодействие их с основанием приводит к высвобождению молекул воды:

$$H_3O^{\dagger}C\overline{I}...HOH + O_2NC_6H_4NH_2 \longrightarrow O_2NC_6H_4NH_3C\overline{I}...HOH + H_2O$$

что характеризуется тангенсом угла наклона (-1) и понижением индикаторного отношения. Тот факт, что тангенс угла наклона функции lgI = f(lg[HCl]) больше единицы при очень низких концентрациях воды объясняется тем, что в отсутствии воды индикаторное отношение не равно нулю, то есть основание частично при-

соединяет к себе протон. В этом случае ионы хлора сольватируются, скорее всего, молекулой HCl, что и приводит к увеличению порядка по HCl.

Выдвинутые предположения авторы переносят на механизм ГМФК силанолов [26]. При этом делается допущение, что молекулы диорганосиландиолов более основны, чем диоксан. Как указывалось выше, авторы считают возможным повышение основности кислорода гидроксильной группы вследствие водородного связывания с молекулой диоксана. Немецкие ученые приняли эту гипотезу для объяснения обнаруженной ими экстремальной зависимости скорости ГМФК R₃SiOH от концентрации воды [9].

Изучено влияние спиртов и солей на ГМФК Et₂Si(OH)₂ в диоксане в присутствии различных кислот [18]. Добавление соли, имеющей общий анион с катализатором, снижает скорость реакции, в противном случае – увеличивает. Для объяснения каталитического действия нейтральных солей (LiCl, LiI, алкилсульфоната натрия и соли пиперидина с лауриновой кислотой) предложена схема, в которой конденсация силанолов осуществляется через переходное состояние в виде шестичленного комплекса с участием биполярной соли:



Что касается влияния природы растворителя на скорость ГМФК, то следует отметить, что систематического изучения этого вопроса не проводилось. Известно, что растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (нитробензол) ускоряют конденсацию силанолов [18]. Существенное влияние на скорость взаимодействия силанолов с нуклеофилами оказывает сольватирующая способность растворителя [37] – чем прочнее комплекс силанола с растворителем, тем труднее происходит замещение растворителя на нуклеофильный реагент. Сольватирующая способность растворителя убывает в ряду: пиридин > диметилформамид > метилэтилкетон > ацетонитрил > нитрометан [37]. Растворитель существенно влияет на механизм ГМФК, что подтверждается данными по конденсации силанолов под действием 2-этилгексоата-ди(*н*гексил)аммония в среде различных растворителей. Так в ацетоне порядок по силанолу – первый, в диоксане и ДМФА – \approx 3, в ацетонитриле – второй [см. в 11, с. 329].

Первые исследования гетерогенной ГМФК R₂Si(OH)₂ проведены Н.Н.Соколовым [6] с

помощью «контактного» метода по изменению высоты мениска раздела фаз в пробирках. Зависимость скорости изменения высоты при ГМФК Et₂Si(OH)₂ мениска во времени является линейной. С увеличением концентрации катализатора скорость ГМФК увеличивается. Кислотнокатализируемая ГМФК Et₂Si(OH)₂ протекает намного быстрее, чем в присутствии основного катализатора, что согласуется с данными B.Грабб [2]. Однако проведенные опыты носят качественный характер, и из этих измерений нельзя получить кинетические данные.

Изучена ГМФК RMe₂SiOH [9] и HO(SiMe₂O)_nH $(n = 1 \div 4)$ [10] в гетерогенных системах водатолуол и вода- гексаметилдисилоксан. Распределение силанолов и продуктов их конденсации характеризуется «частными» коэффициентами распределения между органической и водной фазами. Установлено, что в этой системе ГМФК силанолов протекает неравновесно из-за низкой растворимости продуктов конденсации и, как следствие, непрерывной их экстракции в органическую фазу. Авторы считают, что, вследствие низкой растворимости воды и хлористого водорода в толуоле, конденсации силанолов в органической фазе практически не происходит, поэтому реакционной фазой является водная фаза. Авторы отмечают, что переход продуктов конденсации в толуольную фазу облегчает контроль за скоростью конденсации в водной фазе методами ГЖХ и ИК-спектроскопии.

ГМФК Me₃SiOH в гетерогенной системе характеризуется формально первым порядком по силанолу и значениями энергии активации 35.0 и 35.8 кДж·моль⁻¹ в системе толуол-вода и гексаметилдисилоксан-вода, соответственно.

Работы немецких ученых убедительно показывают, что учет фазового квазиравновесия важен в процессе ГМФК силанолов [10]. Различие в растворимости силоксанолов явилось причиной специфического протекания конденсации тетраметилдисилоксан-1,3-диола и гексаметилтрисилоксан-1.5-диола. Установлено. что относительно хорошо растворимый в воде тетраметилдисилоксан-1,3-диол превращается со 100% селективностью в октаметилтетрасилоксан-1,7-диол благодаря относительно высокой концентрации в водной фазе первого и быстрой экстракции последнего в органическую фазу. И наоборот, плохо растворимый гексаметилтрисилоксан-1,5-диол, вследствие его низкой концентрации в водной фазе, превращается в гексаметилциклотрисилоксан [10].

Для ГМФК Me₂Si(OH)₂ (1), HO(SiMe₂O)₂H (11) и тетраметилдисилоксан-1,1-диола (1V) в присутствии HCl был получен второй порядок по мономеру и первый по катализатору и только для начальных степеней конверсии. Сопос-

тавление их реакционной способности между собой и триметилсиланолом приводит к следующему ряду уменьшения константы скорости: $1V > Me_3SiOH > 1 > 11$. Пытаясь обосновать найденную необычную закономерность на основе разницы в кислотных и основных свойствах указанных соединений, авторы приходят к выводу, что имеющихся данных по их свойствам и реакционной способности пока недостаточно. Определены значения энтальпии ($31 \div 48 \text{ кДж моль}^{-1}$) и энтропии ($-95 \div -155$ Дж моль $^{-1}$ K⁻¹) процесса ГМФК [10].

Внутримолекулярная конденсация гексаметилтрисилоксан-1,5-диола характеризуется первым порядком по силоксанолу и катализатору. Этот процесс характеризуется немного меньшими значениями энтальпии активации (22 ÷ 27 кДж·моль⁻¹) и более отрицательными значениям энтропии активации (-206 Дж·моль⁻¹К⁻¹).

НЕФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОСИЛАНОЛОВ

В конце 70-х годов прошлого столетия в МИТХТ им. М.В.Ломоносова был начат цикл работ по ГМФК органосиланолов в водноорганических средах до глубоких степеней конверсии мономера. В отличие от работ польских [1] и немецких [9] ученых главной предпосылкой исследования явилось доказательство обратного факта, то есть что в начальных стадиях гидролитической поликонденсации (ГПК) органохлорсиланов полиорганосилоксаны не образуются по схеме ГМФК. Причиной этого является гетерофазный характер ГПК [38] и, как следствие, образование полиорганосилоксанов по схеме гетерофункциональной конденсации продуктов частичного гидролиза RR'SiCl(OH). Поэтому, основной целью данного цикла работ было получение констант скоростей ГМФК R₂Si(OH)₂ протекающего в водных фазах гетерофазного процесса ГК органохлорсиланов, то есть в гомогенных условиях при высоких концентрациях воды. При этом были обнаружены необычные явления в конденсации силанолов [38-40].

Как показано выше, ГМФК силанолов изучена в основном в растворах с низким содержанием воды (до 2М), что обусловлено ограниченностью используемых методов контроля за скоростью реакции. Разработанные методики анализа дигидроксидиорганосилоксанов позволяли контролировать их состав в растворах с высокой концентрацией воды порядка $16 \div 18$ М [38, 39, 41]. Однако, как $R_2Si(OH)_2$, так и а, чигидроксидиорганосилоксаны ограниченно растворимы в воде. Поэтому необходимо было использование органического растворителя, смешивающегося с водой.

Объектами исследования являлилсь

 $RR'Si(OH)_2$ (R = R' = Me, Et, Ph; R = Me, R' =Vi, Ph, OH). Конденсацию RR'Si(OH)₂ проводили в микрореакторе (10 мл), как правило, при T = $18 \div 22^{\circ}$ C в среде ацетон-вода ([H₂O]₀ = 16 - 18М) с перемешиванием (15 с⁻¹) и без перемешивания в интервале pH = -1 ÷ 15 при начальных концентрациях мономера 0.18 ÷ 1.25 М. Ряд экспериментов проведены при низких концентрациях воды и без воды, а также в среде диоксана, ацетонитрила и диметилформамида, что специально отмечается в тексте и рисунках. Катализаторами конденсации являются HCl, NH₄OH и KOH. Контроль за составом продуктов конденсации осуществляли путем отбора проб во времени и их анализа методом ТСХ и ВЭЖХ. Контроль рН осуществляли с помощью рН-метра «рН-340» с обычным стеклянным и каломельным электродом, заполненным водным или метанольным насыщенными растворами хлористого натрия [42]. Для правильной интерпретации результатов проведено сравнение значений рН водных и водно-органических растворов при одинаковых концентрациях катализатора.

Продуктами конденсации в выбранных условиях являются линейные олигомеры $L_n = HO-[SiRR'O-]_n-H с числом атомов кремния <math>2 \div 5$

(диорганопентасилоксандиолы зарегистрированы при ГМФК (CH₃)₂Si(OH)₂, их количество обычно не превышало 1-3%). Циклические продукты обнаружены лишь в небольших количествах при высоких концентрациях катализатора. Фенилциклосилсесквиоксаны $D_n = [SiC_6H_5(OH)O]_n$ образуются в значительных количествах (до 100%) в присутствии щелочного катализатора. Условия хроматографического анализа изложены подробно в [40].

Для построения кинетических кривых $C_n = f(t)$ текущие концентрации продуктов конденсации (C_n , моль/л) рассчитывали, исходя из начальной концентрации мономера C_0 , соотношений материального баланса и условия нормировки [39, 43]:

 $C_0-C_1=2C_2+3C_3+...+nC_n; \quad \Sigma(C_n/\Sigma C_i)=1.$

Решение этой системы уравнений относительно концентрации каждого олигомера – C_n представляет громоздкое алгебраическое уравнение, которое по этой причине здесь не приводится.

Погрешность определения относительного состава продуктов конденсации находится в среднем на уровне 1 ÷ 7%. На рис. 2 представлены примеры, иллюстрирующие хорошую воспроизводимость кинетических кривых.



Рис. 2. Кинетические кривые конденсации силанолов в водно-органическом растворе при T = 20 ± 2°C: а) MePhSi(OH)₂, Co = 0.98 M, pH = 0.0; б) PhSi(OH)₃, C_o = 0.30 M, pH = 1.1. Горизонтальными штрихами показаны границы доверительного интервала при двух параллельных опытах.

Из представленных данных на рис. 2 уже видно, что кинетические кривые имеют сложный профиль и не могут быть обработаны методами формальной кинетики. Ставя перед собой достаточно узкую практическую задачу определения значений констант скоростей ГМФК R₂Si(OH)₂, мы обнаружили чрезвычайно сложные закономерности этого процесса, которые ранее исследователи не отмечали в публикациях и иногда «прятали» из-за невозможности удовлетворительного их объяснения. Мы уже отмечали, что в работах немецких ученых [9, 10] даже при изучении простой реакции ГМФК R₃SiOH, не осложненной последовательно-параллельными стадиями поликонденсации, линейная зависимость 1/[SiOH] = f(t) соблюдалась только до конверсии Me₃SiOH 50%. Как изменялся ход кинетических кривых при конверсии выше 50% не сообщается и причины их отклонения от реакции второго порядка не обсуждаются. Как известно, для надежной интерпретации результатов необходимо изучение реакций на глубину превращения не менее 70% [44].

Типы кинетических кривых

В этом разделе будут рассмотрены типы кинетических кривых расходования мономера, так как именно содержание мономера в растворе изменяется в наиболее широком интервале концентраций и наиболее ярко отражает сложный механизм конденсации силанолов.

Общей характеристикой кинетических кривых расходования мономера, как в кислотно-, так и в основно-катализируемой ГМФК является их сложный, «ступенчатый» профиль, характеризующийся участками замедления и ускорения реакции, участками индукционного периода и участками, напоминающими явление автокатализа (рис. 3, рис. 4).

В случае конденсации RR'Si(OH)₂ в органических растворителях с низкой концентрацией воды (до 0.75М) индукционный период и ускорение реакции выделяющейся водой были объяснены увеличением каталитической активности хлористого водорода (вследствие выделения воды [7]), что не объясняет этот эффект в условиях нашего эксперимента, так как начальное количество воды значительно превышает количество воды, выделяющеся в реакции.

Кроме того, в исследованиях З. Лясоцкого индукционный период в ГМФК R₂Si(OH)₂ при низких концентрациях воды, катализируемой основаниями, не наблюдался. Необходимо также отметить, что S-образные кинетические кривые (рис. 3 и 4) могут наблюдаться и в последовательных реакциях, когда регистрируется суммарная концентрация реагента и интермедиата [44]. Такими интермедиатами в ГМФК являются протонированные и депротонированные формы мономера и олигомеров. В связи с этим необходимо отметить, что в тонкослойных хроматограммах не обнаружены никакие другие пятна веществ, кроме линейных диорганоси-

С/моль л⁻¹ a) 0.8 0.6 0.4 1 2 0.4 1 3 6 0.2 -1 4 7 7

4000

2000

6000

8000

t/мин

0

локсандиолов — HO(SiRR'O)H_n и органоциклосилоксанов. Если предполагать наличие интермедиатов в реакционной массе в измеряемых концентрациях, то следует сделать вывод, что при нанесении на хроматографическую пластину они разрушались до нейтральных молекул мономера и олигомеров.



Рис. 3. Кинетические кривые конденсации: PhSi(OH)₃, C₀ = 0.3 M, диоксан-вода, $[H_2O]_0 = 16$ M, pH - 1.1 (1), 1.4(2), 2.0(3), 2.5(4), 4(5), 5.0(6), 6.0 (7), 7.0 (8), 9.0(9), 7.0(10 - $[H_2O]_0 = 8.75$ M); ацетон/вода pH -2.0(11), ДМФА/вода pH - 2.0(12), без катализатора (13 в осуш. ацетоне); 4' – аппроксимация данных интегральным уравнением скорости автокаталитической реакции первого порядка.

Поэтому нельзя исключать, что состав продуктов, определяемый методом TCX, включает в себя и интермедиаты. Аналогичная неопределенность, которая ранее не обсуждалась, существует и при контроле за расходованием мономера методами ГЖХ и титрованием выделяющейся воды реактивом Фишера.



Рис. 4. Кинетические кривые конденсации Me₂Si(OH)₂ (C₀ = 0.9 M, ацетон-вода, pH: 0.9 (1),1.6 (2), 2.6 (3), 3.2 (4), 4.8 (5), 7.4(6), 13.0 (7), 14.3 (8), 15 (9); б): фрагмент графика «а» в интервале времени 60 минут.

Величина индукционного периода составляет, в зависимости от природы растворителя, концентрации катализатора и воды, от нескольких минут до нескольких суток. Так в безводном диоксане PhSi(OH)₃ не конденсируется в течение многих суток, а в более полярном ацетоне (даже без катализатора) индукционный период составляет ≈ 50 - 60 минут (рис. 3 (кривая 13)). Из рис. 3 видно, что при переходе от малополярного диоксана (3) к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью индукционный период уменьшается (ацетон (11)) и даже полностью исчезает (ДМФА - (12)). Установлено, что величина индукционного периода зависит также от концентрации воды (рис. 3, (10 и 8)).

Найдено, что логарифм константы скорости ГМФК PhSi(OH)₃ увеличивается пропорционально величине диэлектрической проницаемости растворителя: lgk= -0.67 (ε_0 =2.2 диоксан) < -0.06 (ε_0 =20.7 ацетон) < 0.5 (ε_0 =36.7 ДМФА). Это важный экспериментальный факт, так как было показано [41, 43], что выход органосиланолов в гидролизе органохлорсиланов зависит не от ε_0 , а от донорного числа Гутмана. Из этого сопоставления данных и их обсуждения (см. [43] стр. 131, 132) следует, что образование силанолов в гидролизе органохлорсиланов преимущественно определяется степенью протекания ГТФК, а не ГМФК.

Из рис. 3 видно, что по мере увеличения как кислотности, так и основности среды величина индукционного периода уменьшается (кривые 1, 2 и 8, 9). При увеличении как кислотного, так и щелочного катализатора выпуклый профиль кинетических кривых постепенно меняется на вогнутый, что свидетельствует, по-видимому, об увеличении вклада конденсации мономера, катализируемой кислотным и основным катализатором, и уменьшении вклада автокаталитической реакции. Следует заметить, что по достижении определенной степени конверсии мономера реакция резко тормозится, и дальнейшее расходование мономера опять протекает с небольшим вторичным индукционным периодом и с дальнейшим самоускорением (рис. 3, кривые 1, 2, 8, 9, 11, 12). Хорошая воспроизводимость такого участка кинетической кривой (ABC) показана ранее на рис. 4б.

Торможение конденсации ярко проявляется в случае ГМФК более основного Me₂Si(OH)₂ (рис. 4). На примере профиля кинетической кривой с pH = 2.6 (рис. 4 (6)) видно, что после участка АВ реакция конденсации мономера резко тормозится и далее протекает с постепенным ускорением (BCD). Участки (BCD) аналогичны профилям кинетических кривых PhSi(OH)₃ для интервала pH = $2.5 \div 6$ (рис. 3, кривые 4-7). Кинетические кривые такого типа неплохо аппроксимируются интегральными уравнениями скорости автокаталитической реакции первого порядка по мономеру и продукту (рис. 3 (4')). Однако кривые с индукционным периодом 3, 10 и 13 (рис. 3) хуже сглаживаются уравнением автокаталитической реакции: для этих кривых характерна резкая смена индукционного периода на период быстрого превращения мономера. Регистрация рН реакционной среды показала, что в ходе кислотной конденсации наблюдается увеличение рН, что, по-видимому, связано с дезактивацией катализатора (участок АВ), следствием чего и является ингибирование процесса ГМФК в целом (43, стр. 25). Участок BCD характеризуется автокаталитическим профилем кинетической кривой.



Рис. 5. Колебательные кинетические кривые конденсации PhSi(OH)₃ (а — без катализатора) и смеси изомеров (Ph(OH)SiO)₄ (б – pH = 2) в растворе диоксан-вода, $[H_2O]_0 = 10^{-3}$ M, C0 = 0.3 M: продукты ГМФК PhSi(OH)₃ – L_n = HO-[SiPh(OH)O]_n-H; продукты конденсации (Ph(OH)SiO)₄ – цис-изомер (1), транс-изомеры (2-4), неидентифицированные соединения: (5 – R_f=0.01, 6 – R_f=0.75, 7 – R_f=0.87).

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

В ходе исследования ГМФК R₂Si(OH)₂ [39] обнаружены также и колебательные кинетические кривые. Большие по амплитуде концентрационные колебания PhSi(OH)₃ и тетрагидрокситетрафенилциклотетрасилоксана (рис. 5 а, б) были зарегистрированы при низких концентрациях воды и кислотного катализатора. Колебательный характер процесса ГМФК зарегистрирован [39] и при высоких концентрациях воды и катализатора в случае конденсации $Et_2Si(OH)_2$ (рис. 6а) и MePhSi(OH)_2 (рис. 6б). В присутствии щелочного катализатора концентрационные колебания пока не обнаружены. Попытки воспроизведения автоколебаний концентраций мономера и продуктов конденсации редко были успешными и приводили к изменению состава продуктов конденсации, периода и амплитуды колебаний. Исключением является хорошее воспроизведение сложного профиля кривой расходования $Et_2Si(OH)_2$ (рис. 6а).



Рис. 6. Колебательные кинетические кривые: a) $Et_2Si(OH)_2$ (диоксан-вода, $C_0=0.68$ M, pH=0.9, два параллельных опыта) и б) MePhSi(OH)₂ (ацетон-вода, $C_0=0.98$ M, pH = 0.7).

В то же время большая амплитуда изменения концентраций мономеров, большая разница в значениях R_f соединений (рис. 7) исключает возможное предположение, что наблюдаемые концентрационные колебания являются следствием ошибки эксперимента. Даже визуальный анализ хроматографической пластины (рис. 7) однозначно указывает на периодическое исчезновение и появление $PhSi(OH)_3$ в реакционной смеси, сопровождающееся соответственно, появлением и исчезновением продуктов конденсации – L_n .

Время (мин) 0.5	; -	-	-	_		_	-	-	_							_		_		_	-
1	÷	-	_		—		—	_	_		-20		—	-	_	_			_		-
58	÷	-	-	-	_	_	-3	-	_	-		_	-	_	_	_	-	-	-		-
10	۱ŀ	-	-	-	_		_	-	-	-	-3		-	-	_	-	_		-	-	-
15	ᅡ	-	_	_	_	_	-1		_	_	_	_	_	_	_		_	-	_		-
19	5 -		_	_	_	_		L_1		_	-20	-	_	_	_	_	_	_	_	_	
24	ᅡ			_	_	_	- 4			-	- 1	-2		L	3 -			_	_	_	

Рис. 7. Хроматограммы (TCX) изменения во времени состав продуктов конденсации $PhSi(OH)_3$ в водноацетоновом растворе в отсутствие катализатора; Co = 0.09 M, $[H_2O] = 10-2$ M; $L_n = HO-[SiPh(OH)O]_n-H$.



Рис. 8. Кинетические кривые конденсации тетраметилдисилоксандиола (L₂) и образования продуктов конденсации в растворе ацетон-вода (90:10): pH = 1.2. Co = 0.4 M, T = 21°C.

Факт образования Me₂Si(OH)₂ из тетраметилдисилоксандиола при кислотной конденсации последнего в системе ацетон - вода представлен на рис. 8.

Другие сложные профили кинетических кривых представлены на рис. 9. Колебательные кинетические кривые и кривые, представленные на рис. 9 (б) показывают, что в процессе ГМФК силанолов присутствует не только стадия расходования силанола, но и стадия его образования. При конденсации HO[SiMePhO]_nH также образуется мономер – MePhSi(OH)₂ и олигомеры с нечетным числом атомов кремния - L₃. При конденсации [PhSi(OH)₂]₂O образуется PhSi(OH)₃. Из-за низкой растворимости олигомеров их конденсацию проводили при меньшем содержании воды в ацетоновом растворе [43].





АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложный, «ступенчатый» характер профиля кинетических кривых с участками ускорения и торможения, конечно, не может быть описан простыми схемами (1 и 2), предложенными ранее. Представленные на предыдущих рисунках типы кинетических кривых характерны для ГМФК R₂Si(OH)₂ в широком интервале концентрации воды (0 ÷ 18 M), включающем и условия ГМФК в работах польских и немецких ученых.

На примере «нормальных» кинетических кривых опробованы различные варианты «сглаживания» или аппроксимации экспериментальных точек известными интегральными уравнениями скорости для сложных и простых реакций, в том числе реакций 1 -3 порядков (как обратимых, так и необратимых, рис. 10). Как видно из рис. 10а начальные участки кривых одинаково аппроксимируются интегральными уравнениями необратимых реакций 1 и 2 порядка (1, 2), уравнением обратимой реакции второго порядка типа 2А — В (3) и экспоненциальными уравнениями

$$C = C_{\infty} + \sum_{i=1}^{\infty} C_{i} e^{-k_{i}t}$$
 (n =1-3).

Такая неопределенность возникает и при линеаризации экспериментальных данных в координатах 1/C = f(t) и lnc = f(t).

Представленные на рис. 10 данные хорошо иллюстрируют известный факт, что различия в кинетических кривых реакций различного типа проявляются только при глубине превращения > 70% [44]. Для сложных последовательнопаралельных поликонденсационных процессов при глубоких степенях конверсии мономера уже не может быть соответствия экспериментальных данных относительно простым интегральным уравнениям скорости. Здесь необходимы численные методы решения подобных задач. Результаты решения системы дифференциальных уравнений скорости начальных стадий ГМФК MePhSi(OH)₂ (схемы 1 и 2, до образования тетрамера включительно, с учетом стадий протонирования и депротонирования) показали, что рассчитанные кинетические кривые расходования мономера аппроксимируются уравнением $C = C_{\infty} + C_1 \exp(-k_1 t) +$ $C_2 \exp(-k_2 t)$.



Рис. 10. Нормальные кинетические кривые ГМФК: A – MePhSi(OH)₂ - вода-диоксан, pH = 2.3; Б – MePhSi(OH)₂ - вода-ацетон, pH = 2.4; В – PhSi(OH)₃ - вода-диоксан, без кат-ра; 1 ÷ 4 аппроксимация кинетических кривых интегральными уравнениями скорости реакций порядков 1 (1), 2 (2), 2(обратим. —3) и $C = C_{\infty} + \sum C_i e^{-k_i t}$ (4).

Определение порядка реакции (по мономеру) по начальным скоростям реакции при двух различных начальных концентрациях ($C_0 = 0.15$ и 0.3M) показало, что порядок по мономеру в широком интервале pH является

переменным. Так порядок по Ph₂Si(OH)₂ составляет 1.3, 1.0, 1.4 и 2.1 при pH 0.5, 9.5, 10.8 и 11.5, соответственно. Для ГМФК PhSi(OH)₃ в безводной среде порядок по силанолу определен в интервале 2.1 - 2.3. При изменении концентрации воды порядок также изменяется. Это указывает на сложную молекулярную организацию реагентов в растворе. Убедительным подтверждением этого факта является сложная зависимость начальной скорости конденсации Et₂Si(OH)₂ от его начальной концентрации (рис. 11).

Из рис. 11 видно, что зависимости начальной скорости реакции и текущей скорости реакции от соответствующих концентраций не совпадают. Это означает, что на скорость реакции оказывают влияние промежуточные продукты реакции. Аналогичная зависимость получена для случая ГМФК Et₂Si(OH)₂ при рН = 3 и Me₂Si(OH)₂ при pH = 0.9. Сложная зависимость V = f(C) и резкое увеличение скорости конденсации Et₂Si(OH)₂ при увеличении концентрации мономера можут быть обусловлены процессами ассоциации мономера и олигомеров, обуславливающих изменение их кислотно-основных свойств и реакционной способности. Сложный характер профиля кинетических кривых, дробный и переменный порядок по мономеру позволяют сделать предположения о сложной молекулярной организации реагентов в процессе ГМФК RR'Si(OH)₂, как в водной, так и в неводной системах.



Рис. 11 Зависимость начальной (__) и текущей (.....) скорости ГМФК Et₂Si(OH)₂ от (a): соответственно его начальной и текущей концентрации, полученные дифференцированием: 1) экспериментальных и 2) усредненных кинетических кривых функцией C = C∞ + C₁exp^(-k1t) + C₂exp^(-k2t); pH = 0.9;

Концепция об определяющей роли молекулярной организации реагентов в механизме жидкофазных реакций, в основе которой лежат представления об оптимальных по составу и структуре предреакционных комплексов, расположенных на пути реакции (каналы выхода) позволила успешно описать механизм реакций присоединения спиртов к изоцианатам [45] и других. Образование предреакционных комплексов может осуществляться за счет водородных или донорноакцепторных связей. В рамках ланной концепции рассматривается также образование нереакционноспособных комплексов (каналы накопления). Исследование механизма ГМФК R₂Si(OH)₂ выходит за рамки темы настоящего исследования. Тем не менее, необходимо качественно дать объяснение наблюдаемым закономерностям.

Способность органосиланолов к ассоциации хорошо известна [11]. В соответствии с приведенной концепцией молекулярной организации реагентов «каналы выхода» – это пути конденсации $R_2Si(OH)_2$ и, возможно, ее самоускорения. Каналы «накопления» – это пути торможения реакции, возможно, наблюдаемые в нашем эксперименте. С учетом автоассоциации RR'Si(OH)₂ можно записать выражение для скорости расходования мономера в виде [45]:

$$V = \sum_{m \ge 1} \beta_m K_m k_m [A]^m [B]^n$$

Из уравнения видно, что наблюдаемая скорость является сложной функцией концентрации мономера. В случае, когда изучается соконденсация двух сомономеров возможно определение порядка реакции по каждому из них. Это процедура проводится при избытке одного из реагентов. В нашем случае определение истинного порядка реакции по мономеру таким образом невозможно.

Концентрация, состав и структура конкретного ассоциата будут, естественно, определятся совокупностью целого ряда факторов: кислотно-основных свойств и структуры мономера и реакционной среды и, в целом, совокупностью межмолекулярных взаимодействий всего ансамбля компонентов, участвующих в процессе.

Экстремальный характер зависимости начальной скорости ГМФК Et₂Si(OH)₂ от его концентрации в растворе (рис. 11) может быть обусловлен изменением в соотношении активных ассоциатов (каналы выхода) и неактивных ассоциатов (каналы накопления). Спонтанное увеличение скорости конденсации Et₂Si(OH)₂ наблюдается в узком интервале концентраций , который в случае органических спиртов характеризуется образованием ассоциатов кластерного типа. Можно предположить, что ассоциативный механизм конденсации проявляется в процессах гелеобразования высокофункциональных полиорганосилоксанов, протекающих часто быстро и спонтанно. Несмотря на то, что изучению ассоциации силанолов посвящено значительное число научных публикаций [11], вопрос о влиянии концентрации силанолов в растворе на структуру и реакционную способность образующихся ассоциатов не рассматривался. Различные типы зависимости скорости реакции органических соединений от начальной концентрации реагентов, степени их ассоциации обсуждаются в работах [45].

С позиций представлений об ассоциации силанолов можно рассмотреть возможные структуры ассоциатов RR'Si(OH)₂ и высказать предположения, о причинах самоконденсации силанолов в отсутствие катализатора, наличия индукционного периода и самоускорения процесса, обнаруженных в данной работе.

Известно, что органосиланолы в жидком и, главным образом, в твердом состоянии находятся как правило в виде кольцевых ассоциатов молекул (A, B) связанных водородной связью [46–48]:



Можно предположить, что кольцевой характер водородного связывания будет препятствовать конденсации силанолов. Так известно, что в твердом состоянии или в виде суспензии силанолы хранятся более длительное время, чем в растворе [6]. Н.Н.Соколов установил, что в твердом состоянии $R_2Si(OH)_2$ не конденсируются под действием газообразного аммиака, хотя под действием газообразного хлористого водорода они быстро превращаются в олигомеры.

Наиболее близкий к активированному состоянию предреакционный комплекс может образовываться за счет донорно-акцепторного взаимодействия и водородного связывания одновременно, давая первый продукт конденсации без участия катализатора:



Для органосиланолов данные по такому типу комплексообразования отсутствуют. Другим реакционно-способным цепочечным ассоциатом, вероятно, не требующим участия катализатора, является димерный ассоциат (D), который вследствие своей полярности, может выступать одновременно как нуклеофил и электрофил:



Образующийся в реакции диорганодисилоксандиол, вследствие большей основности концевых атомов кислорода [11] (в сравнении с

мономером), может образовывать гетероассоциат с молекулой мономера и увеличивать его реакционную способность.



Поэтому реакция конденсации мономера будет ускоряться (автокатализироваться) образующимися олигомерами за счет их ассоциации с мономером. Иными словами, ассоциация осуществляет как нуклеофильное содействие мономеру, так и электрофильное содействие уходящей группе. Вероятно по этой причине наблюдается индукционный период и автоускорение конденсации при низких концентрациях катализатора или в его отсутствие.

Под действием катализатора циклические ассоциаты могут также разрушаться с образованием различных протонированных форм силанола, например:



Истинная схема начальных стадий процесса разумеется сложнее, так как в реальной системе протекают и процессы гетероассоциации всех компонентов: мономера, воды, растворителя и катализатора. По-видимому, для изучения ГМФК силанолов необходимо тщательное изучение процессов их ассоциации.

Торможение реакции конденсации RR'Si(OH)2

(рис. 4а, участок BC) с последующим ускорением (участок CD) при высоких степенях конверсии (участок BC) может быть объяснено исчерпанием активной формы мономера. Последнее может быть обусловлено образованием неактивных ассоциатов (каналы «накопления») или дезактивацией катализатора.

Гипотеза об дезактивации катализатора под-

тверждается увеличением pH среды (уменьшением концентрации HCl) в кислотнокатализируемой ГМФК. Это изменение концентрации HCl составляет 0.5 единицы pH при ГМФК MePhSi(OH)₂

Как известно, явления самоускорения и торможения реакции, их сочетание [49], может выводить химическую систему из равновесного состояния, что приводит к ее неустойчивости и концентрационным колебаниям, которые и были обнаружены для MePhSi(OH)₂, (Ph(OH)SiO)₄, Et₂Si(OH)₂ и PhSi(OH)₃ (рис. 5 и 6) [39].

Что касается равновесности или неравновесности процесса, то в выбранных условиях экспериментальное определение этого критерия оказалось выполнить невозможно даже для случаев, когда кинетические кривые асимптотически приближались к возможной равновесной концентрации (рис. 10). Причиной этого является расслаивание реакционной системы до наступления химического равновесия, что в итоге обуславливает неравновесность процесса в целом. Для изучения этого вопроса во второй части этого обзора будут привлечены литературные данные по конденсации силоксанолов, накопившиеся в последние 20 лет.

Для оценки относительной реакционной способности исследуемых мономеров мы определяли начальные и максимальные (в случае автокатализа) скорости расходования (V₀) мономера дифференцированием начальных участков экспериментальных и сглаженных кривых. Поскольку из-за различий в растворимости RR'Si(OH)₂ опыты проводились при различных начальных концентрациях, то для оценки относительной реакционной способности вычисляли удельную начальны зависимости Логарифма удельной начальной скорости (V) конденсации RR'Si(OH)₂ от pH (pH – профили).

Относительное расположение нижних участков рН-профилей по оси ординат описывается корреляционным уравнением Тафта $lg(V/V_0) =$ $1.3\Sigma\sigma *+2.3\Sigma E_s$ (pH = 6, r = 0.975), свидетельствующем о большем влиянии стерических факторов при низких концентрациях катализаторов. По расположению ветвей рН-профилей вдоль оси абсцисс исследуемые мономеры можно расположить в порядке уменьшения кислотности PhSi(OH)₃ >Ph₂Si(OH)₂, MePhSi(OH)₂ >(Me₂Si(OH)₂, MeVinSi(OH)₂, Et₂Si(OH)₂) и основности Me₂Si(OH)₂ >MeVinSi(OH)₂ >(PhSi(OH)₃, $Et_2Si(OH)_2 > MePhSi(OH)_2 > Ph_2Si(OH)_2$. K cowaлению, изучение кинетики ГМФК R₂Si(OH)₂ путем отбора проб и анализа методом ТСХ при более высоких концентрациях кислотного и основного катализатора невозможно из-за высоких скоростей процесса. По этой причине нам не удалось установить значения рКа и рКв силанолов. Тем не менее, на рис. 14 виден перегиб в верхней части правых ветвей рНпрофиля для PhSi(OH)₃, MePhSi(OH)₂ и Ph₂Si(OH)₂. Значение pH в точке перегиба характеризует величину pKa указанных силанолов (≈ 12), что согласуется с данными работы [37].



Рис. 14. рН-профили ГМФК R₂Si(OH)₂ в растворе ацетон-вода при 20 ± 2°C: Me₂Si(OH)₂ (1), MeVinSi(OH)₂ (2), Et₂Si(OH)₂ (3), MePhSi(OH)₂ (4), Ph₂Si(OH)₂ (5) и PhSi(OH)₃ (6).

Наклон касательных к верхним участкам левых и правых ветвей рН-профилей (порядок по катализатору), как оказалось, зависит от Так для Et₂Si(OH)₂, природы силанолов. Me₂Si(OH)₂, MeVinSi(OH)₂ и MePhSi(OH)₂ порядок по ОН (0.8 - 0.9) близок к единице; по HCl – 1 - 1.5. Для более кислых Ph₂Si(OH)₂ и PhSi(OH)₃ порядок по OH⁻ - 0.6 - 0.7, по HCl равен двум. Второй порядок по кислотному катализатору был установлен в ГМФК тетраметилдисилоксан-1,3-диола, что согласуется с данными [8]. В работах польских ученых также отмечался дробный и переменный порядок по НС1. В работе [41] также приведены литературные данные о разных порядках реакции по мономеру и катализатору в зависимости от условий проведения эксперимента. Поэтому есть основания предполагать, что порядок по реагентам является переменной величиной, что обусловлено сложной молекулярной организацией реагентов. Обращает на себя внимание тот факт, что порядок по H_3O^+ в среднем в два раза больше порядка по ОН.

Таким образом, изучение ГМФК RR'Si(OH)₂ в водно-органической среде в широком интервале концентраций реагентов до глубоких степеней конверсии мономеров позволило вскрыть сложный механизм процесса. Обнаружены концентрационные автоколебания мономера и продуктов конденсации, одной из причин которых являются, по-видимому, процессы диспропорционирования. Можно предполагать, процессы ассоциации мономера и олигомеров в что причиной столь сложных и необычных закономерностей ГМФК R₂Si(OH)₂ могут быть раствора

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lasocki Z., Chrzczonowicz S. Rate of polycondensation of dimethylsilandiol // Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chem. 1961. V. 9. № 9. P. 589–590.

2. Grubb W.T., Osthoff R. A Rate Study of Silanol Condensation Reaction at 25° in Alcoholic Solvents // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 76. P. 3408–3414.; Sommer L.H., Pietrusza E.W., Whitmore F.C.J. Properties of Silicon-Hydroxyl Bond in Trialkylsilanols // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 2282–2284.

3. Долгов Б.Н., Вольнов Ю. Синтез и свойства органосиланолов // Журн. общ. химии. 1931. Т. 1. С. 91–93.

4. Roboson R., Kipping F.S. Organosilanoles. // J. Chem. Soc. 1912. V. 101. P. 2142–2145

5. Батуев М.И., Шостаковский М.Ф., Матвеева А.Д., Беляев В.И., Дуброва Е.В. Исследование химических и физических свойств гидроксильной группы триметилсиланола // Докл. АН СССР. 1954. Т. ХСV. № 3. С. 531–534; Шостаковский М.Ф., Комаров Н.В., Шихиев И.А. Силанолы // Успехи химии. 1959. Т. ХХVIII. С. 741–771.

6. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. – М-Л.: Госэнергоиздат, 1959. С. 43-60.

7. Lasocki Z. Substitution at silicon atom in organosilicon compounds. II. Rates of condensation of branched-chain alkyl substituted silandiols // Bull. Acad. Polon. 1964. V. 12. № 4. P. 223–226.

8. Мартякова Н.И., Долгоплоск С.Б., Каган Е.Г., Милешкевич В.П. Кинетика конденсации силанолов в толуольном растворе // Высокомолекулярн. соединения. Сер. Б. 1971. Т. 13. С. 579–583.

9. Rutz W., Lange D., Kelling H. Kondensation von Trimethylsilanol // Z. Annorg. Allg. Chem. 1985. № 528. P. 98–106.

10. Rutz W., Lange D., Kelling H., Popowski E. Der sauer katalysierte Kondensation von Dimethylsilandiol und Siloxandiolen in Toluen/Wasser // Z. Annorg. Allg. Chem. 1986. № 536. P. 197–208.

11. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Новосибирск: Наука, 1976. 415 с.

12. Lasocki Z. Substitution at silicon atom in organosilicon compounds. III. Steric and polar effects of alkyl groups in the condensation of silandiols // Bull. Acad. Polon. 1964. V. 12. № 4. P. 227–233.

13. Chrzczonowicz S., Lasocki Z. Equlibria and rates of polycondensation of dimethylsilandiol in methanol // Bull. Acad. Polon. 1961. V. 9. № 9. P. 591–593.

14. Lasocki Z. Substitution at silicon atom in organosilicon compounds. I. Rates of condensation of straight-chain alkyl substituted silandiols // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1963. V. 11. № 11. P. 637–643.

15. Chrzczonowicz S., Lasocki Z. Kinetics of Condensation of (halogenomethyl)methylsilandiols in Dioxane, in acidic Media // Bull. Acad. Polon. 1962. V. 10. № 4. P. 161–163.

16. Lasocki Z., Michalska Z. Substitution at a silicon atom in organosilicon compounds. V. Medium effects in HCl-catalyzed condensation of diethylsilane-diol in dioxane // Bull. Acad. Polon. 1965. V. 13. N 4. P. 261–266.

17. Dejak B., Lasocki Z., Mogilnici W. Rates of condensation of some diorganosilandiols in methanol with potassium hydroxide as catalist // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. 1969. V. 17. № 1. P. 7–12.

18. Lasocki Z. Substitution at a silicon atom in organosilicon compounds. Condensation of diethylsilanediol in dioxane // Bull. Acad. Polon. 1967. V. 14. № 4. P. 819–823.

19. Bilda S., Lange D., Popowski E., Kelling H. Der sauer katalysierte Kondensation von Organodimethylsilanolen in Dioxan/Wasser // Z. Annorg. Allg. Chem. 1987. № 550. P. 186–191.

20. Долгоплоск С.Б., Мартякова Н.И., Каган Е.Г., Костинян Т.С., Петрухно Л.А. Конденсация силоксандиолов под влиянием органических солей двух- и четырехвалентного олова // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 298–303.

21. Милешкевич В.П., Новикова Н.Ф. Индукционные и стерические эффекты заместителей в химии кремнийорганических соединений // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 95–110.

22. Chojnowski J., Chrzczonowicsh S. Polar effects of substitution in base-catalysed polycondensation of silandiols // Bull. Acad. Polon. 1966. V. 14. № 1. P. 17–22.

23. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. – М.: Мир, 1966. 96 с.

24. Bilda S., Rohr G., Lange D., Popowski E., Kelling H. Der basenkatalysierte Kondensation von Organodimethylsilanolen in Dioxan/Wasser // Z. Annorg. Allg. Chem. 1988. № 564. P. 155

25. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. – М.: Наука, 1968. 699 с.

26. Lasocki Z., Michalska Z. VI. Indicator acidities of dioxane-water-HCl system used as media for condensation of silandiols // Bull. Acad. Polon. 1965. V. 13. № 4. P. 267-272.

27. Greber R., Resse E., Toole S. Preparation of triorganosilanole // J. Makromol. Chem. 1962. V. 52. P. 87–90.

28. Воронков М.Г., Жагата Л.А. Гидролиз линейных и циклических полиметилсилоксанов // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 2327–2330.

29. Воронков М.Г. Гетеролитические реакции расщепления силоксановых связей. – Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 48 с.

30. Gilman H., Benedict H.N., Hartzfeld H. J. The hydrolysis of organosiloxanes // J. Org. Chem. 1954. V. 19. P. 419-422.

31. Alah A.G., O'Brien H.D., Lui G.Y. The hydrolysis of hexaorganosiloxanes // J. Am. Chem Soc. 1969. V. 91. P. 701–705.

32. Долгоплоск С.Б., Каган Е.Г., Аханова Л.Д., Клебанский А.Л., Мартякова Н.И., Папер Е.Ш. Конденсация силан- и силоксандиолов под влиянием неуравновешивающих катализаторов // Высокомолек. соед. 1970. Т. 12А. С. 2238–2241.

33. Hyde J.F., Brown P.I., Smith A.L. Inductive effects in the chlorosilane hydrolysis equilibrium // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 5854–5857.

34. Копылов В.М., Агашков С.П., Кирев В.В., Крылова М.Е. Влияние соляной кислоты на реакцию гидролитической сополиконденсации диметилдихлорсилана с триметилхлорсиланом // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28. С. 1465–1472.

35. Колобков В.С., Уткин О.В. Исследование гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана водно-этанольной смесью // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. Вып. 3. С.671–675.

36. Lasocki Z., Michalska Z. VII. Mechanism of hydrogen chloride catalysis in the condensation of silandiols in dioxane // Bull. Acad. Polon. 1965. V. 13. № 9. P. 597–602.

37. Дроздов В.А., Крешков А.П., Князев В.Н. Изучение относительной кислотности некоторых классов кремнийорганических соединений в неводных средах // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 881–887.

38. Иванов П.В. Изучение закономерностей гидролитической поликонденсации метилфенилдихлорсилана. Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 1982. 174 с.

39. Иванов П.В., Гельперин Н.И., Киреев В.В, Роль фазового состояния реакционной системы в процессе гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилана, Высокомолек. соед. 1985, т. (А) 27, № 5, с.1041 – 1046.

40. Иванов П.В., В.И.Маслова, Н.В.Козлова, Е.А.Чернышев, Одинцов К.Ю.Концентрационные колебания в конденсации органосиланолов // Известия РАН. 1997. № 12. С. 2256–2259.

41. Иванов П.В. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов // Высокомолекулярн. соединения. Сер. А. 1995. Т. 37. С. 417–445.

42. Иванов П.В., Маслова В.И., Бондарева Н.Г., Чернышев Е.А., ГН. Туркельтауб, Н.В.Козлова, Л.В.Гайдукова Изучение кинетики конденсации диорганосиландиолов и органосилантриолов, Первый кремнийорганический микросимпозиум, Москва, 1995, 17 мая, с. 22.

43. Иванов П.В. Теоретические основы технологии гидролитической конденсации органохлорсиланов. Дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1998. 206 с.

44. Шмидт Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. – М.: Мир, 1985. 264 с.

45. Зеленюк А.Н., Берлин П.А., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. Молекулярная организация реагентов в кинетике и катализе жидкофазных реакций. Влияние природы растворителя на кинетические закономерности аминолиза карбонилсодержащих соединений // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 6. С. 852–857.

46. Kakudo M., Watase T. Crystal structure of diethylsilanediol and its hydroxyl groups // J. Phys. Chem. 1953. V. 21. P. 167–168.

47. Батуев М.И., Шостаковский М.Ф., Беляев В.И., Матвеева А.Д., Дуброва Е.В. Исследование химических и физических свойств гидроксильной группы триметилсиланола // Доклады АН СССР. 1954. Т. ХСV. № 3. С. 531–534.

48. Buttrus N.H., Eaborn C., Hitchcock P.B., Saxena A.K. The crystal structure of di-butylsilandiol and its relevance to the crystallinity of diisobutylsilandiol // J. Organometal. Chem. 1985. V. 284. P. 291–297.

49. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. 491 с.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.6

ЭЛАСТИЧНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ – ПРОДУКТЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИН, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

*О.Е. Бочарова, инженер-исследователь, *В.Г. Никольский, заведующий лабораторией, *И.А. Красоткина, старший научный сотрудник,

Ю.А. Наумова, доцент, К.А. Козлов, аспирант

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф.Кошелева МИТХТ им. М.В. Ломоносова * Институт химической физики им.Н.Н. Семенова РАН

e-mail: naumova yulia@mail.ru

работе рассмотрены вопросы, связанные с изучением основных физико-химических и технических свойств продукта вторичной переработки резины, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), на основе отработанных шин и резинотехнических изделий.

In this article matters of investigation of basic physical, chemical and technical properties of a product of recycling rubber by means of high-temperature shift crushing deformation are considered.

Ключевые слова: утилизация, отходы, диспергатор, измельчение, эластомеры, шины, наполнитель.

Key words: recycling, waste, dispergator, crushing, elastomers, tires, a filler.

Введение

В настоящее время существует достаточно много различных способов утилизации вулканизованных резиновых изделий, в том числе шин: измельчение в крошку, сжигание, глубокое окисление (пиролиз) и др. [1-3]. С развитием техники механического измельчения и совершенствованием знаний о структуре и свойствах совмещенных систем эластомеров актуальным направлением переработки отработанных автопокрышек и других резинотехнических отходов является получение из них продуктов вторичной переработки по методу высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) [4-6]. Полученные согласно методу ВСИ измельченные эластомерные материалы уже хорошо зарекомендовали себя при производстве полимерных кровельных материалов и в дорожном строительстве. В то же время возможности применения данного продукта в производстве резинотехнических изделий и шин изучены недостаточно [4, 5].

Представленная работа посвящена изучению структуры и свойств дисперсных эластичных наполнителей, получаемых из отработанных легковых шин по методу ВСИ, с целью расширения возможных областей их применения в качестве наполнителя резиновых смесей при производстве эластомерных материалов и изделий.

Продукты вторичной переработки резины, получаемые методом ВСИ, относятся к классу дисперсных материалов, в связи с чем важной задачей являлось изучение их морфологических свойств, таких как размер и форма частиц, установление распределения частиц по размеру.

В работе проведено комплексное исследование показателей эластичных наполнителей (ЭН), получаемых методом ВСИ – продуктов переработки отработанных шин АПДДР, получаемых в соответствие с ТУ 2519-001.74145205-06 на роторном диспергаторе «ЭКОРД-230 АР2М», и эластичного наполнителя, получаемого каскадным методом (резина дробленная РД, ТУ 38.108035-97).

В качестве сырья для получения эластичных наполнителей использовали протекторные части вышедших из эксплуатации легковых шин, для производства которых используют композиции на основе смеси синтетических каучуков – бутадиен-стирольного, изопренового и бутадиенового [1, 2].

Было рассмотрено два вида продукта, получаемого методом ВСИ – Образец №1 и Образец №2, отличающиеся температурными условиями их получения (160 и 170°С), и продукт, получаемый каскадным методом (РД) – Образец №3.

1. Исследование фракционного состава эластичных наполнителей

Используя метод вибрационного просева и лазерный анализатор частиц «Analysette Fritsch» было установлено, что материал, получаемый методом ВСИ, сформирован частицами, размер которых варьируется в интервале от 10 до 1000 мкм. Условия проведения процесса высокотемпературного сдвигового измельчения не позволяют получать продукт однородный по размерам частиц, и он является существенно полидисперсным [3–5]. Установлено, что полидисперсность данного ЭН характеризуется следующим распределением частиц по размерам (рис. 1).



Анализ фракционного состава эластичных наполнителей, представленных образцами № 1-3, выявил, что объем продукта вторичной перерботки резины, получаемого по методу ВСИ, сформирован двумя типами продуктов. Первый содержит частицы с размером до 0.6 мм, второй – с размером частиц свыше 0.6 мм до 1.0 мм, каждому из них отвечает свой максимум на кривой распределения. Как видно на рис. 1. первый максимум на кривой распределения отвечает наполнителю с размером частиц около 300 мкм, второй максимум соответствует размеру частиц эластичного наполнителя 650 мкм.

Учитывая бимодальный характер кривой распределения для описания каждой фракции использовали программный продукт TableCurve 2D [4]. Среди множества моделей выбор осуществлялся в пользу моделей, параметры которой могут интерпретироваться с позиции физико-химических процессов их получения.

Путем суммирования уравнений, отвечающих функции распределения частиц ЭН по размерам для первого и второго максимумов, получали суммарную кривую распределения (рис. 1, образцы №1 и № 2)

Таким образом, полученные модели кривой распределения частиц ЭН по размерам учитывают, что измельченный эластомерный материал, получаемый по методу ВСИ, представлен двумя типами продуктов, отличающимися по ряду признаков и свойств частиц.

Анализ фракционного состава эластичного наполнителя (РД) выявил, что объем данного наполнителя сформирован одним типом продукта, содержащего частицы с размером до 1.0 мм. Как видно на рис. 1 максимум на кривой распределения для образца №3 отвечает наполнителю с размером частиц около 450-470 мкм.

Как видно из полученных данных, получаемые продукты в зависимости от способа их измельчения отличаются по фракционному составу. Что касается ЭН, получаемых по методу ВСИ, то, регулируя параметры их получения, можно целенаправленно создавать измельченный вулканизат с заданным соотношением двух основных типов продуктов с размерами частиц ≤ 600 мкм и ≥ 600 мкм.

2. Исследование продуктов вторичной переработки резин с помощью электронной микроскопии

В работе реализовано два подхода к анализу и изучению физико-химических и технических свойств эластичного наполнителя.

Согласно *первому* представлению на кривой распределения частиц по размерам наполнителя (рис. 1, образцы $N \ge 1$ и $N \ge 2$), получаемого в промышленных условиях на роторном диспергаторе, следует выделить:

– первый тип продукта вторичной переработки резин с размером частиц от 10 до 600 мкм, который составляет восемьдесят-девяносто процентов и формирует объем «активного» наполнителя, для него предложено использовать термин – активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР) [2];

 второй с размером частиц более 600 мкм составляет десять-двадцать процентов и представляет интерес для производства неответственных изделий. Метод ВСИ позволяет частицы с данным размером повторно возвращать в процесс для их доизмельчения.

Возвращаясь к кривым распределения частиц по размерам, следует обратить внимание на то, что введение понятия «активный» наполнитель для фракции ЭН основано на теоретических представлениях, разделяющих наполнители на активные и неактивные с позиции их влияния на свойства эластомерных материалов [1]. В связи с этим, в работе, наряду с изучением размера частиц и их распределения, проведено исследование формы, рельефа поверхности частиц с привлечением сканирующей электронной микроскопии («Jeol JSM-35С» (Япония).

В качестве примера на рис 2. приведены результаты для образца №1, представленного двумя типами продуктов переработки отходов – с размерами частиц ≤ 600 мкм и ≥ 600 мкм.



размер частиц ≥ 600 мкм Рис. 2. Исследование морфологии поверхности частиц эластичного наполнителя, получаемого методом ВСИ.

Бимодальность кривых распределения для измельченных вулканизатов, получаемых методом ВСИ, характеризуется наличием двух типов продуктов: частицы с размером до 630 мкм – это активные, с развитой поверхностью и большой площадью поверхности частицы, а частицы с размером 630-1000 мкм – это так называемый «недомол», т.е. эти частицы характерно отличаются по внешнему виду, и, как ниже будет показано, по значениям фрактальной размерности.

Анализ полученных фотографий свидетельствует о наличии сложной организации структуры тонкодисперсного эластичного наполнителя с размером частиц менее 600 мкм и позволяет сделать предположение, что наименьшая частица данного наполнителя представляет собой некий агрегат, внутренняя область которого – не претерпевший значительных структурных преобразований эластомерный материал, а внешняя его поверхность за счет наличия связанных между собой и с полимерной матрицей микрочастиц с размером 5-30 мкм характеризуется сложной организацией рельефа.

3. Физико-химические характеристики продуктов вторичной переработки резины

Как показывает анализ научно-технической литературы [1–5] самыми востребованными в технологии производства изделий на основе эластомеров считаются тонкодисперсные порошки с размером частиц менее 500 мкм, использование которых позволяет получать высококачественные композиционные материалы и изделия.

В работе проведен сопоставительный анализ продуктов вторичной переработки протекторной части отработанных легковых шин с размером частиц до 600 мкм, получаемых методом высокотемпературного сдвигового измельчения и одним из самых распространенных способов измельчения – каскадным на вальцах. Результаты определения комплекса физико-химических и технических свойств данных резиновых порошков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение физико-химических хара	ктеристик продук	тов вторичной г	ереработки
	резины по методу	ВСИ и валковы	ім методом.

Показатели Для фракции ≤0,63 мм	Образец №1	Образец №2	Образец №3
pH	5.8-6.0	5.8-6.0	6.0
S_{adc} (по методу БЭТ), м ² /г	0.51	0.46	0.26-0.34
Массовая доля воды, % не более	0.01-0.1	0.01-0.1	0.01-0.1
Массовая доля летучих веществ, %	0.57	0.57	0.25
Массовая доля золы, %	5.7	5.7	7.75
Ацетоновый экстракт, %	10.6	10.5	10.46
Хлороформенный экстракт, %	6.95	6.6	7.35

Обращает на себя внимание существенное отличие значений удельной поверхности частиц. Определение удельной поверхности эластичного наполнителя проводилось на приборе серии Nova фирмы «Quantachrome». Выявлено, что для эластичного наполнителя, получаемого методом ВСИ, данный показатель выше почти в два раза, чем для резинового порошка, выпускаемого каскадным методом измельчения.

4. Влияние способа получения продуктов вторичной переработки резин на фрактальную размерность

Существующие на сегодняшний день методы описания морфологических особенностей самоорганизованных микроструктур имеют качественный характер и нередко являются визуальными. Определение степени упорядоченности систем таких объектов является в последние годы очень актуальной [6].

Сопоставительный анализ микрофотографий выявил существенное различие структурной организации поверхностных слоев частиц, сформированных первым и вторым типами эластичного наполнителя, получаемого по методу ВСИ. Было обнаружено, что для частиц ЭН с размерами менее 600 мкм характерна фрактальная организация поверхности, в то время как для частиц, размер которых превышает 600 мкм, она представлена заостренными и гладкими гранями.

В данной работе опробован метод количественной оценки степени упорядоченности микроразмерных структур частиц измельченных вулканизатов на основе анализа фрактальной размерности, рассчитанной по результатам сканирующей микроскопии.

Для определения фрактальной размерности была измерена удельная поверхность, полученных ситовым рассевом, фракций (таблица 2). Определение удельной поверхности по методу БЕТ осуществляли в среде инертного газа – азота, который был выбран в соответствии с рекомендациями, представленными в технической литературе [7]. Количество адсорбированных молекул азота, в силу их химической инертности, практически не зависит ни от поверхностного окисления образца, ни от наличия микропор. При наличии пор в образце, азот проникает в поры и, в результате, измерения дают общее значение площади с учетом её пористости.

N⁰	Образец	Фракция, мм	$S_{yд.}, m^2/\Gamma$
1.		≤ 0.2	0.552
2.		0.2÷0.315	0.493
3.	Nº1	0.315÷0.45	0.351
4.		0.45÷0.5	0.289
5.		0.5÷0.63	0.322
6.		≤ 0.2	0.462
7.		0.2÷0.315	0.424
8.	<u>№</u> 2	0.315÷0.45	0.346
9.		0.45÷0.5	0.324
10.		0.5÷0.63	0.271
11.		≤ 0.2	0.352
12.		0.2÷0.315	0.298
13.	<u>№</u> 3	0.315÷0.45	0.253
14.		0.45÷0.5	0.213
15.		0.5÷0.63	0.205

Таблица 2. Определение площади поверхности частиц эластичных наполнителей.

По полученным данным фракционного рассева и значениям удельной поверхности была определена фрактальная размерность по методу Ричардсона. Этот метод заключается в определении тангенса угла наклона прямой зависимости периметра от площади исследуемого объекта в двойных логарифмических координатах [8]. Фрактальную размерность D находили, исходя из выражения D=b/2+1, где b – тангенс угла наклона аппроксимированной полученной зависимости прямой линией [7] (рис. 3, табл. 3).





Таблица 3.	Определение фрактально	эй
	размерности частии Э	H.

Образец	Тангенс угла	Фрактальная
oopuotic	наклона	размерность, D
Nº1	0.68	1.35
N <u>⁰</u> 2	0.44	1.22
<u>№</u> 3	0.32	1.16

По полученным значениям площади поверхности частиц (табл. 3.6) для каждого объекта исследования была построена линейная зависимость с помощью программы TableCurve 2D. Выбор моделей осуществлялся согласно критериям адекватности, так значения коэффициента корреляции составляли не менее 0.97.

Анализируя полученные данные, отмечено, что площадь поверхности частиц ЭН увеличивается от образца №1 к №3, фрактальная размерность увеличивается в том же порядке. Полученные дробные значения D свидетельствуют о том, что рассматриваемые объекты являются фрактальными. Частицы эластичного наполнителя в образце \mathbb{N}_1 имеют большую фрактальную размерность, т.е. этот образец обладает наиболее развитой поверхностью, а \mathbb{N}_3 – наименьшей, стремящейся к единице, что согласуется в данными электронной микроскопии.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют отнести продукты вторичной переработки резины, получаемые методом ВСИ, к самостоятельному классу эластичных наполнителей, отличающихся от других измельченных вулканизатов особой организацией поверхности частиц.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг, Госконтракт № 14.740.11.0417 от 20.09. 2010 г.

Авторы выражают благодарность профессору И.М. Агаянцу за помощь при анализе и обработке полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов – М.: НППА «Истек», 2005. 508 с.

2. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дик Дж.С. – СПб: Научные основы и технологии, 2008. 320 с.

3.Никольский В.Г., Внукова Л.В., Вольфсон А., Дударева Т.В., Красоткина И.А. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов // Вторичные ресурсы. 2002. № 1. С. 48–51.

4. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. Исследование тонкодисперсного эластичного наполнителя, получаемого методом ВСИ // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 19–24.

5. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Наумова Ю.А. Влияние фракционного состава эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ, на свойства эластомерных материалов // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 4. С. 42–47.

6. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. 254 с.

7. Орлов В.Ю, Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Издательство Александр Рутман, 2002. 512 с.

8. Старченко, Н. В. Индекс фрактальности и локальный анализ хаотических временных рядов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 2005. 146 с.

УДК 677.494.6

ОСОБЕННОСТИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНО- И МИКРОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Козлов, аспирант, * М.С. Якушкин, старший научный сотрудник, * Ю.Н. Филатов, руководитель НТЦ «Аэрозолей»

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова *ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова

e-mail: KVA97@yandex.ru

работе рассмотрены существующие способы аппаратурного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микроволокнистых материалов, отечественных и зарубежных компаний.

In this article the technique of polymer nano- and microfiber materials electrospinning and its implementation are considered

Ключевые слова: электроформование волокон, микроволокна, нановолокна. Key words: electrospinning, microfibers, nanofibers.

Введение

Как было показано в статье [1], простота аппаратурного оформления и гибкость технологического процесса привлекают к методу электроформования пристальное внимание во всем мире. Широкий ассортимент выпускаемых изделий и ужесточение требований к ним обусловливает постоянное совершенствование средств выпуска продукции методом электроформования. В Российской Федерации и за рубежом существуют различные способы исполнения промышленных установок для электроформования, однако доступ к большей части информации ограничен. Поэтому здесь рассмотрены особенности аппаратурного оформления процесса электроформования, находящиеся в свободном доступе для отечественной и зарубежной промышленности.

Технологическое оформление процесса электроформования

В настоящее время существуют три разновидности промышленной технологии получения волокнистых материалов методом электроформования, различающихся способом подачи раствора в электрическое поле высокого напряжения:

1) Электрокапиллярный метод: полимерный раствор поступает через капилляр и под действием электростатического поля капля раствора растягивается с образованием непрерывной струи, в результате чего на осадительный электрод попадает уже отвержденное волокно.

2) Электроаэродинамический метод: дополнительной силой к электростатическому полю для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха.

3) Электроформование с поверхности электрода: процесс электроформования ведется с поверхности электрода, находящегося в прядиль-

ном растворе или на вращающийся диск подается раствор полимера, который при срыве с краев диска в электростатическом поле образует струи раствора, переходящие в полимерные волокна.

На территории бывшего Советского Союза, работают предприятия по производству материалов из микроволокон методом электроформования, основанные на трех разновидностях технологического оформления процесса:

1) Электрокапиллярный метод, заключающийся в том, что на капилляры подается высокое напряжение и происходит растяжение капли раствора полимера, что приводит к получению микроволокон. Наиболее современное производство по этому процессу находится в АО «Эсфил-Техно» в г. Силламяэ (Эстония) и в ОАО «ЭХМЗ» в г. Электросталь (Россия).

2) Электроаэродинамический метод, заключающийся в том, что используется дополнительная к электростатическому полю сила потока сжатого воздуха; для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха. Производство: ОАО «ЭХМЗ» в г. Электросталь (Россия), ОАО «Сорбент» в г. Пермь (Россия), ОАО «Заря» в г. Дзержинск (Россия).

3) Электроформование с поверхности электрода, заключается в том, что на быстро вращающийся диск подается раствор полимера, который при срыве с краев диска в электростатическом поле образует струи раствора, переходящие в ультратонкие полимерные волокна. Производство: ОАО «ЭХМЗ» в г. Электросталь (Россия), АО «Фильтр» в г. Серебрянск (Казахстан).

Электрокапиллярный метод

Особенностью промышленного оформления электрокапиллярного метода долгое время была [2] обдувка концов капилляров воздухом,

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

насыщенным парами растворителя, которая являясь эффективным средством, предотвращающим подсыхания прядильного раствора, затягиваемого силами поверхностного натяжения на боковую поверхность капилляра, что существенно повышает надежность и стабильность работы. Однако это заметно усложняет их устройство, конструкцию капиллярного коллектора и технологическую схему процесса, а главное – существенно увеличивает расход растворителя и пожаро- и взрывоопасность процесса [3]. В настоящее время наблюдается тенденция перехода на безобдувочные процессы использования высококипящих за счет растворителей и различных полимерных добавок в прядильный раствор. На рис.1 изображена конструкция единичного капилляра для промышленного получения волокнистых материалов электрокапиллярным методом [3]. Ее главным элементом является сменная конусная головка 1 с кольцевым выступом и двумя круглыми отверстиями на боковой поверхности с впаянным капилляром 2. Снизу уступ головки вставлен в полиэтиленовую трубку 3, соединенную с коллектором прядильного раствора 4, а верхний конец – в полиэтиленовую трубку 5, соединенную с коллектором паровоздушной смеси 6. Трубка 3 имеет боковое отверстие, позволяющее вытягивать трубку 5 наружу за кольцевой выступ головки для ее замены. При параллельном подключении множества таких одноструйных капилляров (1 000 и более штук) к коллекторам прядильного раствора и паровоздушной смеси образуется общий капиллярный коллектор. Производительность единичного капилляра электрокапиллярного метода составляет от 0.03 до 1 см³/мин.



Рис. 1. Одноструйный полиэтиленовый капилляр со сменной конусной головкой:

 конусная головка, 2 – капилляр, 3 – полиэтиленовая трубка для подачи паровоздушной смеси, 4 – растворный коллектор, 5 – полиэтиленовая трубка для подачи раствора, 6 – коллектор паровоздушной смеси.

Основными технологическими функциями осадительных электродов, на которых формируется волокнистый слой, заключается в том, что они должны обеспечивать возможность безопасного съема готовой продукции без остановки процесса электроформования и возможность непрерывного двумерного перемещения относительно капилляров прядильного раствора. Выбор способа перемещения существенно влияет на конструкцию осадительного электрода. Одним из конструкционных решений являются барабанные осадительные электроды, которые совершают одновременно вращательные и поступательные движения [3]. Принципиальное устройство этих электродов и кинематическая схема такого перемещения показана на рис. 2





Электрод представляет собой вращающийся на горизонтальной оси в опорах 1 полый металлический заземленный цилиндр 2, на поверхности которого формируется волокнистый слой. Опоры установлены на тележку, колеса которой 3 катятся по направляющим 4 с помощью цепного транспортера 5, цепляющегося за колесные оси. Движение тележек через редукторы 6 и цепные передачи 7 (показаны только на одной тележке) преобразуется во вращение цилиндров, и вся цепочка электродов непрерывно перемещается в прядильной камере вдоль двух неподвижных параллельных рядов одноструйных капилляров, объединенных в коллекторы 8. Направляющие 4 и транспортер 5 замыкаются в кольцо снаружи прядильной камеры, обеспечивая безопасность при съеме с электродов готовой волокнистой продукции. Возможна также подвеска электродов с индиивидуальными приводами вращения на замкнутом снаружи прядильной камеры монорельсе. Несмотря на относительную сложность конструкции и сравнительно большой вес, барабанный осадительный электрод обладает двумя существенными преимуществами. Во-первых, получаемый на нем волокнистый слой имеет отклонения толщины и заданных функциональных и эксплуатационных свойств от средних обычно не более, чем 2 – 3%, а во-вторых, его можно использовать в единичном виде в установках малой производительности, в частности для моделирования процесса электроформования, если обеспечить ему возвратно-поступательное движение вдоль оси вращения с амплитудой, значительно большей расстояния между одноструйными капиллярами прядильного раствора.



Рис. 3 Общий вид прядильной камеры с барабанными осадительными электродами.

Другим вариантом технологического оформления электрокапиллярного метода является использование движущегося горизонтального или вертикального транспортера с проводящей заземленной лентой, с одновременным периодическим движением капилляров, которые реализуют второе направление двумерного перемещения (рис. 4, 5) [3].

В изобретении [4], которое реализовано в промышленном масштабе, представлено устройство для изготовления нетканого материала. Цель изобретения – повышение качества материала за счет повышения равномерности материала по толщине.

На рисунке 4 изображена схема установки для изготовления нетканого материала. Установка содержит вентилируемую камеру 1, горизонтальный осадительный электрод-транспортер 2 с приводом, блоки волокнообразующих электродов 3, расположенные в камере над электродом-транспортером. Каждый блок электродов 3 закреплен на нижнем конце соответствующей диэлектрической штанги 4, верхний конец которой смонтирован в шарнирах 5. Каждый блок имеет привод 6, сообщающий ему возвратно-поступательное перемещение в направлении, перпендикулярном направлению перемещения электрода-транспортера 2. Устройство содержит также узел 7 намотки готового материала 8. Блоки волокнообразующих электродов и электрод-транспортер 2 расположены в изолированной от земли вентилируемой камере 1 (не показано), при этом электроды 3 соединены кабелем с расположенными вне камеры 1 источником высокого напряжения и эластичными трубопроводами подсоединены к емкости с раствором полимера (не показана).



Рис. 4. Установка для изготовления нетканого материала.



Рис. 5. Общий вид прядильной камеры с горизонтальным осадительным электродомтранспортером.

Устройство работает следующим образом [3]. Раствор полимера из емкости подается к капиллярам волокнообразующих электродов и под действием электрического поля, создаваемого источником высокого напряжения между волокнообразными электродами 3 и заземленным осадительным электродом-транспортером 2, вытекает с постоянной скоростью из капилляров и вытягивается в тонкие струйки, которые при движении высыхают, образуя полимерные волокна, которые осаждаются на осадительном электроде, образуя на нем волокнистый слой.

Формирование материала 8 осуществляется путем создания непрерывного возвратно-поступательного движения электродов 3 и движения транспортера 2. Материал 8 наматывается на

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

бобину узла 7. Волокнообразующие электроды могут быть сгруппированы в ряды, например, с шагом 10 – 30 мм расстоянием между рядами 30 – 60 мм.

Блоки электродов 3 могут быть установлены под углами $0 - 9^{\circ}$ к направлению движения транспортера 2. Электроды 3 могут изменять направление своего перемещения с частотой 10 – 50 раз в минуту.

В настоящее время по электрокапиллярному методу работают промышленные производства в ФГУП НИФХИ им.Л.Я.Карпова, а также многие зарубежные компании: AO «Esfil Tehno» Эстонская республика [5], NanoFiber Membranes Group (Турция) [6].

Электроаэродинамический метод

Особенностью электроаэродинамического метода электроформования является то, что дополнительной силой к электростатическому полю для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха.



Рис. 6. Электроаэродинамический многоструйный капилляр: 1 – капилляр, 2 – кольцевой канал, 3 – контргайка, 4 – корпус.

На рис. 6 изображена конструкция электроаэродинамического капилляра [3]. Прядильный раствор подается через капилляр 1 в закрученную кольцевым каналом 2 струю воздуха. Контргайка 3 позволяет изменять положение корпуса 4 и, тем самым, форму обдувающей капилляр воздушной струи, которая выполняет двоякую роль. Во-первых, она дробит вытекающий из капилляра прядильный раствор на множество струй, а, во-вторых, не позволяет ему затекать под действием сил поверхностного натяжения на внешнюю поверхность капилляра и при подсыхании образовывать на нем наросты полимера. Устойчивый режим работы такого капилляра обеспечивается при объемном соотношении прядильного раствора к воздуху 1:500. Его производительность, в зависимости от размеров основных элементов, диаметров капилляра и сопла, составляет от 1 до 20 см³/мин прядильного раствора, а число образуемых из него первичных струй – от 3 до 100. По электроаэродинамическому методу работает производство в ОАО «Сорбент» г. Пермь [7] и выпускаются волокнистые материалы из хлорированного поливинилхлорида с диаметром волокон 1.5 мкм и теплостойкостью 60°С.

Электроформование с поверхности электрода

Процесс электроформования ведется с поверхности электрода, находящегося в прядильном растворе или на вращающийся диск подается раствор полимера, который при срыве с краев диска в электростатическом поле образует струи раствора, переходящие в полимерные волокна.



Рис. 7. Единичный многоструйный капилляр фирмы Elmarco.



Рис. 8. Общий вид промышленной установки электроформования волокнистых материалов фирмы Elmarco

Фирма Elmarco (Республика Чехия) разработала технологию электроформования с поверхности электрода – NanospiderTM Единичный многоструйный капилляр фирмы Elmarco представляет собой гладкий цилиндр, к которому приложено напряжение. Он вращается в емкости с прядильным раствором (рис.7) Процесс электроформования нановолокон в электростатическом поле идет снизу вверх на горизонтальный заземленный осадительный электрод-транспортер. Промышленные установки (рис. 8) успешно продаются в США, Японию и другие страны.

Другой разновидностью электроформования с поверхности электрода является дисковый метод. Его основной рабочий элемент представляет собой вращающуюся вокруг своей оси металлическую чашку с острой кольцевой кромкой и центральным цилиндрическим каналом для подачи прядильного раствора, изображенную на рис. 9 [3]. Под действием центробежной силы раствор растекается сплошным слоем по внутренней поверхности чашки и, срываясь с ее кромки, генерирует множество струй, образуя из них в межэлектродном пространстве факел кольцевого поперечного сечения. Вращение чашки осуществляют либо электродвигателем через изолированный вал, либо с помощью турбинки, питаемой сжатым воздухом, подаваемым по непроводящему шлангу. Производительность такого многоструйного капилляра достигают 100 см³/мин по прядильному раствору.



Рис. 9. Электроцентробежный многоструйный капилляр.

В патенте [8] описан электроцентробежный метод, который реализован в промышленном масштабе. Предложенный способ позволяет создать вокруг зоны волокнообразования воздушную завесу, направляя поток воздуха под углом 30-35° к плоскости действия центробежных сил. Угол 30 – 35° обеспечивает совпадение направления воздушного потока с осью волокнообразования, при этом воздушный поток, препятствуя диффузии паров растворителя, выделяемых при высыхании волокон, насыщается ими, способствуя более плотной укладке волокон в слое и склеиванию их в местах пересечения в момент формования слоя на приемной поверхности. Это значительно увеличивает прочность фильтрующего материала, и дает возможность получать фильтрующий материал без тканевой подложки, что снижает себестоимость продукции.

Сущность способа поясняется чертежом (рис. 10) [2], на котором изображен центробежный конусный волокнообразователь 1, в верхней части его смонтирована турбина 2 с радиальным расположением лопастей 3. Волокнообразователь вместе с турбиной 2 подключен к отрицательному полюсу высокого напряжения 100 – 110 кв. Волокна осаждаются на приемную поверхность 4.



Рис. 10. Центробежный конусный волокнообразователь.

Воздух, нагнетаемый турбиной 2, наталкиваясь на конусную поверхность волокнообразователя 1, сжимается и, устремляясь вдоль образующей, создаст воздушную завесу из слоев воздуха повышенной плотности.

На рис. 11 представлена кинематическая схема промышленной установки получения волокнистых материалов дисковым методом [3].



Рис. 11. Кинематическая схема установки получения волокнистых материалов дисковым методом: 1 – осадительный электрод, 2 – капилляры, 3 – качающаяся штанга, 4 – привод вращения капилляров, 5 – привод качания капилляров, 6 – передача качания, 7 – привод транспортерной ленты, 8 – приемное

устройство.



Рис. 12. Установка для электроформования компании «Donaldson Company».

По дисковому методу электроформования выпускаются волокнистые материалы на ОАО «Электростальский химико-механический завод» [9] и ОАО ЭНПО «Неорганика» [10] г. Электросталь.

Как было сказано ранее большинство фирм, занимающихся промышленным производством волокнистых материалов методом электроформования, не раскрывают технологические особенности промышленной технологии процесса. Это относится и к компании «Donaldson Comрапу», что связано с потреблением ее продукции ВПК США. Однако по косвенным данным можно судить, что промышленная технология процесса электроформования компании «Donaldson Company» использует процесс электроформования с поверхности электрода. Ряд патентов компании «Donaldson Company» международных и Российской Федерации указывает на этот вид процесса электроформования [11], так. например. в патенте №2274482 RU описан следующий процесс (рис. 12). Через полый вращающийся шток (43) поступает на связанный с ним диск (42) с отверстиями (44) полимерный раствор к которому подведено напряжение. качестве осадительного B электрода используется металлическая лента (60). Осаждение волокон происходит на вспомогательную подложку (70).

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг, Госконтракт № 14.740.11.0023.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Якушкин М.С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // Вестник МИТХТ. 2008. Т 3. № 5. С. 3–17.

2. Дружинин Э.А. Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон. – М.: ИздАТ, 2007. 280 с.

3. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В.Н. Кириченко. – М.: Нефть и газ, 1997. 298 с.

4. Шумейко Ф.П., Петрянов-Соколов И.В., Кириченко В.Н., Кривощеков А.П., Орлов В.П., Демушкин С.Г., Бережной В.М. Устройство для изготовления нетканого материала: a.c. 1227738 СССР. Заявлено 26.07.1984 г., опубл. 30.04.1986 г.

5. Esfil Techno [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.esfiltehno.ee, свободный.

6. Spinrati the electrospinning gateway [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.spinrati.com, свободный.

7. ОАО «Сорбент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: свободный.

8. Гулина А.П., Смирнов В.Ф., Жуков А.Г., Дюдяков В.М., Кузьмин В.А., Иоффе Л.Б., Кисарев Г.М., Инженик В.Л. Способ получения фильтрующих материалов: а.с. 418336 СССР. Заявлено 21.12.1970 г., опубл. 05.03.1974 г.

9. ОАО «Электростальский химико-механический завод» [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.ehmz.ru, свободный.

10. ОАО «Неорганика» [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.neorganika.ru, свободный.

11. Уик Томас М. (US), Гогинс Марк А. (US) Узел воздушного фильтра и способ фильтрации: пат. № 2274482 RU Рос. Федерация. Заявлено 08.10.2001 г., номер заявки 2003110068/15 опубл. 20.04.2006 г. Бюл. № 11.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.6

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ *А.В. Петров, аспирант, А.Д. Лукашевич, студент, И.В. Бакеева, доцент,

*И.Д. Симонов-Емельянов, профессор, **Ю.Н. Филатов, руководитель

НТЦ «Аэрозолей»

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, *кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. М.В. Ломоносова **ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова

e-mail: petrovand1985@rambler.ru

сследовано влияние молекулярной массы поли-N-винилпирролидона на реологические свойства растворов, стабильность процесса и диаметры волокон, полученных методом электроформования. Установлены критические значения концентраций и молекулярной массы полимера для проведения устойчивого процесса электроформования волокна, а также определена связь молекулярной массы с концентрацией и вязкостью растворов, технологическими параметрами процесса и диаметром волокон.

The effect of the molecular weight of poly(N-vinyl pyrrolidone) solutions on the rheological properties, process stability and diameters of fibers produced by electrospinning was investigated. The critical value of the polymer concentration and molecular weight for a stable process of fiber electrospinning was obtained. Besides, the relationship between the molecular weight, on one hand, and the solution concentration and viscosity, as well as the process parameters and fiber diameter, on the other hand, was determined.

Ключевые слова: электроформование, поли-N-винилпирролидон, растворы полимеров, молекулярная масса, вязкость, волокна.

Key words: electrospinning, poly(N-vinyl pyrrolidone), polymer solution, molecular weight, viscosity, fibers.

Создание нетканых полимерных материалов на основе ультратонких волокон и нановолокон, получаемых методом электроформования из растворов, является одним из перспективных направлений развития полимерного материаловедения и технологии переработки полимеров.

Метод электроформования волокон (ЭФВ) позволяет получать волокнистые нетканые материалы из полимеров разного химического строения с диаметром волокон от нескольких микрон до десятков нанометров, что придает им уникальные свойства. Физико-химические, электрофизические и реологические основы метода ЭФВ достаточно полно изложены в ряде фундаментальных работ [1–3].

Устойчивость процесса ЭФВ определяется, в первую очередь, вязкостью и поверхностным натяжением полимерных растворов, а также структурой полимеров в растворах, формирующейся в условиях воздействия высоких скоростей деформирования и электростатического поля. Технологические параметры растворов полимеров для ЭФВ зависят от термодинамической совместимости компонентов, молекулярных характеристик полимеров, их концентрации в растворах [1, 2].

В настоящей статье рассматривается влияние молекулярных характеристик поли-*N*-винилпирролидона (ПВП) на закономерности процесса ЭФВ из растворов.

В качестве объекта исследования был выбран

поли-*N*-винилпирролидон 4-х различных марок – Plasdone К- 16, К- 30, К- 60 (фирма Fluka) и К-90 с молекулярными массами, соответственно – 8 10³; 6·10⁴; 1.6·10⁵; 3.6·10⁵ и 1.3·10⁶Да, выпускаемый фирмой ISP (США). Растворитель – этиловый спирт, который использовали без дополнительной очистки.

ПВП обладает хорошими комплексообразующими свойствами, в достаточно больших объемах поглощает воду, широко используется в медицине и может найти применение как сорбирующий и фильтрующий материал.

Принцип метода электроформования заключается в том, что под действием источника высокого напряжения, заряженный отрицательно раствор полимера, из емкости под давлением продавливается через капилляр в виде жидкой струи, которая в электростатическом поле вытягивается в волокно и оседает на заземленной пластине, формируя нетканый материал волокнистой структуры. Во время дрейфа жидкой струи раствора полимера от капилляра до пластины происходит уменьшение ее диаметра, испарение растворителя и формование собственно волокна [1].

От молекулярной массы (ММ) и молекулярномассового распределения (ММР) ПВП должны существенно зависеть термодинамическая совместимость, реологические характеристики формующих растворов, используемых для электроформования, процессы ориентации и дезориентации полимера при вытягивании волокна с большими скоростями, а также релаксации и устойчивость самого процесса.

Вязкостные характеристики растворов ПВП в этиловом спирте исследовали на вискозиметре Гепплера; характеристическую вязкость определяли на вискозиметре Убеллоде; электропроводность – на измерителе имммитанса E7-15 с откалиброванной электролитической ячейкой; для определения диаметра волокон применяли оптическую микроскопию (микроскоп «Биомед - 6» с цифровой камерой MDC 560).

Необходимым условием для осуществления процесса ЭФВ является получение полимерных растворов заданной концентрации и совместимости исходных компонентов.

В таблице 1 приведены основные характеристики объектов исследования, часть из них рассчитаны в программе «Каскад» ИНЭОС РАН, которые позволили решить вопрос о выборе растворителя для ПВП.

ПВП	Этанол
111	46.1
92.2^{1}	54.9^{1}
21.1^{1}	23.6^{1}
37 ¹	29.1^{1}
$1.19 - 1.25^{2,3}$	0.8^{4}
$297 (24^{\circ}C)^{3}$	
$0.7^2 / 0.82^3$	
0.475 ³	
	$\begin{array}{c} \Pi B \Pi \\ 111 \\ 92.2^{1} \\ 21.1^{1} \\ 37^{1} \\ 1.19 - 1.25^{2,3} \\ 297 (24^{\circ} C)^{3} \\ 0.7^{2} / 0.82^{3} \\ 0.475^{3} \end{array}$

Таблица 1. Некоторые свойства ПВП и этанола.

 $^{-1}$ – свойства рассчитаны по [4]; 2 – [5]; 3 – [6], 4 – плотность для 95 % этанола.

Для разбавленных растворов линейных полимеров с гибкими цепями зависимость характеристической вязкости [η] от молекулярной массы полимера описывается известным уравнением Марка – Куна – Хаувинка [7]:

$$[\eta] = KM^{\alpha} \tag{1}$$

где К и а – эмпирические коэффициенты.

$$\eta_0 = \begin{cases} k_1 M \\ k_2 M^{3.4} \end{cases}$$
(2)

В области малых молекулярных масс полимеров в растворах при $C < C^*$ зависимость принимает вид: $\eta_0 = k_1 M$ (где M – молекулярная масса полимера в растворе, k_1 и k_2 – константы). При $M > M_{\rm kp}$ вязкость растворов резко возрастает. Концентрация C^* формально отвечает за такую концентрацию макромолекул, при которой еще не образуется сетка зацеплений, но и уже нельзя пренебрегать взаимодействием между макромолекулами.

Получение волокон из растворов полимеров методом электроформования, возможно только при их полном растворении в растворителе, т.е. должна быть совместимость полимера и растворителя. Качественно это можно оценить по параметру растворимости (совместимости) с помощью формул (1) и (3).

Считается, что полимер является растворимым и гибкоцепным при $\alpha = 0.5 - 0.8$ [7].

Для определения параметра взаимодействия ПВП в растворителе использовали уравнение Штокмайера-Фиксмана [7, 8]:

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_{\theta} + 0.51 \Phi \cdot B \cdot M^{1/2}, \qquad (3)$$

где $B = v_n/V_p N_A (1-2 \chi_l)$ – параметр дальнодействия, $\Phi = 2.84 \cdot 10^{23}$ – вискозиметрическая постоянная Флори, M – молекулярная масса полимера, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, K_{θ} – эмпирическая константа, v_{Π} – удельный объем полимера, χ_l – параметр взаимодействия Флори, который показывает качество растворителя, V_p – парциальный мольный объем растворителя, N_A – постоянная Авогадро.

Рассчитав параметр взаимодействия χ_1 из выражения (3) можно определить совместимость полимера и растворителя. Известно, что при параметре $\chi_1 < 0,5$ растворитель и полимер будут термодинамически совместимы [7].



Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы ПВП.

На рисунке 1 приведена зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера в этиловом спирте, видно, что значения характеристической вязкости для ПВП с $MM = 8 \cdot 10^3$ и $1.3 \cdot 10^6$ Да отклоняются от линейной зависимости. В первом случае это можно объяснить сравнительно малой длиной макромолекулы, которая ведет себя как жесткоцепной полимер. Во втором случае, вследствие высокой молекулярной массы образуется сетка физических зацеплений уже в самой макромолекуле, которая также может влиять на ее конформацию и, как следствие, на характеристическую вязкость [9].

Константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка для ПВП в этаноле были рассчитаны и составили, соответственно, K = 0.0287 и $\alpha = 0.58$.



гис. 2. зависимость приведенной характеристической вязкости от молекулярной массы ПВП. Сплошная линия – аппроксимирующая прямая уравнения Штокмайера – Фиксмана.

Как было отмечено выше, от линейной зависимости отклоняются точки с $MM = 8 \cdot 10^3$ и с $MM = 1.3 \cdot 10^6$ Да. На рисунке 2 приведены данные для линейного участка рисунка 1, рассчитанные в координатах выражения (3). Аппроксимировав эти точки линейной функцией, получим значения параметров уравнения Штокмайера – Фиксмана:

 $K_{\theta} = 0.0863 \text{ M} \text{B} = 2.07 \cdot 10^{-28}.$

Расчеты параметра χ_1 из уравнения (3) показали, что ПВП и этиловый спирт являются термодинамически совместимыми компонентами, так как $\chi_1 = 0.495$.

Формование волокон из растворов полимеров будет зависеть от их вязкости.

На рис. 3 приведена зависимость вязкости растворов ПВП в этиловом спирте от концентрации полимера с разными MM.



Рис. 3. Зависимость вязкости (η) растворов ПВП в спирте от концентрации (с) полимера с разными молекулярными массами: $1 - 8 \cdot 10^3$, $2 - 60 \cdot 10^3$, $3 - 160 \cdot 10^3$, $4 - 360 \cdot 10^3$, $5 - 1300 \cdot 10^3$ Да.

С увеличением концентрации ПВП вязкость растворов возрастает, а с повышением ММ кривые смещаются в область меньших концентраций, что полностью совпадает с основными положениями теории структурообразования полимеров в растворах [7].

По «точке излома» на кривой зависимости вязкости растворов от концентрации ПВП в логарифмических координатах определяли значение $C_{\kappa p}$ (рис. 4).





Возрастание вязкости при $C > C_{\kappa p}$ связано с образованием устойчивой непрерывной в объеме флуктуационной сетки физических зацеплений, образованной из молекулярных клубков или их ассоциатов с участием проходных макромолекул [6]. В результате этого реологические характеристики растворов изменяются, что приводит к возрастанию устойчивости к деформационным нагрузкам и кавитации, гашению капиллярных волн в образующихся заряженных жидких струях при деформировании с большими скоростями и появлению способности при испарении растворителя формировать достаточно прочные высоко ориентированные полимерные волокна.



Рис 5. Зависимость С_{кр} от ММ поли-*N*винилпирролидона.
Значение $C_{\kappa p}$ зависит от MM поли-*N*винилпирролидона, размеров молекулярных клубков в растворе и их пространственной упаковки в объеме (рис. 5). Координата «перегиба» на рис. 5: MM* = $210 \cdot 10^3$ Да и $C_{\kappa p}$ =17 об. %. При молекулярных массах более MM* процесс электроформования стабильный.

На представленной кривой можно выделить три характерных участка изменения $C_{\kappa p}$ от ММ. Полученная зависимость подчиняется уравнению $C_{\kappa p}$ =A·MM^{-0.288}, при A=715, которое, в свою очередь, позволяет рассчитывать значения $C_{\kappa p}$ для растворов ПВП с произвольной молекулярной массой. Из рис. 5 видно, что в области низкомолекулярных растворов ПВП (от

 $8 \cdot 10^3$ до $160 \cdot 10^3$ Да) даже небольшое колебание значений ММ приводит к резкому изменению C_{kp} , что может оказывать существенное влияние на устойчивость процесса электроформования волокон. В области ММ от $160 \cdot 10^3$ Да до $1300 \cdot 10^3$ Да C_{kp} практически не изменяется с возрастанием ММ, что способствует устойчивости процесса формования волокон. Оптимальным можно считать использование поли-*N*винилпирролидона с ММ более $160 \cdot 10^3$ Да, так как при этом также снижается и расход полимера в растворе.

В таблице 2 приведены характеристики ПВП и его растворов с разными молекулярными массами.

Таблица 2. Характеристики ПВП и его растворов с разными молекулярными массами.

Vanaumanuamuua		ПВП с мол	екулярной массо	ой, Да	
ларактеристика	$8 \cdot 10^{3}$	$60 \cdot 10^3$	$160 \cdot 10^{3}$	$360 \cdot 10^3$	$1300 \cdot 10^{3}$
[η], cm ³ /г	8.2	16.4	32.06	46.9	64.2
С*, об. %	14.17	4.65	2.44	1.68	1.23
С _{кр} , об. %	48	36	24	16	12
$\theta_{\rm z}, {\rm c}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
T_{ct}, K^{l}	382	448	450	452	452

Примечание: ¹ – [5].

Таким образом, основными критериями для определения области переработки ПВП с разной ММ в растворе этилового спирта методом ЭФВ могут служить концентрации С_{кр} и С*, при которых происходит формирование квазине-прерывной флуктуационной сетки полимера в растворе.

Соотношение скоростей процессов ориентации и дезориентации, а также перестройка структуры полимера при формовании от дисперсной в растворе к устойчивой армированной в волокне, определяются молекулярной подвижностью и скоростью релаксации в температурно-временных условиях процесса электроформования, которые зависят от молекулярной массы полимера.

Время релаксации оценивали по формуле, предложенной Зиммом [11]:

$$\theta_Z = \frac{aM[\eta]\eta_s}{RT},\tag{4}$$

где a — константа, для хороших растворителей равна ~1.0 (для θ - растворителя ~0.43), M — молекулярная масса, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, η_s — вязкость растворителя, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Следует отметить, что выражение (4) для оценки времени релаксации в такой форме используется для разбавленных и полуразбавленных растворов, а для концентрированных растворов значение времени релаксации по сравнению с разбавленными растворами будет несколько занижено.

По характеристической вязкости растворов

было рассчитано время релаксации и показано, что с увеличением молекулярной массы ПВП оно возрастает. Начиная с MM равной 160·10³ Да и более время релаксации становится сопоставимым со скоростью деформирования при формовании волокон, что приводит к развитию и сохранению ориентационных эффектов в волокне [1]. С увеличением времени релаксации можно предполагать, что степень ориентации макромолекулярных клубков в волокне будет возрастать. Следовательно, при ММ равной 360·10³ и 1300·10³Да достигается максимальная ориентация молекул полимера в волокне. При дальнейшем увеличении ММ ориентация может снижаться вследствие возрастания кооперативного эффекта, связанного с зацеплениями макромолекул полимера. С увеличением молекулярной массы возрастает время релаксации, что способствует сохранению ориентированной высокопрочной структуры волокна и, соответственно, устойчивости процесса формования.

О молекулярной подвижности можно также судить по изменению температуры стеклования ПВП при варьировании значений MM (таблица 2). Как видно из приведенных данных, с увеличением MM повышается T_{ct} и до MM $\approx 60.10^3$ Да молекулярная подвижность достаточно высока, что приведет к дезориентации макромолекул и нестабильности процесса формования волокна.

Об ориентации полимера можно судить по значению модуля упругости полимерных ориентированных волокон, полученных методом ЭФВ, который в ~10 раз больше по сравнению с модулями волокон, формуемых традиционными методами [10].

Для процесса ЭФВ использовали растворы ПВП в этиловом спирте с разными концентрациями – меньше и равными Скр, отличающиеся структурной организацией полимера в растворе.

В табл. 3 приведены основные характеристики растворов ПВП с различными молекулярными массами и исследуемые режимы получения волокон. Концентрации растворов выбирали, исходя из значения Скр, напряжение на электродах соответствовало значениям, при котором ЭФВ-процесс идет стабильно.

	1 d0	лица Э. Лар	актеристи	ки раство	ров поп и	параметры эл	ектроформования.
	Характерист	ики раствор	ов ПВП и	параметр	эы формован	ния волокон	
ММ, Да	$C_{\rm KR} \sim 5.\%$	C of %	n Dava	∐reD	$\Omega \alpha x^{3/2}$	d (капли),	d (волокна),
	Скр, об. 76	$C, 00. \%$ $\eta, 11a C U, KB$	Q CM /C	МКМ	МКМ		
$8 \cdot 10^{3}$	48	50	2.88	20.6	$8.53 \cdot 10^{-4}$	1.3±0.8	не формуются
60.10^3	26	25	0.251	19.0	$9.19 \cdot 10^{-4}$	1.5 ± 0.8	не формуются
00.10	30	45	6.20	13.7	$1.38 \cdot 10^{-4}$		1.3 ± 0.4
260.10^3	16	5	0.470	13.9	$1.37 \cdot 10^{-3}$	2.3±1.0	не формуются
500.10	10	15	4.27	12.7	$6.96 \cdot 10^{-4}$		2.0±0.3
$1200 \ 10^3$	10	3	0.219	12.7	$8.23 \cdot 10^{-4}$	2.0 ± 0.8	не формуются
1300.10	12	14	6.80	11.0	$5.81 \cdot 10^{-4}$		1.9±0.28

Таблица 2 Уарактористики растророр ПРП и нарамотри слактроформорония

При молекулярных массах ПВП менее $60 \cdot 10^{3}$ Да, образуются капли и волокна нестабильные по диаметру, а также большой расход полимера. При ММ = 160 кДа уже образуются волокна, стабильные по диаметру.

При значениях концентраций растворов С < Скр и низких вязкостях для каждой марки ПВП при всех исследованных молекулярных массах, как правило, при формовании образуется аэрозоль со среднем диаметром капель 1 – 2.5 мкм. В случае ПВП с MM = 360 кДа и C = 5 об. % наблюдается образование капель и коротких

дискретных волокон. Значение средних диаметров капель (1.5-2.5 мкм) в зависимости от молекулярной массы ПВП практически не изменяется и укладывается в погрешность измерения оптического микроскопа. Кривая распределения капель аэрозоля по размерам представлена на рис. 6.

Распределение диаметрам по капель различается и зависит от ММ полимера. С увеличением молекулярной массы ПВП кривая распределения капель по диаметрам несколько сглаживается.



Рис 6. Распределение капель аэрозоля ПВП по диаметрам.

Устойчивый процесс получения волокон из растворов ПВП наблюдается при концентрациях, равных и более Скр. Однако при молекулярных массах менее 160 10³Да получить бездефектные волокна не удается даже при концентрациях растворов более Скр. Волокна имеют включения капель и нестабильны по диаметру. При ММ

полимера равной и более 360·10³ Да процесс формования становится устойчивым и удается получить достаточно стабильные по размерам волокна. Наилучшие результаты достигаются при использовании ПВП с MM равной 1300·10³ Да и концентрации раствора $C = C_{\kappa p}$ (14 об. %). Средние диаметры волокон и их стандартные

отклонения показывают, что молекулярная масса ПВП практически не оказывает влияния на средний диаметр волокон, наблюдается лишь тенденция к его увеличению с ростом ММ. Следует отметить, что диаметры капель аэрозоля и волокон практически одинаковые. Распределение волокон по диаметрам представлено на рисунке 7. С увеличением молекулярной массы полимера распределение диаметров волокон сужается. Самое узкое распределение для волокон наблюдается у ПВП с $MM = 1300 \cdot 10^3$ Да.



Рис. 7. Распределение волокон по диаметрам в зависимости от молекулярной массы ПВП.

Методом ЭФВ из растворов были получены ультратонкие ПВП волокна и волокнистые нетканые материалы, которые могут быть использованы для биосенсоров, фотоинициаторов, аккумуляторных батарей, газовых сенсоров и комплексообразователя с различными металлами [1, 2].

Таким образом, в результате проведенной работы установлены критические значения концентраций и ММ поли-*N*-винилпирролидона в этаноле для проведения устойчивого процесса электроформования волокна. Определена связь ММ с критической концентрацией и вязкостью растворов, технологическими параметрами процесса и диаметрами волокон.

Показано, что наиболее стабильные ультратонкие ориентированные волокна с диаметром 1.6-2.3 мкм и нетканые материалы на их основе можно получать методом электроформования из раствора при использовании ПВП с ММ более $360 \cdot 10^3$ Да при концентрации раствора с С = С_{кр}.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и газ, 1997. 231 с.

2. Andrady A.L. Science and technology of polymer nanofibers. - New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 403 p.

3. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.-E., Lim T.-S. An introduction to electrospinning and nanofibers. – Singapore: World Scientific Publishing, 2005. 382 p.

4. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. 544 с.

5. Mark J.E. Polymer data handbook. - New York: Oxford University Press, 1999. 1012 p.

6. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. 150 с.

7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. 576 с.

8. Kwaambwa H.M., Goodwin J.W., Hughes R.W., Reynolds P.A. Viscosity, molecular weight and concentration relationship by 298K of low molecular weight *cis*-polyisopren in a good solvent // Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 294. P. 14–19.

9. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров / Под ред. А.М. Ельяшевича. – Л.: Химия, 1990. С. 59, 126–129.

10. Arinstein A. Confinement of supermolecular structure inside of polymer and oligomer nanofibers // Сб. статей X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2009». – Волгоград, 2009. С. 5–27.

11. Teraoka I. Polymer solution: An introduction to physical properties. – New York: John Wiley & Sons, 2002. 332 p.

УДК: 544.43 544.47

СКЕЛЕТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГЕПТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ СУПЕРКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А.С. Беренблюм, профессор, Е.А. Кацман, профессор, *В.Я. Данюшевский, ведуший научный сотрудник,

*Б.П. Крымов, научный сотрудник

кафедра Физической химии, МИТХТ им. М.В. Ломоносова *Лаборатория катализа ООО «ВНИИОС-Наука» e-mail: ayb@go.ru

Кспериментально изучена последовательность образования разветвленных изомеров при превращении н-гептана в жидкой и газовой фазах под действием различных жидких и твердого суперкислотных катализаторов. Найдено, что эта последовательность не зависит от фазового состояния, природы катализаторов и условий, что свидетельствует об общем механизме реакции. Превращение 2,4-диметилпентана в 2,2-диметилпентан можно объяснить промежуточным образованием циклобутильного карбкатиона.

The sequence of the formation of multi-branched heptane isomers was studied in liquid and gaseous phases over different liquid and solid superacid catalysts. It was found that this sequence does not depend on the phase state, catalyst nature, and conditions, evidencing in favor of common reaction mechanism. The 2,4-dimethylpentane transformation into 2,2-dimethylpentane can be explained by the intermediate formation of cyclobutyl carbocation.

Ключевые слова: парафин, изомеризация, механизм реакции, катализ, суперкислоты Key words: paraffin, isomerization, reaction mechanism, catalysis, superacids

Реакция скелетной изомеризации нормальных парафинов имеет большое значение [1]. Она лежит в основе получения нефтяных углеводородных топлив с высокими эксплуатационными свойствами. Важнейшие характеристики, например октановое число бензина, цетановое число и температура помутнения керосина и дизельного топлива, их вязкость, зависят от их изомерного состава. В последнее время интерес к этой реакции возрос в связи с получением углеводородных топлив из возобновляемого сырья, которые в ряде случаев также необходимо подвергать изомеризации [2].

Хотя исследованию этой реакции посвящено достаточно много работ [1,3,4], однако детали ее механизма, особенно для парафинов С7 и выше, еще до конца не выяснены. Для нормального бутана принято считать, что ключевым интермедиатом в его изомеризации является циклопропильный карбкатион (протонированный замещенный циклопропан), в котором и происходит изомеризация углеводородного скелета. Другими словами, вначале образуется вышеназванный карбкатион, а затем происходит разрыв в нем одной из С-С связей с образованием нового карбениевого катиона с другим строением углеводородного скелета [1,3]. Что касается более тяжелых парафинов, то, несмотря на различные исследования, включая изотопные, окончательной ясности в понимании механизма скелетной изомеризации нет.

Целью настоящей работы явилось изучение последовательности превращения различных изомеров, возникающих при изомеризации гептанов в присутствии суперкислот различной природы. Такие сведения чрезвычайно важны при исследовании механизма этой реакции и построении ее кинетической модели.

Экспериментальная часть

Реактивы

Трифторметансульфоновая (трифликовая) кислота (ТФМСК) с содержанием основного вещества 99 % и воды менее 0.1 %, фторсульфоновая кислота (ФСК) с содержанием основного вещества 100 %, пентафторид сурьмы (ПФС) с содержанием основного вещества 99 %, хлорид алюминия (ХА) безводный с содержанием основного вещества 299 % применяли без дальнейшей очистки. Нормальный гептан безводный с содержанием основного вещества 99 %, осушали над металлическим натрием и перегоняли в атмосфере аргона. Триметиламмоний хлорид (ТМАХ) с содержанием основного вещества 98 % подвергали азеотропной осушке гептаном до содержания воды менее 0.05 %.

Газы

В работе применяли аргон, азот и водород марки «ОСЧ».

Катализаторы

Гомогенные катализаторы ТФМСК/ПФС и ФСК/ПФС готовили осторожным смешением заданных количеств жидких компонентов в посуде из тефлона в атмосфере аргона. Гомогенный катализатор хлоралюминатную ионную жидкость ТМАХ/ХА готовили осторожным перемешиванием заданного количества твердых компонентов в стеклянном реакторе с мешалкой в атмосфере аргона. Гетерогенный катализатор палладий на твердой суперкислоте (ПТСК) готовили по известному методу [2]. Катализатор представляет собой твердую суперкислоту WO_3 -Zr O_2 (соотношение окислов 3:7 по массе) [5] с нанесенным на нее палладием в количестве 0.5 масс %.

Гомогенно-каталитическая изомеризация

Реакцию проводили в металлическом автоклаве фирмы «Autoclave Engineers Inc.», объемом 50 мл, снабженном турбинной мешалкой с внешним магнитным приводом и изготовленном из стойкого к химической коррозии сплава Hastelloy. Загрузку компонентов реакционной смеси, реакцию, отбор проб, выгрузку реакционной массы проводили в атмосфере инертного газа. Точность поддержания температуры в реакторе $\pm 1^{\circ}$ С. Реакцию проводили в кинетическом режиме при скорости вращения мешалки 1500 оборотов в минуту.

Для катализатора ТФМСК/ПФС соотношение его компонентов составляло от 4:1 до 20:1, давление от 1.2 до 11 МПа, из них водород от 0 до 11 МПа, температура от 0 до 35°С, соотношение кислотной фазы к углеводородной от 0.6 до 1.6, времена отбора проб от 0.5 до 8 часов.

Для катализатора ФСК/ПФС соотношение его компонентов составляло от 1:1 до 10:1, давление от 0.7 до 7 МПа, из них водород от 0 до 70 бар, температура от -10 до 20°С, соотношение кислотной фазы к углеводородной от 0.35 до 0.72, времена отбора проб от 0.5 до 8 часов.

Для катализатора ТМАХ/ХА соотношение его компонентов составляло от 1:1.5 до 1:1.9, давление 1.2 МПа, из них HCl от 0 до 1 бар, температура от 25 до 75°С, соотношение кислотной фазы к углеводородной 1 по объему, времена отбора проб от 0.5 до 8 часов.

Гетерогенно-каталитическая изомеризация

Реакцию проводили в проточном цилиндрическом реакторе (длина 310 мм, диаметр 7.5 мм, нержавеющая сталь, в медном блоке с электрическим обогревом, загрузка катализатора между слоями кварцевой насадки, размер частиц 1-2 мм). Точность поддержания температуры в каталитическом слое длиной около 100 мм составляла $\pm 0.5^{\circ}$ С. Жидкие и газообразные продукты реакции разделяли в конденсаторе с водяным охлаждением.

Температура составляла от 185 до 230°С, давление от 0.2 до 1.2 МПа, время контакта от 1 до 50 секунд в расчете на газ, соотношение водорода к гептану от 2 до 16 мол/мол, в некоторых опытах водород разбавляли азотом.

Анализ

Количество жидких продуктов определяли взвешиванием, а газообразных – измерением их объема.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ (ПИД, кварцевая капиллярная колонка длиной 50 м, диаметром 0.2 мм с жидкой фазой OV-101) на хроматографе «Кристалл 200М».

Отнесение пиков в ГЖХ конкретным изо-

мерам гептана выполняли методом хроматомасс-спектрометрии с помощью прибора «Automass-150, UNICAM Mass Spectrometry Group», ионизация электронным ударом (70 эВ), колонка длиной 25 м, диаметром 0.25 мм, жидкая фаза OV-1.

Результаты и их обсуждение

Нами была изучена изомеризация гептанов с использованием различных катализаторов – жидких (трифликовая кислота - пентафторид сурьмы, фторсульфоновая кислота - пентафторид сурьмы, хлоралюминатная ионная жидкость в присутствии HCl и без него) и твердых (палладий на смешанных вольфрамциркониевых оксидах).

Известно, что первичными продуктами превращения *н*-гептана являются два моноразветвленных изомера в соотношении примерно 1:1 [4]. В связи с тем, что в настоящей работе получен аналогичный результат, эти данные здесь не обсуждаются.

Основное внимание было уделено последовательности превращений разветвленных изомеров. В связи с тем, что эти катализаторы характеризуются различной активностью и скоростью накопления образующихся углеводородов, для изучения превращений разветвленных изомеров строили кривые зависимости их концентраций от степени конверсии исходного *н*гептана. Условия проведения каталитических опытов приведены в экспериментальной части.

Оказалось, что весь массив экспериментальных данных (всего было изучено 12 катализаторов при различных температурах, давлении и времени реакции, всего 115 опытов) с погрешностью 1-2 % укладывается на общие конверсионные кривые (рис. 1). Это дает основание полагать, что, несмотря на различия природы активного центра исследованных катализаторов, состава среды, гомогенных или гетерогенных условий проведения реакции в газовой или жидкой фазах, последовательность превращения изомеров, а, следовательно, и механизм, являются общими.

На рис. 2 представлены конверсионные кривые, в которых содержание разветвленных изомеров дано в мольных долях от их суммы. Такое представление экспериментальных данных позволяет наглядно проследить последовательность взаимных превращений изомеров.

Как видно из этого рисунка, на малых степенях превращения из моно-разветвленных изомеров преимущественно генерируется 2,3-DMP (диметилпропан). Отметим, что состав образующихся разветвленных изомеров существенно отличается от равновесного [4].

По мере увеличения степени конверсии нгептана наблюдается увеличение доли 2,4-DMP. При этом доля других разветвленных изомеров растет относительно мало. Со степени конверсии ~40 % начинается уменьшение доли 2,4-DMP, сопровождающееся заметным возрастанием доли 2,2-DMP, что можно объяснить превращением первого изомера во второй. Отметим, что одновременно продолжается монотонное падение доли 2,3-DMP. Вышесказанное объясняет наличие максимума на конверсионной кривой 2,4-DMP (рис. 2).

После достижения степени конверсии 80 %

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

резко возрастает доля 3,3-DMP. Поскольку при этом кривая для 2,2-DMP проходит через максимум, можно полагать, что 3,3-изомер образуется преимущественно из 2,2-изомера. По мере дальнейшего возрастания конверсии при резком росте доли 3,3-изомера наблюдается ускоряющийся рост доли 2,2,3-TMB (триметилбутан), который, вероятно из него и образуется. Увеличение степени конверсии выше 90 % приводит к составу, близкому к равновесию.



Рис. 1. Зависимость содержания разветвленных изомеров от степени конверсии *н*-гептана.



Рис.2. Зависимость состава разветвленных изомеров от степени конверсии н-гептана.

Эти данные позволяют предположить следующую последовательность превращений разветвленных изомеров:



Интересно отметить, что образование разветвленного изомера 2,2-DMP из 2,4-DMP трудно представить себе без участия в переходном состоянии четырехчленного цикла (точками обозначена старая связь, штрихами – новая).



Нельзя исключить, что при скелетной изомеризации более тяжелых парафинов, чем гептан, реакция скелетной изомеризации может протекать через образование 5- или 6-членных циклических карбкатионов. Образование циклических карбкатионов с длиной цикла более 3 предполагалось в [4].

выводы

1. Показано, что изомеризация *н*-гептана в присутствии различных жидких и твердых суперкислотных катализаторов протекает до равновесного состава через одинаковую последовательность изомеров, невзирая на природу катализатора, условия протекания реакции и фазовое состояние. Это указывает на то, что во всех исследованных системах механизм реакции, вероятно, одинаков.

2. Наблюдаемая изомеризация 2,4-DMP в 2,2-DMP позволяет предположить, что это превращение протекает через образование циклобутильного карбкатиона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00156-а).

Авторы выражают благодарность членкорреспонденту РАН А.Е. Гехману за помощь при идентификации изомеров гептана.

ЛИТЕРАТУРА:

- 1. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М.: Химия, 1983. 304 с.
- 2. Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоплелова Т.А., Флид В.Р. Получение моторных топлив из непищевых растительных масел и жиров // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 317–323.
- 3. Ола Дж., Пракаш Г.К.С., Уильямс Р.Е., Филд Л.Д., Уэйд К. Химия гипер-координированного углерода / Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. 336 с.
- 4. Петров А.А. Каталитическая изомеризация углеводородов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 215 с.
- 5. Gillespie R.D., Xu F. Isomerization catalyst and process: пат. 7601881 США от 13.10.2009. Заявка № 12/022651 от 30.01.2008.

УДК 544.344

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

В.И. Жучков, старший научный сотрудник, П.Г. Румянцев, старший научный сотрудник, С.А. Решетов, профессор, Т.В. Челюскина, доцент, А.К. Фролкова, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, МИТХТ им. М.В.Ломоносова e-mail: frolkova@mitht.ru

натурном эксперименте показана возможность разделения бинарных азеотропных смесей разного типа экстрактивной ректификацией с использованием в качестве разделяющего агента ионной жидкости хлорида 1-бутил-3-метилимидазолиума [bmim][Cl].

In a full-sized experiment the possibility of different azeotropic mixtures separation with the use of 1-butyl-3methylimidazolium chloride an ionic liquid, [bmim][CI] as an entrainer was proven.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, разделяющий агент, ионная жидкость, газожидкостная хроматография.

Key words: extractive distillation, entrainer, ionic liquid, gas-liquid chromatography.

В технологиях основного органического и нефтехимического синтеза, химико-фармацевтической и лесохимической промышленности, в производствах кино- и фотоматериалов существует необходимость разделения многокомпонентных азеотропных смесей. Как правило, такие системы характеризуются сложным характером фазового поведения и требуют разработки специальных приемов разделения, одним из которых является экстрактивная ректификация [1,2]. В последнее время в качестве разделяющих агентов (РА) в процессе экстрактивной ректификации (ЭР) наряду с традиционными растворителями используются и ионные жидкости (ИЖ).

Настоящая работа посвящена испытанию в качестве разделяющего агента ионной жидкости – хлорида 1-бутил-3-метилимидазолиума [bmim][Cl] в режиме реальной экстрактивной ректификации бинарных смесей разного типа (ацетон-хлороформ с отрицательным азеотропом, хлороформ-этанол с положительным азеотропом, бензол-перфторбензол с двумя азеотропами). Выбор именно этого агента, сформированного с использованием газожидкостной хроматографии (ГЖХ), был осуществлен из множества потенциальных РА, и обусловлен его селективностью, относительной дешевизной и доступностью.

В предварительный список агентов включены ионные жидкости: $[HEt_3A][triflate]$ – трифторметилсульфонат триэтиламмония; $[bmim][PF_6]$ – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолиума; $[bmim][BF_4]$ – тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолиума; [bmim][Cl] – хлорид 1-бутил-3метилимидазолиума; [emim][Cl] – хлорид 1этил-3-метилимидазолиума и для сравнения некоторые традиционные разделяющие агенты (табл. 1, 2).

Если рассматривать ионные жидкости с точки зрения взаимодействия их молекул с молекулами исходных веществ, то наиболее существенным фактором в балансе сил межмолекулярных взаимодействий является наличие ионов и постоянного дипольного момента. Эти свойства ионных жидкостей должны обеспечивать сильное взаимодействие как с молекулами, имеющими свободные электронные пары (ацетон), так и с молекулами, располагающими функциональными группами, в которых на периферии соседних фрагментов молекул локально сконцентрированы как электронная плотность, так и положительный заряд (этанол). Кроме того, существуют условия для дипольдипольного взаимодействия ионной жидкости с рассматриваемыми веществами, так как ацетон, хлороформ и этанол имеют постоянные диполи.

Приведенные качественные соображения свидетельствуют о том, что имеются основания для сильного взаимодействия ионных жидкостей с этанолом и, в меньшей степени, с хлороформом и ацетоном. Эти взаимодействия должны проявиться в разном удерживании веществ в условиях хроматографического эксперимента. При этом величина времени удерживания компонента будет формироваться не только за счет растворения его в ИЖ, но и за счет обратимой адсорбции на поверхности слоя ионной жидкости.

Оценка селективности разделяющих агентов с использованием газожидкостной хроматографии

Для хроматографического эксперимента сорбенты готовили по единой методике с использованием носителей хромосорб W, AW, DMCS (60/80), на которые наносили 30 % масс. (от веса носителя) испытуемой жидкости.

№ п. п	Ионная жидкость	Значения с	селективности
1	$\begin{bmatrix} HEt & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} triflata \end{bmatrix}$	Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
1		1.03	1.83
2	[bmim][PE]	Ацетон-хлороформ	Этанол-хлороформ
Z		1.68	1.93
3	[bmim][RE]	Ацетон-хлороформ	Этанол-хлороформ
		1.04	1.47
4	[bmim][Cl]	Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
		11.36	1.91
5	[amim][Cl]	Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
		10.0	2.24

Таблица 1. Селективность ионных жидкостей как РА в процессе ЭР бинарных смесей при бесконечном разбавлении при 90°С.

Таблица 2. Селективность органических растворителей в процессе ЭР бинарных смесей

		при бесконечно	м разбавлении при 90°С.
№ пп	Разделяющий агент	Значения се	лективности РА
1	Humanaway	Ацетон-хлороформ	Этанол-хлороформ
1	циклогексанон	17.30	26.10
2	Циндорокориод	Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
2	циклогексанол	1.25	1.80
2	N Morrigunno augou	Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
3	и-метилпирролидон	1.13	2.10
Λ	Троиционатоконпранон	Хлороформ-ацетон	Хлороформ-этанол
4	Гранцианэтоксипропан	1.43	1.18
5		Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
5	Диэтилентликоль	1.20	3.10
6		Ацетон-хлороформ	Этанол-хлороформ
0	Этилентликоль	1.90	8.30
7	Глицериц	Ацетон-хлороформ	Этанол-хлороформ
1	тлицерин	4.20	27.5
8	N N THMETHROUTH DOKOUT	Хлороформ-ацетон	Этанол-хлороформ
0	и, и -диметилсульфоксид	2.77	1.35
0	Kal F 10	Ацетон-хлороформ	Этанол-хлороформ
9	Kei-1'- 10	1.42	1.48
10	ПФМС 4	Хлороформ-ацетон	Хлороформ-этанол
10	$\Pi \Psi M C = 4$	1.86	4.00
11		Хлороформ-ацетон	Хлороформ-этанол
11	Полихром -1	2.50	4.20

Использовали стеклянные колонки (4.5×3 мм) длиной 1.2 м. Измерения проводили на хроматографе «Цвет-100» с катарометром в стандартных условиях: температура колонки $t_{\kappa} = 90^{\circ}$ С, температура испарителя 200°С, температура катарометра 150°С. Газ-носитель – гелий, объемная скорость газа-носителя 50 мл/мин.

Подготовленную колонку стабилизировали в токе гелия при температуре 90-160 °C (в зависимости от свойств нанесенной неподвижной жидкой фазы (НЖФ)) до полной стабилизации нулевой линии хроматографа. В ходе процесса нанесенная НЖФ полностью очищалась как от следов растворителя, применявшегося при приготовлении сорбента, так и от собственных летучих примесей. Благодаря этому, измерения времен удерживания компонентов исследуемых смесей гарантированно проводились на чистой НЖФ, т.е. полученные величины селективности при бесконечном разбавлении определялись только взаимодействием «компонент–НЖФ» без искажающего действия со стороны примесей.

Измерение времени удерживания исследуемых компонентов t_m проводилось по следующей схеме: в стабильном режиме ($t_{\kappa} = 90^{\circ}$ С, скорость газа-носителя – 50 мл/мин) в колонку вводились серии из пяти проб воздуха и каждого из заданных компонентов. Время удерживания вещества замеряли секундомером от момента ввода (t_0) пробы вещества до максимума его пика на хроматограмме. Воспроизводимость определений значений t_m для серии из пяти проб составляла, в зависимости от абсолютного значения времени удерживания, 1–5 отн. %.

На основании полученных данных проводили расчеты приведенного времени удерживания для каждого компонента $t_R = t_m - t_0$ и величин селективности. Селективность определяли как коэффициент относительной летучести данной пары компонентов в условиях бесконечного разбавления в разделяющем агенте (НЖФ):

$$S_{1,2(PA)}^{\infty} = \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}}$$

Результаты определений селективности для исходных пар компонентов приведены в таблицах 1 и 2. Первым в названии смеси упоминается компонент, время удерживания которого больше, и следовательно, в процессе экстрактивной ректификации в присутствии ИЖ он переходит в кубовый продукт. В дистилляте колонны ЭР должен выделяться второй компонент, летучесть которого в присутствии ИЖ увеличивается.

Анализ данных таблиц 1 и 2 позволяет сделать некоторые прогнозы.

1. Лучшими традиционными разделяющими агентами для ЭР обеих исходных смесей являются циклогексанон и глицерин, обеспечивающие селективное выделение хлороформа в дистиллятном продукте.

2. Среди рассмотренных ионных жидкостей лучшими разделяющими агентами могут быть [bmim][Cl] и [emim][Cl]. Причем, в ЭР смеси хлороформ-ацетон возможно получение в дистилляте ацетона, а в ЭР – смеси этанолхлороформ возможно получение в дистилляте хлороформ.

Оценка селективности хлорида 1-бутил-3метилимидазолиума как РА в экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензолперфторбензол проведена нами ранее [3] и показана принципиальная возможность выделения в дистилляте перфторбензола.

Экстрактивная ректификация (натурный эксперимент)

Оценка селективности РА методом ГЖХ позволяет на первом этапе сформировать множество потенциальных агентов для ЭР, однако эта задача решается в условиях, отличных от реальных. Поэтому необходима постановка натурного эксперимента, в котором при заданных параметрах колонны (общая эффективность, уровни подачи исходной смеси и РА, флегмовое число) определяется минимальный расход разделяющего агента, обеспечивающий получение продуктов заданного качества и одновременно проверяется стабильность РА в условиях реального процесса.

В качестве модельных систем для экспериментального исследования процесса экстрактивной ректификации в присутствии [bmim][Cl] были выбраны исходные смеси ацетон-хлороформ, этанол-хлороформ и бензол-перфторбензол эквимолярного состава. Все реактивы (кроме этанола), входившие в состав смесей, имели квалификацию ч.д.а. и не подвергались дополнительной очистке от других примесей, кроме воды. При наличии в них воды вещества выдерживались трое суток над прокаленными молекулярными ситами, после чего анализировались на ее присутствие с помощью ГЖХ. Если анализ показывал отсутствие воды, реактивы еще раз перегонялись с дефлегматором. В опытах использовался абсолютный этанол, качество которого проверялось хроматографически. Ионная жидкость [bmim][Cl] фирмы Merck не подвергалась дополнительной очистке.

Опыты проводились на лабораторной ректификационной колонне (рис. 1), состоящей из: циркуляционного куба (1), трех стеклянных царг (2) и дефлегматора – дистилляционной головки (3) с качающейся воронкой для регулировки флегмы. Колонна была снабжена системой обогрева куба и компенсационного обогрева царг и дистилляционной головки с помощью многоточечного лабораторного автотрансформатора (4). Физическая высота разделительной части колонны составляла два метра. Внутренний диаметр колонны - 12 мм. Насадка - спирально-призматическая 2.5х2х2 мм, изготовлена из нихрома. Эффективность колонны равнялась 10-12 теоретическим тарелкам. Флегмовое число регулировалось с помощью электромагнитного реле. Температуры в кубе и головке колонны определялись по показаниям ртутных термометров (5). Колонна работала при атмосферном давлении в непрерывном режиме. Подача разделяемой смеси из емкости (6) осуществлялась с помощью плунжерного насоса (7) конструкции МИТХТ через патрубок под нижнюю царгу. При нормальных условиях ионная жидкость *bmim Cl* является твердым веществом, поэтому в эксперименте она подогревалась до расплавления и поступала в колонну под верхнюю царгу самотеком из обогреваемой бюретки (8).

Поскольку анализ кубовой жидкости, содержащей ионную жидкость, методом ГЖХ был затруднен, в ходе опытов отбирались и анализировались только пробы исходных смесей и дистиллятов. Состав кубового продукта определялся по балансу. В каждом опыте исходная смесь загружалась в циркуляционный куб и доводилась до кипения. После начала кипения регулировкой обогрева куба и царг добивались появления паров в дистилляционной головке. В этом режиме колонна работала 30 мин. «на себя», т.е. без отбора. Затем начинали подачу исходной смеси и орошение колонны потоком подогретой ионной жидкости. Одновременно включали реле регулировки флегмы и отбирали кубовую жидкость (9) по уровню и дистиллят (10) по балансу.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования экстрактивной ректификации (пояснения в тексте).

Каждые 15 мин. отбирали пробы дистиллята и анализировали их на хроматографе. Критериями выхода колонны на стационарный режим служили постоянство режимных параметров (количество подаваемых исходной смеси и ионной жидкости, количество отбираемых кубовой жидкости и дистиллята, температуры куба и дистиллята) при требуемом качестве верхнего продукта. Основные условия и параметры опытов приведены в табл. 3. Ниже представлены описание опытов и их материальные балансы.

№ п/п	Исходная смесь (1-2)	Состав исходной смеси, % масс.	Флегмовое число, R	Соотношение количеств РА и исходной смеси г/г	Температура куба, °С	Температура Дистиллята, °С
1	Ацетон- хлороформ	32.7 67.3	6	0.984	108-112	56.5
2	Хлороформ- этанол	72.1 27.9	6	1.06	120-124	58.0
3	Бензол- перфторбензол	29.6 70.4	6	1:1; 2:1	125-130	80-80.5

Таблица 3. Условия и параметры опытов по исследованию экстрактивных свойств [bmim][Cl].

Опыт № 1. Экстрактивная ректификация смеси ацетон – хлороформ

В данной бинарной системе содержится азеотроп с максимумом температуры кипения (температура кипения азеотропа 64.5⁰С, концентрация ацетона в азеотропе 36 % мол. [4]). Исходная смесь состава 67.3 % масс. хлороформа и 32.7 % масс. ацетона. загружалась в куб колонны; после появления паров в дистилляционной головке начинали одновременную подачу в колонну питания и ионной жидкости и отбор дистиллята и куба. Процесс выхода колонны на стационарный режим контролировался хроматографически по составу верхнего продукта и по постоянству температур в кубе и дефлегматоре колонны. После выхода колонны на стационарный режим, производили отбор проб кубового продукта и дистиллята. Балансовые соотношения опыта приведены в табл. 4. Как видно, при соотношении количеств исходной смеси и РА 1:0.98 г/г дистиллят колонны содержит 98.5 % масс. ацетона, что подтверждает сделанный ранее прогноз. Качество верхнего продукта может быть повышено при увеличении количества орошения колонны ионной жидкостью.

Таблица 4. Материальный баланс опыта № 1.

	1100	ано	
Исходная смесь	Γ	МОЛЬ	% масс.
	177.5	2	100
В Т.Ч.:			
хлороформ	119.4	1	67.3
ацетон	58.1	1	32.7
Ионная жидкость	174.7	1	100
	Omot	брано	
Дистиллят	53.8	0,916	100
В Т.Ч.:			
хлороформ	0.8	0.006	1.5
ацетон	53.0	0.91	98.5
Кубовый продукт	290.0	1,97	100
В Т.Ч.:			
ИЖ	174.7	1	60.2
хлороформ	115.3	0.97	39.8
	Пот	пери	
хлороформ	3.3	0.03	-
ацетон	5.1	0.09	-

Опыт № 2. Экстрактивная ректификация смеси хлороформ – этанол

В данной бинарной системе содержится азеотроп с минимумом температуры кипения (температура кипения азеотропа 59.3°С, концентрация хлороформа в азеотропе 84 % мол. [4]). На начальном этапе эксперимента, когда колонна работала «на себя», без орошения разделяющим агентом, в дистилляте концентрировалась смесь близкая по составу к азеотропу хлороформ – этанол. С началом подачи в колонну исходной смеси заданного состава (табл. 3) и ионной жидкости дистиллят стал обогащаться хлороформом. Количество хлороформа в нем превысило азеотропное. После того как колонна вышла на стационарный режим (соотношение количеств исходной смеси и РА составило 1:1.06 г/г) и проработала в нем более двух часов, была отобрана проба дистиллята, содержавшая около 98.5 % масс. хлороформа. Балансовые соотношения опыта приведены в табл. 5. Полученные результаты под-

твердили сделанный ранее прогноз. Качество верхнего продукта может быть повышено при

увеличении количества орошения колонны ионной жидкостью.

Таблица 5. Материальный баланс опыта № 2
--

	Пода	но	
Исходная смесь	Γ	МОЛЬ	% масс.
	165.5	2	100
В Т.Ч.:			
хлороформ	119.4	1	72.1
этанол	46.1	1	27.9
Ионная жидкость	174.7	1	100
	Отобр	ано	
Дистиллят	115.2	0,985	100
В Т.Ч.:			
хлороформ	113.6	0.95	98.6
этанол	1.6	0.035	1.4
Кубовый продукт	219.2	1,965	100
В Т.Ч.:			
ИЖ	174.7	1	60.2
этанол	44.5	0.965	39.8
	Поте	ри	
хлороформ	5.8	0.05	-
Этанол	-	-	-

Опыт № 3. Экстрактивная ректификация смеси бензол – перфторбензол

Данная бинарная система характеризуется наличием в ней двух бинарных азеотропов (при 760 мм.рт.ст. содержание бензола в положительном азеотропе – 0.8168 м.д., в отрицательном – 0.2400 м.д.) и близостью температур кипения компонентов и азеотропов [5, 6]. Состав исходной смеси располагается между точками азеотропов. Явление биазеотропии делает тем более оправданным использование ЭР для разделения такой сложной смеси. Организация эксперимента аналогична описанной выше. В процессе эксперимента варьировалось соотношение количеств исходной смеси и РА. Материальный баланс опыта представлен в табл. 6. При соотношении количеств исходной смеси и ионной жидкости 1:2 г/г удалось существенно повысить концентрацию ПФБ (до 95 % масс.) в дистилляте, что подтвердило сделанный ранее прогноз. Дальнейшее увеличение расхода ИЖ, по-видимому, скажется положительно на повышении качества продукта, поскольку принципиальным моментом является доказанный опытным путем переход составов дистиллята и куба через точки азеотропов.

Таблица 6. Материальный баланс опыта № 3.

	Подан	10	
Исходная смесь	Γ	МОЛЬ	% масс.
	87.2	0,66	100
В Т.Ч.:			
бензол	25.8	0.33	29.6
перфторбензол	61.4	0.33	70.4
Ионная жидкость	174,7	1	100
	Отобра	ано	
Дистиллят	61.8	0.36	100
В Т.Ч.:			
бензол	3.0	0.04	4.8
перфторбензол	58.8	0.32	95.2
Кубовый продукт	197.5	1.29	100
В Т.Ч.:			
ИЖ	174.7	1	88.5
бензол	22.8	0.29	11.5
	Потер	<i>pu</i>	
бензол	-	-	-
перфторбензол	2.6	0.014	-

выводы

1. Методом газожидкостной хроматографии проведена оценка селективности новых потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смесей ацетон-хлороформ, хлороформ-этанол, бензол-перфторбензол.

2. Разработана методика количественного анализа состава смесей газожидкостной хроматографией. Точность оценки концентраций компонентов составляет 3 отн. % для концентраций веществ 0.5–5 масс. % и 1 отн. % для концентраций выше 5 масс. %. 3. В ходе натурного эксперимента показана принципиальная возможность использования ионной жидкости [*bmim*][*Cl*] в качестве разделяющего агента при экстрактивной ректификации бинарных азеотропных смесей разного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 2.1.2/6880 Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы»

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е доп. и пер. – Л.: Химия, 1971. 439 с.

2. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы.– М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.

3. Румянцев П.Г., Жучков В.И., Фролкова А.К., Анисимов А.В. Выбор разделяющих агентов с помощью газожидкостной хроматографии для экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол – перфторбензол // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 3–9.

4. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: справочник. – Л.: Химия, 1971. 1406 с.

5. Коган И.В., Морачевский А.Г. Равновесие жидкость – пар в системе перфторбензол – бензол (образование двух азеотропов) // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 8. С. 1888–1890.

6. Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2001. 175 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК: 532.785

ФРАКЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г.А. Носов, профессор, Н.И. Казеева, аспирант,

Д.А. Попов, научный сотрудник

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: popovdmitri@mail.ru

Выполнен теоретический анализ процесса однократной перекристаллизации веществ из раствора с использованием бинарных растворителей. Установлено влияние различных технологических параметров на выход продуктов разделения и энергетические затраты.

Theoretical analysis of simple recrystallization of substances from solutions with the use of binary solvents was carried out. The influence of various technological parameters on the yield of separation products and power consumption were determined.

Ключевые слова: перекристаллизация, бинарные растворители, очистка веществ от примесей. Key words: recrystallization, binary solvents, clearing of substances of impurity.

Фракционная кристаллизация, как известно [1-4], широко используются для разделения и очистки различных веществ от примесей. Такая очистка часто производится путем перекристаллизации веществ, подлежащих очистке, с использованием растворителей. При этом исходное вещество первоначально растворяют в том или ином растворителе. Далее при охлаждении раствора ниже температуры его насыщения производится процесс кристаллизации. После разделения полученной суспензии получают очищенный продукт в кристаллическом виде и маточник, содержащий основную массу примесей.

Подбор растворителей для проведения процесса перекристаллизации обычно производится опытным путем. Однако не всегда удается подобрать эффективный растворитель. Если растворители хорошо растворяют исходное вещество, то на стадии растворения получаются высококонцентрированные растворы. Такие растворы часто обладают высокой вязкостью, что может привести к снижению интенсивности тепломассообмена на последующей стадии кристаллизации. Кроме этого, из-за большой растворимости значительное количество очищаемого вещества остается в маточнике.

Если же растворители обладают низкой растворяющей способностью, то для осуществления процесса перекристаллизации требуется их значительный расход. При этом сильно снижается удельная производительность оборудования и возрастают удельные энергетические расходы, связанные с проведением процесса разделения.

В целом ряде случаев отмеченные выше затруднения можно преодолеть, проводя процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей [5, 6]. Изменяя соотношение компонентов бинарного растворителя, можно обеспечить оптимальные режимы процесса перекристаллизации и повысить удельную производительность кристаллизационного оборудования, а также в ряде случаев добиться снижения энергетических затрат на процесс разделения. При этом, в зависимости от состава исходного вещества, его фазового состояния и требований к конечным продуктам разделения, а также от свойств используемых растворителей, могут использоваться различные принципиальные схемы разделения.

Если содержание примесей в исходном растворе не велико, то для его очистки могут быть использованы схемы однократной перекристаллизации. При значительном же содержании примесей в исходном веществе, а также высоких требованиях к очищаемым продуктам необходимо уже использовать более сложные схемы перекристаллизации с промывкой полученной кристаллической фазы, схемы с регенерацией растворителей или схемы многократной перекристаллизации.

В настоящей работе теоретически рассмотрен наиболее простой процесс однократной перекристаллизации веществ с использованием бинарных растворителей, без промывки кристаллической фазы на стадии разделения полученной суспензии и без регенерации растворителей. Принципиальная схема такого процесса показана на рис. 1. Разделение происходит следующим образом. Исходное вещество F_T в твердом виде с концентрацией x_{TA} очищаемого компонента A и температурой t_{FT} подается на стадию растворения Н, где смешивается с бинарным растворителем D, содержащим х_{DA} очищаемого вещества А. При этом получается раствор F с концентрацией компонента A равной x_{FA} .

Заметим, что бинарный растворитель D представляет собой смесь индивидуальных растворителей B и C, обладающих различной растворяющей способностью очищаемого вещества A. Примем, что растворитель B хорошо растворяет A, а растворитель C обладает незна-

чительной растворимостью данного вещества.

На стадии растворения производится нагрев получаемого раствора *F* до требуемой темпе-

ратуры t_F . При этом затраты тепла составляют Q_{μ} . Со стадии растворения раствор F подается на стадию кристаллизации Кр.



Рис. 1. Принципиальная схема процесса разделения.

На стадии кристаллизации раствор F охлаждают путем отвода тепла Q_o до температуры фракционирования t_{ϕ} , лежащей в интервале между температурами ликвидуса и солидуса смеси. Полученную при этом суспензию, состоящую из кристаллической K и жидкой M фаз, направляют на стадию сепарации Ф. В результате получают кристаллическую фракцию S с концентрацией x_{SA} и жидкую фракцию L с концентрацией x_{LA} ,целевого компонента A.

Если стадия сепарации кристаллической суспензии проводится при той же температуре, что и стадия кристаллизации, то содержание основного компонента в отделенном маточнике x_{LA} обычно равно концентрации маточника x_{MA} , получаемого на стадии кристаллизации [4]. Величину x_{MA} можно определить из построения процесса разделения на диаграмме равновесия фаз. Содержание основного вещества в конечном продукте x_{SA} зависит от захвата маточника кристаллами на стадии сепарации [4]. Чем полнее отделяется маточник от кристаллов, тем ближе концентрация x_{SA} к равновесному составу кристаллической фазы x_{KA} .

Эффективность рассматриваемого процесса перекристаллизации зависит от состава и физико-химических свойств исходного вещества F_T и бинарного растворителя D, концентрации раствора x_{FA} , а также режимов стадий кристаллизации и сепарации полученной суспензии.

Материальный баланс всего процесса разделения в целом описывается системой уравнений:

$$F_T + D = S + L , \qquad (1)$$

$$F_T x_{TA} + D x_{DA} = S x_{SA} + L x_{LA}.$$

При совместном решении уравнений (1) и (2) получается следующая зависимость для расчета выхода очищенного продукта

$$\varphi_S = \frac{S}{F_T} = \frac{(x_{TA} - x_{LA}) - a_D(x_{LA} - x_{DA})}{x_{SA} - x_{LA}},$$
 (3)

где $a_D = D/F_T$ – относительный расход бинарного растворителя *D*.

При этом коэффициент извлечения целевого компонента с очищенным продуктом *S* составляет:

$$\eta_{H3} = \frac{Sx_{SA}}{F_T x_{TA}} = \varphi_S \frac{x_{SA}}{x_{TA}} \tag{4}$$

Рассмотрим теперь несколько подробнее

процессы, протекающие на отдельных стадиях разделения. Материальный баланс *стадии растворения* описывается уравнениями:

$$F_T + D = F {;} {(5)}$$

$$F_T x_{TA} + D x_{DA} = F x_{FA}.$$
 (6)

При совместном рассмотрении уравнений (5) и (6) получается следующая зависимость для расчета относительного расхода растворителя D для получения раствора F с заданной концентрацией x_{FA}

$$a_D = \frac{D}{F_T} = \frac{x_{TA} - x_{FA}}{x_{FA} - x_{DA}} \tag{7}$$

Зная относительный расход растворителя a_D , из выражения (7) можно определить концентрацию получаемого раствора F

$$x_{FA} = \frac{x_{TA} + a_D x_{DA}}{1 + a_D} \tag{8}$$

Уравнение теплового баланса стадии растворения имеет вид

 $F_T c_T t_T + D c_D t_D + Q_H = F c_F t_F + F_T r_T$, (9) где t_D – температура растворителя D; r_T – теплота растворения исходного продукта; c_T , c_F , c_D – теплоемкости исходного продукта, получаемого раствора, бинарного растворителя.

При этом удельный расход тепла q_{μ} на единицу массы исходного продукта F_T составляет:

$$q_H = \frac{Q_H}{F_T} = r_T - c_T t_T + \tag{10}$$

 $+a_Fc_Ft_F - a_Dc_Dt_D$,

где *a_F=F/F_T* – относительный выход раствора *F*. Материальный баланс *стадии кристаллизации* описывается уравнениями:

$$F = K + M {;} (11)$$

$$Fx_{FA} = Kx_{KA} + Mx_{MA}.$$
 (12)

Решая совместно эти уравнения, получим следующую зависимость для расчета относительного выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации

$$\varphi_K = \frac{K}{F_T} = \frac{a_F (x_{FA} - x_{MA})}{x_{KA} - x_{MA}} \tag{13}$$

При этом относительный выход маточника $\varphi_M = M/F_T$ равен

$$\varphi_M = a_F - \varphi_K \tag{14}$$

Одной из важных характеристик процессов фракционной кристаллизации является относительное содержание кристаллической фазы в получаемой суспензии $\beta_K = K/F$. Из совместного рассмотрения уравнений (5), (11) и (12) получаются следующие зависимости для расчета величины β_K

$$\beta_{K} = \frac{K}{F} = \frac{a_{F}}{1 + a_{D}} = \frac{x_{FA} - x_{MA}}{x_{KA} - x_{MA}}$$
(15)

Уравнение теплового баланса стадии кристаллизации имеет вид

$$Fc_F t_F + Kr_{KP} = Kc_K t_{\Phi} + + Mc_M t_{\Phi} + Q_O,$$
(16)

где c_K и c_M – теплоемкости кристаллической фазы K и маточника M; r_{KP} – теплота кристаллизации очищаемого вещества; t_{Φ} – температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации.

Из уравнения (16) получается следующая зависимость для расчета удельной теплоты отводимой на стадии охлаждения

$$q_o = \frac{Q_o}{F_T} = a_F c_F t_F + \tag{17}$$

$$+ \varphi_K(r_{KP} - c_K t_{\Phi}) - \varphi_M c_M t_{\Phi}.$$

Как уже отмечалось выше, на *стадии сепарации* производится разделение полученной суспензии. Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$K + M = S + L ; \tag{18}$$

$$Kx_{KA} + Mx_{MA} = Sx_{SA} + Lx_{LA} . \tag{19}$$

При совместном рассмотрении этих уравнений для случая, когда $x_{MA} = x_{LA}$, получается следующая зависимость для расчета массы отделенной кристаллической фазы

$$S = K \frac{x_{KA} - x_{MA}}{x_{SA} - x_{MA}} \tag{20}$$

При этом относительный выход отделенной кристаллической фазы с учетом зависимостей (13) и (20) составляет

$$\varphi_{S} = \frac{S}{F_{T}} = \varphi_{K} \frac{x_{KA} - x_{MA}}{x_{SA} - x_{MA}} = \frac{a_{F}(x_{FA} - x_{MA})}{x_{SA} - x_{MA}}$$
(21)

В уравнение (21) входит неизвестная пока величина x_{SA} (содержание очищаемого вещества в отделенной кристаллической фазе *S*). Эта величина зависит от полноты отделения маточника от кристаллической фазы на стадии сепарации и состава маточника x_{MA} .

Для оценки эффективности рассматриваемой стадии часто используют [4] коэффициент захвата маточника кристаллической фазой *m*, который определяется по выражению

$$m = \frac{M'}{S} = \frac{x_{KA} - x_{SA}}{x_{KA} - x_{MA}}$$
(22)

где *M'* – масса маточника, захватываемого кристаллической фазой.

Зная величину захвата маточника *m*, из выражения (22) можно определить содержание целевого компонента в отделенной кристаллической фазе

$$x_{SA} = x_{KA} - m(x_{KA} - x_{MA})$$
(23)

Заметим, что величина коэффициента захвата *m* зависит от способа разделения (сепарации) суспензии и его параметров, а также от физико-химических свойств маточника и размеров кристаллов. Эту величину обычно определяют опытным путем [4].

После подстановки x_{SA} из (23) в выражение (21) получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной фазы (очищенного продукта)

$$\varphi_S = \frac{\varphi_K}{1-m} = \frac{a_F (x_{FA} - x_{MA})}{(x_{KA} - x_{MA})(1-m)}$$
(24)

Используя полученные теоретические зависимости, нами был выполнен анализ влияния различных параметров на процесс перекристаллизации нитрата калия из водно-этанольного раствора. При таком анализе было принято, что на стадии растворения бинарный водно-этанольный растворитель подается с концентрацией KNO₃, равной $x_{DA} = 0$. Кроме этого, было принято, что на стадиях растворения и кристаллизации достигается полное равновесие фаз.

Проведенные расчеты показали, что на протекание стадии растворения и кристаллизации сильное влияние оказывает как относительный расход бинарного растворения *a*_D, так и его состав. С увеличением расхода а_D наблюдается закономерное снижение содержания растворяемого вещества x_{FA} в получаемом растворе F. При этом растворимость компонента А в бинарном растворителе D с увеличением содержания в нем этилового спирта x_{DC} снижается. Поэтому для получения раствора F с заданной концентрацией *x_{FA}*, требуется повышение температуры *t_F*. Это, в свою очередь, при использовании бинарного растворителя приводит к определенному повышению удельного расхода тепла qo, подводимого на стадии растворения, по сравнению с процессом растворения соли в чистой воде.

Понижение температуры охлаждения раствора F на стадии кристаллизации t_{ϕ} , также как при кристаллизации с использованием однокомпонентного раствора, приводит к увеличению выхода кристаллической фазы φ_K (рис. 2), а также к повышению содержания кристаллической фазы в получаемой суспензии β_K и коэффициента извлечения соли из раствора η_{u_3} . При этом с понижением температуры t_F соответственно увеличивается количество тепла q_o , отводимого на стадии кристаллизации (рис. 3).

На выход кристаллической фазы φ_{K_3} коэффициента извлечения η_{u_3} и количества отводимого тепла q_o довольно сильное влияние оказывает также состав используемого растворителя. С увеличением содержания спирта в би-



Рис. 2. Зависимость выхода кристаллической фазы φ_K от температуры охлаждения t_{ϕ} (система нитрат калия-вода-этиловый спирт, $t_{FT} = 20^{\circ}$ С, $t_D = 20^{\circ}$ С): $1 - x_{DC} = 0$; $2 - x_{DC} = 0.1$; $3 - x_{DC} = 0.3$; $4 - x_{DC} = 0.5$.

нарном растворителе x_{DC} величина φ_K существенно возрастает (рис. 4). Повышается также величина коэффициента извлечения η_{u3} . Это особенно проявляется при охлаждении растворов, близких к насыщению в области высоких температур фракционирования t_{ϕ} (см. рис.2).





этиловый спирт, $t_{FT} = 20^{\circ}$ С, $t_D = 20^{\circ}$ С; $t_{\phi} = 25^{\circ}$ С): 1 - $x_{FA} = 70$ %; $2 - x_{FA} = 50$ % KNO₃.

При использовании бинарных растворителей с повышением концентрации соли в растворе x_{FA} при прочих равных условиях выход кристаллической фазы φ_K и коэффициент извлечения η_{u3} возрастают, а количество отводимого тепла обычно понижается. Последнее связано с тем, что с увеличением x_{FA} снижается расход растворителя, а следовательно, уменьшается поток охлаждаемого раствора. Заметим, что в этом



Рис. 3. Зависимость расхода тепла q_{μ} , подводимого на стадии кристаллизации, от температуры охлаждения t_{Φ} (система нитрат калия-вода-этиловый спирт, $t_{FT} = 20^{\circ}$ C, $t_D = 20^{\circ}$ C): $1 - x_{DC} = 0$; $2 - x_{DC} = 0.1$; $3 - x_{DC} = 0.3$; $4 - x_{DC} = 0.5$.

случае процесс фракционирования приходится проводить при более высоких температурах t_{ϕ} .

Сопоставление рассматриваемого процесса перекристаллизации веществ с использованием бинарных растворителей с обычным процессом перекристаллизации показало, что применение бинарных растворителей позволяет существенно увеличить выход очищенных продуктов. Однако при использовании бинарных растворителей, как уже отмечалось выше, возрастает количество тепла, подводимого на стадии растворения, и количество тепла, отводимого на стадии кристаллизации. Очевидно выбор того или иного варианта разделения и технологических режимов их осуществления следует производить на базе технико-экономического анализа с учетом стоимости очищаемых продуктов, а также энергетических и других затрат рассматриваемых процессов.

Безусловно рассматриваемый процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей целесообразно использовать в случаях, когда для очистки вещества не удается подобрать однокомпонентный растворитель. Например, это имеет место при очистке от примесей сорбита для медицинских целей, которая может осуществляться с использованием водно-этанольного растворителя [7].

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00861.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.

2. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации расплавов – М.: Химия, 1975. 352 с.

3. Mullin J.W. Crystallization. - Oxford: Heinemann, 2001. 594 p.

4. Касымбеков Б.А. Фракционная кристаллизация. – М.: Руда и металлы, 2002. 158 с.

5. Носов Г.А., Карасев В.В., Попов Д.А. Кристаллизация с использованием бинарных растворителей // Тезисы конф. «Наукоемкие химические технологии». – Москва, 16–18 октября 2007. С. 186–187.

6. Казеева Н.И., Попов Д.А., Носов Г.А. Перекристаллизация веществ с использованием бинарных растворителей // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. 24. № 11. С. 101–105.

7. Гельперин Н.И., Сарсян Г.Н., Носов Г.А., Заруцкий В.В., Филаткина Н.В. Способ очистки сорбита: а.с. № 1085969 СССР. Заявка № 3375530; заявл. 18.11.1981; опубл. 21.03.1984, Бюл. № 14.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.015.34

СИНТЕЗ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ДИАГРАММ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНОГО АЗЕОТРОПА И ЦЕПИ ВОЗМОЖНЫХ СТРУКТУР

Л. А. Серафимов, профессор, А. В. Фролкова, ассистент,

Д. В. Медведев, аспирант, Г. А. Сёмин, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: medvedev-dv@bk.ru

Рассмотрена методика определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, с помощью двумерных структур диаграммы дистилляционных линий четырёхкомпонентной системы, являющихся разделяющими поверхностями.

A method of singular point type determination for a 4-component azeotrope is proposed. The method deals with 2-dimensional structures known to be boundary surfaces of the residue curve map.

Ключевые слова: фазовый портрет диаграммы дистилляционных линий, особая точка векторного поля нод жидкость-пар, тип особой точки (седло, узел), простые и сложные особые точки, азеотроп, правило азеотропии, синтез диаграмм, знак индекса Пуанкаре, развёртка диаграммы четырёхкомпонентной системы.

Key words: phase portrait of residue curve map, singular point of a vector field formed by liquid-vapor equilibrium nodes, saddle point, node point, azeotrope, azeotropic relationship, Poincaré index sign.

Ранее нами была рассмотрена возможность определения знака индекса Пуанкаре особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, на основе развёртки диаграммы дистилляционных линий четырёхкомпонентной системы [1]. При этом установлено, что в случае наличия в системе только бинарных азеотропов правило азеотропии позволяет однозначно ответить на вопрос о существовании в ней четырёхкомпонентного азеотропа и так же однозначно определить индекс Пуанкаре отвечающей ему особой точки. Если же помимо бинарных система имеет один или несколько тройных азеотропов, тогда в рамках данной развёртки возможно существование нескольких диаграмм-тетраэдров – как с четырёхкомпонентным азеотропом, так и без него, - однако и здесь правило азеотропии позволяет однозначно определить знак индекса Пуанкаре особой точки, соответствующей азеотропу-4, в зависимости от того, который из имеющихся тройных азеотропов его порождает.

Как известно [2], динамическая система открытого равновесного испарения четырёхкомпонентной смеси может реализовывать особые точки четырёх различных типов: положительный узел N^+ , положительное седло C^+ , отрицательный узел N^- и отрицательное седло C^- . Поэтому определение знака индекса Пуанкаре особой точки, соответствующей азеотропу-4, является необходимым, но не достаточным условием для установления структуры диаграммы. Необходимо также определить тип этой особой точки (узел или седло), что можно сделать, изучив ход траекторий в пределах разделяющих многообразий, которые проходят через точку четырёхкомпонентного азеотропа. Причём если уже известен знак индекса Пуанкаре рассматриваемой особой точки, то достаточно исследовать только одно такое сепаратрическое многообразие. Под разделяющими многообразиями в случае четырёхкомпонентной системы мы понимаем двумерные поверхности, которые: 1) делят концентрационный тетраэдр на отдельные области дистилляции и ректификации; 2) могут быть определены по следам на поверхности тетраэдра, представляющим собой сепаратрисы соответствующих тройных диаграмм, а также добавленные рёбра полных графов трёхкомпонентных составляющих.

Как знак индекса Пуанкаре, так и тип любой особой точки определяются набором характеристических корней матрицы коэффициентов линеаризации нелинейной системы дифференциальных уравнений процесса открытого равновесного испарения в окрестности данной особой точки, точнее совокупностью знаков этих характеристических корней: знак индекса Пуанкаре рассчитывается из соотношения

$$sign(i) = sign\left(\prod_{j=1}^{m} \lambda_{j}\right), \qquad (1)$$

где i – индекс Пуанкаре, λ_j – характеристический корень, m – размерность системы, связанная с числом компонентов смеси n соотношением m = n - 1. Особая точка является устойчивым (неустойчивым) узлом, если все λ_j положительны (отрицательны), при этом все траектории в окрестности точки входят в неё (исходят из неё); особая точка является седлом во всех остальных случаях, когда часть корней положительна, а другая – отрицательна, при этом есть траектории как входящие в данную

точку, так и исходящие из неё.

Применительно к четырёхкомпонентной системе сказанное значит, что любая особая точка трёхмерного тетраэдра характеризуются тремя корнями λ_j , причём рассмотрение любой из двумерных поверхностей, проходящих через данную точку, позволяет выявить знаки двух из этих корней – тех, что определяют ход траекторий в пределах данной поверхности. Выделение в качестве определяющих поверхностей

разделяющих многообразий объясняется естественностью существования данных структур внутри концентрационного симплекса, а потому является наиболее простым. Знак третьего характеристического корня может быть определён при рассмотрении второй такой поверхности (в случае возможности её выделения) или же рассчитан с помощью уравнения (1) при известной величине индекса Пуанкаре (табл. 1).

Таблица 1. Определение типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, с помощью проходящей через неё разделяющей поверхности и величины индекса Пуанкаре точки.

Мо		Исходные д	анные	Полученнь	ій результат
л <u>е</u> п.п.	Знак корня λ_1	Знак корня λ_2	Индекс Пуанкаре особой точки	Знак корня λ_3	Тип особой точки
1	1-		+1	_	C_4^+
2	т	_	-1	+	C_4^-
3	-	1	+1	+	N_4^+
4	+	Ŧ	-1	_	C_4^-
5	_		+1	+	\overline{C}_4^+
6		_	-1	_	N_4^-

Таким образом, общий алгоритм по выявлению на основе развёртки диаграммы дистилляционных линий четырёхкомпонентной системы внутреннего азеотропа состоит из двух этапов:

 определение величины индекса Пуанкаре рассматриваемой особой точки на основе нелокальных закономерностей диаграммы в виде правила азеотропии;

 определение типа точки на основе локальных закономерностей диаграммы в виде совокупности знаков характеристических корней линеаризованной в окрестности рассматриваемой особой точки системы дифференциальных уравнений процесса испарения.

Рассматриваемый метод анализа диаграммы дистилляционных линий является графическим, а потому его применение к системам с 5-ю и более компонентами является весьма проблематичным. В указанных случаях необходимо строить математические графы диаграмм в виде матриц смежностей.

Рассмотрим ряд примеров, иллюстрирующих предлагаемый нами метод по определению типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу.

Ранее в статье [1] нами был рассмотрен пример диаграммы с четырёхкомпонентным азеотропом, не имеющей тройные азеотропы (рис. 1). Диаграммы такого типа были перечислены Жаровым В. Т. в работе [3]. В работе [4] было доказано, что указанные структуры могут быть получены с помощью двукратно тангенциальной азеотропии. На рис. 1*а* изображена развёртка диаграммы, на рис. 1*б* – построенный на основе развёртки полный ориентированный граф диаграммы-тетраэдра. Для каждой из особых точек помимо порядкового номера определён тип: относительно двумерной поверхности (рис. 1а) и относительно трёхмерной диаграммы (рис. 1δ). Структура развёртки такова, что позволяет однозначно определить наличие в системе четырёхкомпонентного азеотропа с положительным индексом Пуанкаре [1] (точка 9 на рис. 1б). Для определения типа этой точки рассмотрим разделяющую поверхность 5-8-6-7-5 (рис. 16; типы точек определены относительно рассматриваемой поверхности), образованную двумя узловыми поверхностями бинарных седловых азеотропов 5 и 6. В пределах рассматриваемой фигуры, топологически подобной четырёхугольнику, точки 5 и 6 являются устойчивыми узлами, точки 7 и 8 – неустойчивыми узлами, а потому ход траекторий внутри четырёхугольника 5-8-6-7-5 определяется однозначно (рис. 1в), причём внутри разделяющего многообразия необходимо возникает особая точка седлового типа 9, соответствующая четырёхкомпонентному азеотропу. Как двумерное седло точка 9 характеризуется одним положительным и одним отрицательным характеристическими корнями λ_i, следовательно, при положительном индексе Пуанкаре знак характеристического корня λ₃ должен быть отрицательным, а особая точка - положительным седлом (случай 1 табл. 1).

Ещё один пример диаграммы, рассмотренной нами в работе [1], представлен на рис. 2. В отличие от системы, изображённой на рис. 1, здесь имеется тройной азеотроп (точка 6), а значит в рамках данной развёртки (рис. 2*a*) могут реализовываться диаграммы двух типов: первая – без четырёхкомпонентного азеотропа, вторая – с четырёхкомпонентным азеотропом. Правило азеотропии позволяет утверждать, что в случае, если особая точка, соответствующая

тройному азеотропу 6, относительно диаграммы-тетраэдра является узлом (устойчивым), в системе непременно должен быть четырёхкомпонентный азеотроп, причём соответствующая ему особая точка должна иметь отрицательный знак индекса Пуанкаре. Поэтому мы рассмотрим лишь этот вариант диаграммы.



Рис. 1. Пример определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу в случае системы без тройных азеотропов: *a* – развёртка диаграммы; *б* – полный ориентированный граф диаграммы; *в* – разделяющая поверхность.

Для определения типа точки M_4 рассмотрим поверхность 1-3-6-5-1 (рис. 2 ϵ), которая топологически подобна тройной диаграмме класса 3.1.1-2 (в соответствии с предложенной ещё в работе [5] классификацией). В отличие от разделяющей поверхности 5-8-6-7-5 предыдущей диаграммы в формировании замкнутого контура, соответствующего треугольнику 1-3-6-5-1 (рис. 2 ϵ), принимает участие добавленное ребро 3-6 графа (рис. 2 ϵ). Это значит, что указанная поверхность не делит пространство диаграммы на отдельные области дистилляции, но образует несколько областей идеальной ректификации [6]. Совокупность точек, образующих контур 13-6-5-1, опять же, такова, что внутри треугольника непременно должна находиться ещё одна особая точка, соответствующая четырёхкомпонентному азеотропу, причём в пределах рассматриваемой поверхности траектории в окрестности данной точки имеют гиперболический ход, формируя типичную структуру седла (рис. 2*в*). Таким образом, как и в предыдущем примере, два из трёх характеристических коней системы определяются с помощью выделенной поверхности как отрицательный и положительный; корень λ_3 при отрицательным (случай 2 табл. 1).



Рис. 2. Пример определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу в случае системы с одним тройным азеотропом: *a* – развёртка диаграммы; *б* – полный ориентированный граф диаграммы; *в* – разделяющая поверхность.

Отметим, что рассмотренная диаграмма имеет сепаратрическую поверхность, делящую концентрационное пространство на две области дистилляции. Эта разделяющая соответствует узловой поверхности четырёхкомпонентного седла. При этом внешнюю границу симплициального тетраэдра она пересекает строго по рёбрам треугольной диаграммы 2-3-4-5-2, а потому её существование на первый взгляд не очевидно – её выделение становится возможным только после установления седлового характера особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу. Аналогично первая система (рис. 1) имеет, помимо рассмотренной, вторую сепаратрическую поверхность, образованную четырёхкомпонентным седлом, пересекающую поверхность тетраэдра по его рёбрам 3-2, 2-1, 1-4 и 4-3. Поэтому установление структуры сепаратрических многообразий, делящих концентрационное пространство симплекса на отдельные области дистилляции, возможно в целом только после определения типов всех особых точек диаграммы.

Рассмотрим ещё одну модельную систему,

имеющую один тройной азеотроп (рис. 3). Развёртка, изображённая на рис. 3*a*, так же, как и в предыдущем случае, может принадлежать как диаграмме с четырёхкомпонентным азеотропом, так и диаграмме, не имеющей четырёхкомпонентный азеотроп.



Рис. 3. Пример определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу в случае системы с одним тройным азеотропом: *a* – развёртка диаграммы; *б* – полный ориентированный граф диаграммы; *в* – разделяющая поверхность.

С помощью правила азеотропии можно показать [1], что в первом случае тройной азеотроп 9 в масштабе всей диаграммы должен быть узловой точкой с отрицательным индексом Пуанкаре (т.е. неустойчивым узлом), при этом индекс Пуанкаре особой точки четырёхкомпонентного азеотропа должен быть положительным, а во втором случае – положительным седлом. Рассмотрим лишь случай, реализующий внутренний азеотроп. Для определения типа особой точки выделим в пространстве диаграммы из всех возможных поверхностей ту, что ограничена контуром 3-8-1-7-9-3 (рис. 3б). Данная структура топологически подобна диаграмме дистилляционных линий тройной системы класса 3.2.1-26, причём внутри контура неизбежно появляется ещё одна особая точка она соответствует четырёхкомпонентному азеотропу. В двух рассмотренных выше примерах структура поверхностей, выбранных в качестве определяющих, оказывалась такова, что вблизи внутренней особой точки траектории имели гиперболический ход. Собственно, на этом определение типа особой точки можно было закончить, так как двумерное седло в трёхмерном пространстве может оказаться частью седловой точки, но никак не узловой. Здесь же (рис. 36) в пределах выбранной поверхности точка оказывается неустойчивым узлом с двумя отрицательными характеристическими корнями, который в пространстве трёхмерной диаграммытетраэдра может быть как узлом, так и седлом в зависимости от знака третьего характеристического корня. Поэтому определение знака λ₃ в подобных рассматриваемому случаях обязательно. Так как индексе Пуанкаре точки 10 положителен, то $\lambda_3 > 0$; особая точка, соответствующая четырёхкомпонентному азеотропу, таким образом, является в пространстве диаграммы седлом

(случай 5 табл. 1).

Рассмотрим далее пример диаграммы с несколькими тройными азеотропами, например, с тремя (рис. 4). Дополнительные рёбра ориентированного графа (рис. 4*б*) опущены, дабы излишне не загромождать рисунок.



Рис. 4. Пример диаграммы с тремя тройными азеотропами: *а* – развёртка диаграммы; *б* – неполный ориентированный граф диаграммы.

Сумма индексов Пуанкаре граничных особых точек, определённых относительно трёхмерного пространства диаграммы (рис. 46), без учёта тройных азеотропов равна здесь +1. Поэтому с точки зрения алгебры индексов, сумма которых в случае трёхмерного замкнутого многообразия (внутренняя точка, т.е. четырёхкомпонентный азеотроп имеет при этом коэффициент повторяемости 2) должна быть равна нулю, в зависимости от сочетания тройных азеотропов возможны следующие различные диаграммы (табл. 2).

В действительности развёртка рис. 4*а* может образовать не 7, а только 5 типов диаграмм, что объясняется её симметричностью, благодаря которой 2 из трёх диаграмм с отсутствующим четырёхкомпонентным азеотропом могут быть

приведены друг к другу простым опрокидыванием относительно оси симметрии, так же как и две из трёх диаграмм с четырёхкомпонентным азеотропом, особая точка которого имеет отрицательный индекс Пуанкаре. Однако в общем случае несимметричной диаграммы реализуются все 7 вариантов.

Табл. 2. Возможные комбинации индексов Пуанкаре тройных азеотропов развёртки рис. 4, соответствующие различным диаграммам дистилляционных линий.

№ п.п.	$i(Az_4)$	$i(Az_{3.1})$	$i(Az_{3.2})$	$i(Az_{3.3})$
1	A	+1	-1	-1
2	Азеотроп	-1	+1	-1
3	oleytetbyet	-1	-1	+1
4	+1	-1	-1	-1
5		-1	+1	+1
6	-1	+1	-1	+1
7		+1	+1	-1

Рассмотрим диаграммы, имеющие в своём составе четырёхкомпонентный азеотроп (рис. 5).

Индекс Пуанкаре четырёхкомпонентного азеотропа оказывается положительным лишь при условии наличия отрицательных индексов Пуанкаре у всех трёх тройных азеотропов. Поэтому здесь возможна только одна диаграмма – с двумя отрицательными тройными сёдлами 10 и 11 и с одним отрицательным тройным узлом 9 (рис. 5*a*). Для определения типа четырёхкомпонентного азеотропа выделим одну из сепаратрических поверхностей, ограниченную контуром 1-10-5-9-6-11-1. Её структура соответствует диаграмме дистилляционных линий тройной системы класса 3.3.1-4, при этом внутри контура появляется особая точка четырёхкомпонентного азеотропа (рис. 5*a*). В пределах рассматриваемого сечения диаграммы эта точка является седлом, поэтому можно утверждать, что и в трёхмерном пространстве диаграммы она останется таковой (случай 1 табл. 1).

Четырёхкомпонентный азеотроп оказывается с отрицательным индексом Пуанкаре тогда, когда два тройных азеотропа имеют положительный индекс Пуанкаре, а третий - отрицательный (табл. 2). Здесь возможны 2 варианта: 1) положительные сёдла 10 и 11, отрицательный узел 9; 2) положительные сёдла 9 и 10 (11), отрицательное седло 11 (10). Первый вариант представлен на рис. 56; для определения типа четырёхкомпонентного седла выделена поверхность, ограниченная контуром 8-10-12-2-5-4-11-8, топологически подобная тройной диаграмме класса 3.3.1-3а. Второму варианту соответствует рис. 56. Здесь азеотропная точка является узловой, в том числе и в двумерном пространстве определяющей поверхности, замкнутый контур которой подобен тройной диаграмме класса 3.3.1-1с.

Необходимо отметить, что структура диаграммы рассматривается нами в контексте эволюции от простого к сложному, при которой точка четырёхкомпонентного азеотропа в общем случае появляется как следствие изменения знака индекса Пуанкаре одного из тройных азеотропов. Поэтому условием выбора в качестве определяющей той или иной разделяющей поверхности является включение в её структуру именно того тройного азеотропа, который порождает внутреннюю особую точку. В противном случае точка четырёхкомпонентного азеотропа может не принадлежать такой поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00785А).



Рис. 5. Определение типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, для различных диаграмм, имеющих общую развёртку с тремя тройными азеотропами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.В., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных систем. Определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 104–111.

2. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей. Дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 1968. 373 с.

3. Жаров В.Т. Азеотропные свойства многокомпонентных смесей / Сб. «Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений». – Л.: ЛГУ, 1971. С. 70–124.

4. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. Х. Двукратно тангенциальные азеотропы // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1620–1625.

5. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. І. Основы распределения многокомпонентных смесей по классам // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 11. С. 2972–2975.

6. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 523.123.3

ДИАГРАММЫ ЕДИНИЧНЫХ α–ЛИНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЗЕОТРОПНЫХ И АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЯХ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

Гредставлен обзор по вопросам, касающимся свойств, количества, типов и видов диаграмм единичных α-линий для трехкомпонентных зеотропных смесей и тройных смесей с одним бинарным азеотропом.

Different properties and types of α -1-lines for ternary zeotropic mixtures and ternary mixtures with one binary azeotrope are presented in a brief literature review.

Ключевые слова: коэффициент распределения, диаграмма, особая точка, единичное амногообразие, зеотропные и азеотропные смеси

Key words: unidistribution coefficient, dimensionality, matrix, singular point, diagram, univolatility line, zeotropic and azeotropic mixtures.

Основой синтеза схем ректификации многокомпонентных зеотропных и азеотропных смесей, особенно на стадии предпроектных исследований, является предварительное исследование особенностей структуры концентрационного пространства подвергаемой ректификационному разделению смеси, которое позволяет выявить физико-химические ограничения на получение требуемых (конечных) продуктов.

Эти ограничения носят термодинамический характер и обусловлены топологическими и геометрическими особенностями структур диаграмм фазового равновесия жидкость-пар, на законах которого базируется процесс ректификации. Эти особенности довольно часто играют существенную роль в организации процесса ректификации (определяют область развития процесса и достижимость тех или иных конечных составов продуктов ректификационного разделения).

К таким особенностям фазовых диаграмм многокомпонентных зеотропных и азеотропных смесей относятся сепаратрические многообразия или разделяющие линии процесса ректификации [1], изотермо–изобарические многообразия, складки на поверхностях равновесных температур кипения двухфазных систем жидкость–пар [2], единичные К-линии, единичные α-многообразия, псевдоидеальные многообразия [3] и многие другие [4]. Все перечисленные многообразия могут быть как граничными, так и внутренними, иметь прямолинейную или криволинейную форму.

Особый интерес представляют так называемые единичные α -многообразия, которые впервые были рассмотрены в работе [5], в которой был исследован ход единичных α -линий для различных типов диаграмм фазового равновесия двухфазных трехкомпонентных смесей, а также приведено следующее определение: единичным α -многообразием, вложенным в концентрационное пространство, соответствующее жидкой или паровой фазе, принято называть такое многообразие, для которого относительная летучесть определенной пары компонентов или некоторой совокупности пар компонентов равна единице.

Далее в данной работе будут рассмотрены основные особенности и закономерности единичных α -линий сначала зеотропных, а затем азеотропных бинарных и трехкомпонентных смесей.

Как правило, в производствах основного органического синтеза образуются сложные неидеальные многокомпонентные смеси, которые могут характеризоваться как «малыми» (например, положительное и отрицательное отклонения от закона Рауля), так и «большими» отклонениями (азеотропные системы) от идеальности.

На рис. 1 представлен ход *К*-линий в зеотропных смесях. На рис. 1а показана зависимость коэффициентов распределения компонентов от состава жидкой фазы в бинарной смеси. На рис. 1б изображена единичная *К*-линия (*K*₂=1) в трехкомпонентной смеси класса 3.0.0-1.



Рис. 1. Ход К-линий в зеотропных смесях (a) – бинарной; (б) – трехкомпонентной.

Трехкомпонентная зеотропная смесь, для которой выполняются следующие условия $P_1^0 > P_2^0 > P_3^0$, относится к классу 3.0.0-1 и $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$,

имеет диаграмму, представленную на рис. 2 с указанными типами особых точек. Как извест-

но, диаграмма класса 3.0.0-1 не имеет антиподов.



– особая точка типа «ус тойчивый узел»

▽ – особая точка типа «седло»

Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия и типы особых точек для трехкомпонентной зеотропной смеси.

Из рис. 2 видно, что в концентрационном симплексе для тройной зеотропной смеси, вершина 1, соответствующая легколетучему компоненту, является особой точкой типа «неустойчивый узел», вершина 2, отвечающая среднелетучему компоненту – особой точкой типа «седло» и вершина 3 (тяжелолетучий компонент) – особой точкой типа «устойчивый узел».

Типы особых точек определяются знаками корней λ характеристического уравнения матрицы коэффициентов первого приближения, полученной для системы исходных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих процесс открытого равновесного испарения. Эта матрица получается стандартным методом, который включает следующие этапы: 1) перенос координат в исследуемую особую точку; 2) разложение правой части уравнения в ряд Тейлора; 3) исследование полученного линей-

ного уравнения. Таким образом, если все λ одного знака, то реализуется узловая точка (при этом все положительные λ отвечают устойчивому узлу, все отрицательные λ – неустойчивому узлу). Если все λ разного знака реализуется особая точка типа «седло», при этом порядок седла равен числу отрицательных характеристических корней. Для трехкомпонентных смесей имеется седло только первого порядка. В результате траектории будут выходить из особой точки неустойчивого узла, сходится в особую точку устойчивого узла, а в случае седла часть траекторий будет выходить из особой точки, а часть иметь гиперболический ход, то приближаясь, то удаляясь от особой точки.

В случае же осуществления процесса ректификации ориентация траекторий будет противоположна ориентации траекторий процесса открытого равновесного испарения. В этом случае, как и в теории дифференциальных уравнений, устойчивые узлы имеют отрицательные ($\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 < 0$) характеристические корни, а неустойчивые – положительные ($\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$).

Такое различие в знаках характеристических корней процессов ректификации и открытого равновесного испарения объясняется тем, что для ректификации дифференциал высоты dh>0, т.е. высота колонны увеличивается от кипятильника к конденсатору, в то время как в процессе открытого равновесного испарения дифференциал количества жидкости dm<0.

На рис. 3 представлены различные виды зависимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы для бинарных зеотропных смесей.



Рис. 3. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы в бинарных зеотропных системах.

Структуру единичных α-линий, как показали многочисленные исследования процесса непрерывной ректификации, необходимо учитывать при установлении множества возможных схем и продуктов разделения, что делает актуальной разработку классификации единичных α-многообразий для различных типов фазовых диаграмм.

На основе принятых допущений и выдвинутых утверждений с учетом вытекающих из них следствий были выявлены и представлены для трехкомпонентных зеотропных смесей 33 типа диаграмм единичных α -линий, отличающихся не только ходом этих многообразий, но и их числом [6]. При этом авторами было введено понятие области К-упорядоченности – области, концентрационного симплекса, в которой порядок убывания коэффициентов фазового равновесия (или, другими словами, ранжировка величин K_i) остается неизменным. Эти области отделены друг от друга единичными α -линиями, в каждой точке которых выполняется условие:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = 1,$$

где *i*, *j*=1−3, *i≠j*.

Схемы и закономерности возможных взаимных переходов и преобразования диаграмм областей К-упорядоченности друг в друга и в диаграммы других типов для трехкомпонентных зеотропных смесей были установлены в работе [7].

В работе [8] разработан метод направленного поиска параметров математических моделей фазового равновесия, соответствующих различным диаграммам областей К-упорядоченности трехкомпонентных зеотропных смесей, а также выделены основные структурные элементы таких диаграмм и определены типы поведения зависимостей коэффициентов относительной летучести от концентрации компонентов на той или иной стороне концентрационного симплекса.

Натурным экспериментом, а также с помощью моделирования фазового равновесия жидкость-пар с использованием уравнений локальных составов, из 33 возможных видов на данный момент найдены и подтверждены 16 типов таких диаграмм [9], которые приведены на рис. 4.



Рис. 4. Диаграммы единичных α-линий в трехкомпонентных зеотропных смесях (отмеченые пунктиром, для каждой области показаны последовательности летучестей компонентов).

Следует отметить, что по статистическим данным работы [9] из представленных на рис. 4 наиболее часто встречаются диаграммы типов 1, 3, 4 и 7.

Как видно из рис. 4, на диаграмме трехкомпонентной зеотропной системы могут существовать до трех различных единичных α линий – α_{12} , α_{13} и α_{23} . Таким образом, возможное число единичных α -многообразий в тройных зеотропных смесях равно 1, 2, 3. При этом каждая единичная α -линия может быть двух типов: двухсторонней α_{ij} , когда ее граничные а-точки лежат на двух сторонах фазового треугольника, и односторонней $\overline{\alpha}_{ij}$, когда граничные а-точки лежат на одной стороне треугольника. Необходимость разделения единичных алиний на два типа связана с принципиально различной укладкой пучков дистилляционных линий в концентрационном симплексе для каждого из этих типов.

В трехкомпонентных зеотропных смесях

условие реализации единичных α -линий: 1) равенство нулю концентраций двух компонентов в окрестности узлов, расположенных в вершинах концентрационного симплекса; 2) равенство нулю концентрации одного компонента. В первом случае линия α_{ij} =1 является двухсторонней, т.е. опирается (выходит) на два ребра треугольника Гиббса. Во втором случае линия α_{ij} опирается только на одно из ребер концентрационного треугольника. Число вариантов первого случая равно двум, т.е. линия α_{ij} =1 окаймляет вершину 1 или вершину 3.

На диаграммах с одной единичной α -линией могут быть линии $\alpha_{12}=1$ и линии $\alpha_{23}=1$. Линия $\alpha_{13}=1$ в качестве самостоятельной не существует, т.к. ее существование противоречит принятым допущениям и утверждениям.

Рассмотрим механизм возникновения некоторых двухсторонних единичных α -линий в трехкомпонентных зеотропных смесях, который был предложен в работе [5]. Для этого строится развертка призмы, на гранях которой определяются величины предельных (граничных) коэффициентов распределения $K_{i(j)}^{\infty}$ (коэффициенты бесконечного разбавления *i* в *j*). При этом:



Рис. 5. Построение единичной α₁₂-линии в трехкомпонентной зеотропной смеси.

На рис. 5 приведен пример качественного определения хода единичной α_{12} -линии внутри треугольника Гиббса. Как было сказано ранее, вершина 3 является особой точкой типа «устойчивый узел». В этом случае имеется область, где $K_{2(3)}^{\infty} > K_{1(3)}^{\infty} > (K_3 = 1)$ и, следовательно, возможно пересечение линий, соответствующих этим двум величинам (т.е. их равенство), и, как результат, появление единичной α -линии, охватывающей вершину 3 и соединяющей стороны 13 и 23 концентрационного треугольника.

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

На рис. 6 приведен пример качественного построения единичной α_{23} -линии. В этом случае вершина 1 является особой точкой типа «неустойчивый узел» и имеется область, где $K_{2(1)}^{\infty} < 1$, а $K_{3(1)}^{\infty} < 1$ и, следовательно, возможно пересечение линий, соответствующих этим двум величинам (их равенство), и, как результат, появление единичной α -линии, охватывающей вершину 1 и соединяющей ребра 12 и 13 концентрационного треугольника.

В обоих случаях в окрестности вершин ситуация внутри концентрационного симплекса определяется составляющими, примыкающими к вершине.



Рис. 6. Построение единичной α₂₃-линии в трехкомпонентной зеотропной смеси.

Появление двусторонней единичной α_{13} линии исключено, так как в окрестности вершины 2, которая является особой точкой типа «седло», $K_{1(2)}^{\infty} > 1$, а $K_{3(2)}^{\infty} < 1$, поэтому невозможно равенство этих двух величин друг другу и, как следствие, пересечение линий, соответствующих этим двум предельным коэффициентам распределения. При этом следует отметить, что на диаграммах единичных α -линий для трехкомпонентных зеотропных смесей возможно существование только односторонних единичных α_{13} -линий.

На рис. 7 представлены зависимости коэффициентов распределения компонентов от состава жидкой фазы в бинарных азеотропных смесях с минимумом (рис. 7а) или максимумом температуры кипения (рис. 76).

На рис. 8 представлены виды зависимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы для бинарных азеотропных смесей.

При классификации многокомпонентных, а также бинарных систем, в зависимости от числа азеотропных точек можно говорить, соответственно, о моноазеотропии – при наличии одного азеотропа, о биазеотропии – при наличии двух азеотропов, о триазеотропии – при нали-

чии трех азеотропов. Одной из характерных особенностей таких систем является то, что на кривых зависимости давление–состав или температура–состав наблюдается один или несколько экстремумов (минимумов и/или максимумов). При этом в точке азеотропа состав паровой фазы равен составу жидкой фазы, а температура (в изобарических условиях P=const) или давление (в изотермических условиях T=const) достигает экстремума. Следует отметить, что и другие зависимости (например, кривая фазового равновесия, ход K-линий) для таких систем имеют довольно интересный и своеобразный вид.



Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения от состава жидкой фазы: (а) – бинарная азеотропная система с минимумом температуры кипения; (б)– бинарная азеотропная система с максимумом температуры кипения.

Явление биазеотропии сегодня является достаточно уникальным (изучено 12 систем) и представляет особый интерес при изучении термодинамики фазовых равновесий. Диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) таких систем характеризуются близкими температурами кипения во всем концентрационном симплексе, малой разницей между составами равновесных фаз и, как следствие, относительной летучестью компонентов, близкой к единице [10].

В сравнительно недавнее время были экспериментально исследованы девять бинарных биазеотропных систем и одна бинарная триазеотропная система. Пять бинарных биазеотропных систем, образованных карбоновой кислотой и бутиловым эфиром одноименной кислоты (например, бутилпропионат-пропионовая кислота, масляная кислота-бутилбутират), являются составляющими промышленной смеси, получающейся при этерификации бутанолом фракции кислот С5-С7 [11, 12]. С помощью математического моделирования с использованием уравнений локального состава получены диаграммы двух трехкомпонентных смесей с двумя тройными азеотропами [13]: перфторбензолбензол-метилпропионат [14] и перфторбензолбензол-третичный амиловый спирт [15]. Разделение смесей такого вида возможно только специальными методами и, в частности, экстрактивной ректификацией [16]. Открытие би- и триазеотропии резко повышает роль качественных методов исследования [17].



Рис. 8. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы для моноазеотропных систем.

На рис. 9 представлен ход зависимостей коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы в бинарных биазеотропных (рис. 9 а, б) и триазеотропных (рис. 9 в, г) смесях.



Рис. 9. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы в бинарных (а), (б) биазеотропных; (в), (г) триазеотропных системах.

Как известно, число диаграмм фазового равновесия жидкость-пар для трехкомпонентных смесей равно 26 и порождены они азеотропией (рис. 10). Также различают диаграммы-антиподы с противоположной ориентацией в направлении траекторий открытого равновесного испарения (дистилляционных линий). Последнее обусловлено тем, что знаки характеристических корней во всех особых точках заменены на противоположные (например, устойчивый узел превратится в неустойчивый). При этом различают три диаграммы, не имеющие антиподов – это диаграммы 3.0.0-1, 3.2.0-1 и 3.3.1-3). Тогда общее число диаграмм становится равным 49, при этом на каждом элементе диаграммы реализуется один азеотроп с соответствующим числом компонентов – на стороне один бинарный азеотроп, в треугольнике – один тройной.

Из всего вышеперечисленного многообразия диаграмм в данной работе будут рассмотрены

диаграммы класса 3.0.1, т.е. те, в которых имеется один бинарный азеотроп и структура которых представлена на рис. 10. Следует отметить, что для обозначения диаграмм используется классификация, предложенная в работе [18].



Рис. 10. Структура диаграмм фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных смесей класса 3.0.1.

На рис. 11 показана упрощенная структура как самих диаграмм фазового равновесия, так и их антиподов. Для обозначения типа диаграмм используется классификация, предложенная в работе [1]. В таблице 1 представлено соответствие между обозначениями в различных классификациях структур диаграмм фазового равновесия жидкость-пар для трехкомпонентных смесей выбранных видов. Таблица 1. Соответствие между различными классификациями диаграмм парожидкостного равновесия для<u>тройных смесей</u>

Классификация по	Классификация по
работе [18]	работе [1]
3.0.1-1a	За и 7а
3.0.1-16	3б и 7б
3.0.1-2	4и8



Рис. 11. Структура диаграмм-антиподов парожидкостного равновесия тройных смесей с одним бинарным азеотропом

Несмотря на то, что у диаграмм-антиподов противоположны как направление дистилляционных линий, так и знаки характеристических корней во всех особых точках, количество, тип и компонентность особых точек остаются постоянными в пределах одного типа диаграммы, что отражено на рис. 11 и в данных таблицы 2.

Таблица 2. Типы особых точек диаграмм трехкомпонентных смесей класса 3.1.0

Класс	Тип	Типы особых точек					
	диаграммы	N_1	N_2	N_3	C_1	C_2	C ₃
3.0.1	1	1	1	_	2	_	-
	2	3	_	-	_	1	_

На рис. 12 представлены термодинамически

непротиворечивые диаграммы хода единичных *К*-линий выбранных ранее для исследования тройных смесей с одним бинарным азеотропом. Единичные К-линии являются линиями экстремумов траекторий открытого равновесного испарения. Следами единичных К-линий являются особые точки, расположенные на сторонах (бинарные азеотропы) или в вершинах (сегменты седла C_1) концентрационного симплекса.

Следует отметить, что простая особая точка, расположенная на стороне треугольника (бинарный азеотроп), является точкой пересечения двух единичных К-линий. Через сегмент «седла» С₁, расположенный в вершине треугольника, проходит одна единичная К-линия, соответствующая компоненту, которому принадле-

жит вершина. Узлу, расположенному в вершине, соответствует точечное единичное многообразие. Эти и другие правила хода единичных К-линий выполняются как для моно-, так и для би- и триазеотропных систем [19].

По сравнению с диаграммами открытого равновесного испарения число диаграмм единичных К-линий больше и составляет 34 [20], а с учетом диаграмм-антиподов – 65. Это связано с тем, что одной и той же диаграмме открытого равновесного испарения могут соответствовать несколько диаграмм единичных К-линий.

Диаграммы хода единичных К-линий также разбиты на классы, которые характеризуются последовательным рядом чисел, показывающих, соответственно, число компонентов, число бинарных азеотропов, число тройных азеотропов, после дефиса следует число, характеризующее тип диаграммы, которому соответствует определенное число узлов и седел, буквой обозначен подтип, характеризующий взаимное расположение узлов и седел.



Рис. 12. Диаграммы хода единичных К-линий трехкомпонентных смесей класса 3.0.1.

Небольшое отличие от обозначения диаграмм парожидкостного равновесия заключается в том, что греческими буквами обозначаются диаграммы единичных К-линий, которым соответствует одна и та же диаграмма траекторий открытого равновесного испарения.

На рис. 13 показана ранжировка компонентов по величинам коэффициентов распределения в различных областях концентрационного симплекса, соответствующего трехкомпонентной смеси с одним бинарным азеотропом, диаграмма которой относится к классу 3.1.0 типу 2.



Рис. 13. Области ранжировки коэффициентов распределения в тройной смеси 3.1.0-2

На рис. 14 показан механизм возникновения некоторых односторонних единичных α -линий для трехкомпонентных смесей, диаграммы которых относятся к типу 3.0.1-1а и характерной особенностью которых является существование двух единичных К-линий, исходящих из точки азеотропа и оканчивающихся в вершинах 1 и 2, соответственно (рис. 12а), что приводит к появлению единичной α_{12} -линии, также берущей свое начало из точки азеотропа и оканчивающейся на стороне 13 треугольника Гиббса (рис 14 б, г). Линия $K_{3(12)}^{\infty}$ дважды пересекает линию К₂ (рис. 14 а), что приводит к появлению двух точек пересечения и возникновению односторонней α_{23} =1 линии на ребре 12 концентрационного треугольника (рис. 14б). На рис. 14 в у линии $K_{3(12)}^{\infty}$ имеется по две точки пересечения с линией K_1 и линией K_2 , в результате чего на стороне 12 концентрационного симплекса тройной смеси появляются две односторонние единичные α_{13} - и α_{23} -линии.

Как видно из рис. 14, бинарный азеотроп всегда порождает единичную α-линию, индекс которой составлен из номеров компонентов, образующих этот азеотроп [21].



Рис. 14. Диаграммы хода (а), (б) К-линий, (в), (г) α-линий для тройных смесей типа 3.0.1-1а

При рассмотрении зеотропных смесей единичные α-линии были разделены на два вида: односторонние и двухсторонние. При переходе к рассмотрению азеотропных смесей, следует отметить, что двухсторонняя единичная αлиния может быть как зеотропной, так и азеотропной. В первом случае обе граничные точки α-линии принадлежат зеотропным составляющим концентрационного симплекса, а во втором – одна из граничных точек α-линии, лежащая на стороне концентрационного треугольника, является азеотропом. Таким образом, азеотропные α-линии всегда являются двухсторонними, а зеотропные α-линии могут быть как односторонними, так и двухсторонними.



Рис. 15. Возможные виды диаграмм единичных α-линий для типов 3а и 7а

На всех исследуемых диаграммах трехкомпонентных смесей класса 3.1.0 всегда будет двухсторонняя единичная α -линия, выходящая из точки азеотропа α_{ij}^{A} . Из рис. 15 видно, что на диаграммах-антиподах За и 7а кроме азеотропной проходят только односторонние единичные α -линии.

На диаграммах-антиподах 3б и 7б (рис. 16)

кроме α_{ij}^{A} всегда существует еще одна двухсторонняя зеотропная единичная α -линия, граничные точки которой лежат на тех же сторонах концентрационного симплекса, что и α_{ij}^{A} . На этих диаграммах также может располагаться еще одна единичная α -линия – двухсторонняя или односторонняя.



Рис. 16. Возможные виды диаграмм единичных α-линий для типов 3б и 7б



Рис. 17. Возможные виды диаграмм единичных α-линий для типов 4 и 8.

На диаграммах-антиподах 4 и 8 (рис. 17) кроме α_{ij}^{A} могут существовать любые (односторонние и двухсторонние) зеотропные единичные α -линии с индексами, отличными от линии α_{ij}^{A} .

Таким образом, диаграммы трехкомпонентных смесей типа 3.0.1-1а могут иметь по 8 видов различных расположений единичных αлиний, диаграммы типа 3.0.1-16 – по 5 видов и диаграммы типа 3.0.1-2 – по 20 видов.

На рис. 15-17 изображены только принципиально различные диаграммы хода единичных α-линий и не приведены те, которые можно получить из представленных с помощью изоморфных преобразований, которые не меняют качественную структуру пучков дистилляционных линий. К изоморфным можно отнести преобразования путем вращения, зеркального отображения и др.

Таким образом, характерной особенностью видов диаграмм единичных α -линий трехкомпонентных смесей с одним бинарным азеотропом является их поливариантность. В отличие от диаграмм для зеотропных смесей, где каждому виду соответствует единственная диаграмма с определенным набором и расположением единичных α -линий, для азеотропных смесей одному виду может соответствовать несколько вариантов диаграмм с различным расположением единичных α -линий.

В работе [22] метод направленного поиска параметров математических моделей фазового равновесия, соответствующих различным диаграммам областей К-упорядоченности применен для трехкомпонентных азеотропных смесей, в результате чего определены основные структурные элементы таких диаграмм и определены типы поведения зависимостей коэффициентов относительной летучести от концентрации компонентов на той или иной стороне концентрационного симплекса. Также указано, что наличие поливариантности видов, о которой говорилось выше, может быть использовано при моделировании таких диаграмм, в частности тех, на которых односторонняя единичная α-линия находится на той же стороне концентрационного симплекса, что и бинарный азеотроп. Например, для типов За и 7а это диаграммы видов 3, 4, 7 и 8 (рис. 15), для типов 3б и 76 – видов 4 и 5 и, наконец, для типов 4 и 8 - видов 13, 14, 16, 17, 19, 20. Также даны некоторые рекомендации по выбору наиболее удобного варианта для моделирования той или иной смеси.

Виды и количество диаграмм единичных линий для трехкомпонентных смесей, содержащих бинарные и тройные азеотропы, а также статистический анализ полученного множества диаграмм по типам, количеству и виду азеотропов, типам особых точек проведен в работе [23].

По данным работы [23] было выявлено, что для диаграмм-антиподов типов За и 7а существует пять различных видов диаграмм единичных α -линий (рис. 18), причем практически все диаграммы имеют вид 1. Также было найдено для диаграммы типа За два вида диаграмм с двумя единичными α -линиями, имеющими одинаковый индекс (виды 1а и 1b) и один вид с тремя единичными α -линиями с одинаковым индексом (вид 1с).



Рис. 18. Виды диаграмм единичных α-линий трехкомпонентных смесей типов 3а и 7а.



Рис. 19. Виды диаграмм единичных α-линий трехкомпонентных смесей типов 36 и 76.

Для диаграмм-антиподов типов 36 и 76 было выявлено существование трех видов диаграмм единичных α-линий (рис. 19), причем одного с двумя единичными α-линиями, имеющими одинаковый индекс (вид 1аа) [23].

Девятнадцать видов диаграмм единичных α-линий было найдено, согласно работе [23], для диаграмм-антиподов типов 4 и 8 (рис. 20), в том числе четырех с двумя единичными αлиниями, имеющими одинаковый индекс (виды 1a, 1x, 3a, 5a).

При сравнении рис. 15 и 18 видно, что из 8 возможных видов свое подтверждение с помощью эксперимента или расчетов получили 2 вида диаграмм единичных α-линий для трехкомпонентных смесей типа 3.1.0-1а. Сравнивая рис. 16 и 19 можно заметить, что подтверждение нашли два из пяти возможных вида диаграмм единичных α-линий для трехкомпонентных смесей типа 3.1.0-16. Из сравнительного анализа рис. 17 и 20 следует, что натурным экспериментом или с помощью моделирования фазового равновесия жидкостьпар с использованием уравнений локальных составов из 20 возможных видов на данный момент найдены и подтверждены 15 видов диаграмм единичных α-линий для трехкомпонентных смесей типа 3.1.0-2.



Рис. 20. Виды диаграмм единичных α-линий для трехкомпонентных смесей типов 4 и 8.

В работе [23] отмечается тот факт, что практически для каждого типа диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных смесей наиболее часто встречается тот вид диаграммы единичных α -линий, который является наиболее простым по своей структуре. Например, для диаграмм За и 7а это вид 1, для диаграмм 4 и 8 это виды 1 и 3.

Следует отметить также работу [24], в которой также рассмотрены механизмы образования, виды, свойства диаграмм единичных алиний для трехкомпонентных азеотропных смесей различных классов и типов.

Таким образом, диаграммы единичных αлиний, вид которых как и структура диаграмм фазового равновесия жидкость-пар, определяется векторным полем нод жидкость-пар, можно отнести (наряду с данными о свойствах чистых компонентов, параметрах бинарного взаимодействия в различных уравнениях для математического моделирования парожидкостного равновесия, данными об азеотропии) к необходимой первичной информации о подвергаемой ректификационному разделению смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-08-00785-а).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

K – коэффициент равновесного распределения компонента между паром и жидкостью; N – особая точка типа «узел»; C – особая точка типа «седло»; P^0 – давление насыщенного пара компонента при температуре кипения раствора; T – температура кипения компонента; n – число компонентов; x – концентрация компонента в

жидкости; *у* – концентрация компонента в паре; α – относительная летучесть компонентов; ${}^{A}\alpha_{ij}$ – азеотропная единичная α -линия; $\bar{}^{\alpha}\alpha_{ij}$ – двухсторонняя единичная α -линия

СПИСОК ИНДЕКСОВ

1, 2, 3, *i*, *j*, *n* – номер компонента;

ЛИТЕРАТУРА:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – М.: Химия, 1975. 240 с.

2. Бушина Д.И. Особенности диаграмм фазового равновесия жидкость-пар и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических веществ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2008. 24 с.

3. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А., Усольцева О.О. О проявлении идеальности в неидеальных тройных смесях // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 4. С. 429–435.

4. Серафимов Л.А. Закономерности равновесия жидкость-пар в многокомпонентных двухфазных системах различной природы // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1–12.

5. Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т. А. Основные свойства единичных αмногообразий и их расположение в концентрационных пространствах / Сб. научных трудов Ивановского энергетического ин-та. – Иваново–Владимир, 1972. Вып. 14. С. 166–179.

6. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. Классификация областей К-упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной зеотропной системы // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1944–1947.

7. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И. Б. Взаимные переходы диаграмм областей Купорядоченности тройной зеотропной системы // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2763–2767.

8. Орлова Е.В., Жванецкий И.Б., Решетов С.А. Математическое моделирование диаграмм областей Купорядоченности трехкомпонентных неидеальных зеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 3. С. 313–317.

9. Решетов С.А., Кравченко С.В. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных зеотропных смесей различных видов // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 476–478.

10. Комарова Л.Ф., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н. Классификация диаграмм трехкомпонентных смесей, включающих биазеотропные составляющие // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 6. С. 1391–1393.

11. Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота-бутилпропионат // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 832-835.

12. Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота-бутилбутират // Журн. общ. химии. 1993. Т. 83. № 1. С. 171–176.

13. Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм равновесия пар-жидкость в тройных системах с двумя тройными азеотропами // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 426–434.

14. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. Диаграммы парожидкостного равновесия в системе бензол-перфторбензолметилпропионат с двумя тройными азеотропами // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1324–1330.

15. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. Диаграммы парожидкостного равновесия в системе бензолперфторбензол-третичный амиловый спирт с двумя тройными азеотропами // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 369–373.

16. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Челюскина Т.В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.

17. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Тимофеев В.С. Качественные исследования технологических процессов и производств как этап их интенсификации на основе математического моделирования с помощью ЭВМ // Интенсификация технолог. процессов: материалы, технологии, оборудование. 2009. № 6. С. 9–19.

18. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.

19. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Основные закономерности векторных полей нод двухфазных трехкомпонентных смесей. Простые особые точки // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 1. С. 34–43.

20. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarium Hungaricae. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.

21. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. Классификация диаграмм областей К-упорядо-ченности тройных систем с одним бинарным азеотропом // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 250–254.

22. Орлова Е.В., Решетов С.А., Жванецкий И.Б. Математическое моделирование диаграмм областей Купорядоченности трехкомпонентных азеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 6. С. 613–617.

23. Решетов С.А., Кравченко С.В. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных смесей с бинарными и тройными азеотропами // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 3. С. 294–307.

24. Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. № 10. P. 1903–1953.

УДК 546.57+66.087.7

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ СЕРЕБРА ЗАДАННОЙ КРУПНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

С.С. Журавлева, аспирант, Е.И. Павлова*, начальник отделения опытноисследовательского цеха, В.Д. Ильяшевич*, начальник участка опытно-

исследовательского цеха, Т.М. Буслаева, профессор

Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А.Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*OAO «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» e-mail: guravljeva@yandex.ru

ассмотрено влияние параметров процесса электролиза (концентрации серебра в электролите, плотности тока, добавок ПАВ, реверсивного тока) на гранулометрический состав и структуру порошков серебра. Выявлены оптимальные условия процесса.

Influence of electrolysis parameters (concentration of silver in the electrolyte, current density, additives of surface active agents, a reversive current) on the granulometric composition and structure of silver powders is considered. Optimum conditions of the process are revealed.

Ключевые слова: серебро, электролитическое осаждение, порошок, катодный осадок, гранулометрический состав

Key words: silver, electrolytic sedimentation, powders, a cathodic deposit, granulometric composition

В электротехнической промышленности для производства изделий методами порошковой металлургии, в частности, контактов электропусковой аппаратуры и припоев, широко используют серебряные порошки с заданными физико-химическими свойствами [1].

Одним из основных свойств порошков является размер частиц, который, в свою очередь, определяет удельную поверхность материала, пирофорность, а также способность порошков к спеканию. Гранулометрический состав и форма частиц серебряных порошков, получаемых электролитическим способом, напрямую зависят от условий проведения электролиза. Оптимальными для использования в производстве контактов являются порошки серебра двух видов: с размером частиц, в соответствии с требованиями [2], менее 56 и менее 160 мкм.

Важным аспектом при электролитическом осаждении металла из растворов является выбор состава электролита. Например, для получения серебряных покрытий в промышленности, помимо иодидных и тиосульфатных, широко используют цианистые электролиты [3], обеспечивающие мелкокристаллическую структуру катодных осадков. Однако пониженный выход по току, вследствие побочного процесса выделения водорода, высокая токсичность и стоимость таких электролитов вызвали необходимость их замены на менее ядовитые реагенты. Преимущество нитратных растворов здесь неоспоримо, кроме того, их широко используют в аффинажном производстве серебра [4, 5]. Данный факт стал для нас основным аргументом в пользу выбора нитратных электролитов.

Цель данной работы – оптимизация процесса получения порошков серебра заданной крупности путем определения влияния параметров электролитического процесса, в частности, концентрации серебра в электролите, катодной плотности тока, реверсивного тока и добавок поверхностно-активных веществ, на гранулометрический состав катодных осадков.

Экспериментальная часть

Электролит готовили химическим растворением порошка аффинированного серебра (массовая доля примесей менее 0.005%) в 6 М HNO₃. Концентрацию серебра в электролите изменяли в интервале 5 – 100 г/л, концентрацию свободной азотной кислоты для обеспечения необходимой электропроводности раствора поддерживали постоянной на уровне 10 – 20 г/л [6]. Значение катодной плотности тока в процессе электролиза варьировали в диапазоне 0.03 - 3.00 А/см². Температура электролита оставалась практически постоянной и равной 35 ± 5 °С. Заметим, что при нагревании электролита выше 40°С начинается обратное растворение мелкой фракции серебряного порошка. Установлено также, что повышение температуры процесса в ряде случаев отрицательно сказывается на эффективности действия добавок поверхностно – активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ использовали синтетические полиэлектролиты неионогенного характера на основе частично гидролизованного полиакриламида с высокой молекулярной массой и молярной долей карбоксильных групп менее 3% [7].

Эксперименты проводили на лабораторной электролизной установке, состоящей из кварцевой ячейки, снабженной холодильником, механической мешалкой и пультом управления ИИП «Пульсар» с ручным регулированием реверсивного тока. Анодом служили серебряные пластины, которые помещали в мешки из фильтровальной ткани с целью предотвращения
смешивания получаемого порошка и анодных шламов, катодом – титановые стержни; для регулирования рабочей поверхности катода использовали футеровку из фторопласта. Полученные катодные осадки промывали в воде, высушивали при температуре 100 °С и анализировали на содержание фракций (–56) и (–160) мкм.

Фотографии полученных порошков серебра выполняли на оптическом микроскопе отраженного света Axiovert 40 МАТ (Германия), для обработки изображений использовали программное обеспечение AxioVision, гранулометрический состав устанавливали на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac S 3500 (США).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена кривая, характеризующая зависимость крупности частиц получаемых порошков от концентрации серебра в электролите. Замечено, что мелкокристаллические, рыхлые катодные осадки с максимальным содержанием фракции (-56) мкм и (-160) мкм образуются при использовании растворов с концентрацией ионов выделяемого на катоде металла 50 – 60 г/л. Повышение концентрации ионов серебра в электролите выше оптимального значения приводит к быстрому росту активных центров, в результате чего происходит формирование плотного катодного осадка. При проведении электролиза с содержанием серебра в электролите менее 50 г/л снижается

электропроводность раствора, резко возрастает напряжение на ванне и создается значительное перенапряжение на катоде: образуются мелкие порошки, крепко сросшиеся в волокна, по структуре напоминающие вату. Такие осадки с трудом отделяются от электрода и при механическом измельчении превращаются в чешуйки.



Рис. 1 Зависимость выхода фракций порошка серебра от концентрации серебра в электролите при катодной плотности тока 2.00 А/см²: 1 – (-56) мкм, 2 – (-160) мкм.

Выявлена зависимость крупности получаемых порошков от плотности тока. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Мася	Плотность тока,		Содержание в порошке фракции, %		
JN≌ 011.	A/cm^2 Выход по току, % —	(-56)мкм	(-160)мкм		
1	0.03	98.0	0.14	1.15	
2	0.29	95.2	0.27	3.9	
3	0.43	96.1	5.3	11.8	
4	0.86	90.5	10.6	32.5	
5	1.34	90.1	12.4	30.2	
6	1.73	89.8	15.1	35.9	
7	2.04	89.1	20.4	51.5	
8	2.25	89.3	26.8	47.5	
9	2.39	90.0	22.0	49.5	
10	2.53	89.0	24.8	47.7	
11	2.74	84.5	15.2	32.6	
12	3.00	79.1	12.1	38.9	

Таблица 1. Влияние катодной плотности тока на размер частиц порошков серебра, полученных электролизом из растворов с содержанием Ag 50 г/л.

Весь рассматриваемый диапазон значений плотности тока мы условно разделили на четыре части, А/см²: низкие – 0.03 – 0.43, переходные – 0.86 – 1.73, оптимальные – 2.04 – 2.53 и высокие 2.74 – 3.00. Установлено, что при проведении процесса электролиза с низкими плотностями тока порошки представляют собой крупно-кристаллические катодные осадки с плотными частицами игольчатой формы, плохо отделяя-емые от поверхности электрода (рис. 2а). Увеличение плотности тока до значений переход-

ного периода приводит к образованию, наряду с «иголками», мелкокристаллических частиц, сросшихся в конгломераты (рис. 2б). Наиболее равномерные по форме частиц порошки образуются в оптимальной области значений плотности тока, составляющей 2.00 – 2.50 А/см² (рис. 2в). По крупности такие осадки представляют собой достаточно неравномерный материал с содержанием фракции (–56) мкм на уровне 10 – 25%, а фракции (–160) мкм – 48 – 50%. Проведение электролиза при высоких

значениях катодной плотности тока, согласно экспериментальным данным, приводит к «слипанию» мелких конгломератов с образованием



волокнистой структуры (рис. 2г), напряжение на ванне при этом существенно возрастает, а катодный выход по току снижается.





Рис. 2. Фотографии порошков серебра, полученных электролизом при различных плотностях тока, А/см²: а – (0.03 – 0.43); б – (0.86 – 1.73), в – (2.04 – 2.53), г – (2.74-3.00).

На следующем этапе работы предстояло оценить эффективность использования реверсивного тока для получения серебряных порошков заданной крупности. Выявлено, что в процессе электролиза на катоде с течением времени происходит образование дендритных осадков с развитой поверхностью, приводящее к снижению катодной плотности тока. Осадки получаются более крупные и плохо отделяются от поверхности катода. Для предотвращения этого явления проводили периодическую смену полярности электродов с применением реверсивного тока. В этом случае в катодный период при подаче прямого тока происходит образование зародышей и рост частиц порошка, а в анодный период, во время подачи обратного тока, порошок отделяется от электрода, обновляя его поверхность. Серебряные порошки содержат больше мелкокристаллической фракции. В табл. 2 суммированы результаты проведенных опытов, из которых видно, что при соотношении времени протекания прямого тока к обратному, равному 3 ÷ 6, содержание в порошках фракции (-56) мкм увеличивается до 40%, а фракции (-160) мкм - до 90% и более. Следует отметить, что полученные порошки не требуют дополнительного измельчения, хотя применение реверсивного тока снижает выход по току до 65 - 70%.

Результаты исследований по влиянию поверхностно-активных веществ на крупность частиц порошка свидетельствуют о том, что при введении в электролит ПАВ серебряные порошки получаются более равномерными и мелкими. Известно [8], что серебро обладает высоким током обмена, и большая часть его катионов, восстановленных на катоде до металла, участвует в росте кристаллов, и лишь небольшая – в образовании зародышей. Именно поэтому при проведении электролиза серебра из растворов его нитрата получаются крупнокристаллические осадки. ПАВ препятствуют росту кристаллов на катоде и способствуют интенсификации процесса зародышеобразования [8]. На основании проведенных экспериментов определены тип и расходы ПАВ. Установлено, что гранулометрический состав получаемых серебряных порошков зависит от количества вводимого в электролит ПАВ. В табл. 3 приведены результаты опытов по получению серебряных порошков электролизом при прямом и реверсивном токе в присутствии ПАВ. Они свидетельствуют о том, что при расходе ПАВ из расчета 30 - 100 мг на 1 кг полученного серебра порошки преимущественно содержат частицы крупностью (-160) мкм. Снижение расхода ПАВ (<30 мг/1 кг порошка) сопровождается укрупнением катодных осадков. По мере увеличения расхода ПАВ до 100 - 200 мг на 1 кг порошка серебра катодный осадок состоит из равномерных, мелких частиц крупностью (-56) мкм. Дальнейшее увеличение добавок ПАВ не оказывает значительного влияния на гранулометрический состав порошков.

Таблица 2. Влияние продолжительности реверсивной подачи тока на выход порошка заданно	й
крупности (плотность тока 2.00 А/см ² , концентрация Ад в электролите 50 г/л).

№ оп.	Время под	цачи тока, с	Выход по	Содержание в порошке фракции, %		
	Прямой	Обратный	ТОКУ, %	(-56) мкм	(-160) мкм	
1	180	5	91	23.3	69.2	
2	60	5	83	27.8	73.1	
3	60	10	72	40.4	87.8	
4	60	20	65	41.1	93.5	
5	60	30	47	40.9	94.0	

Таблица 3. Влияние типа тока и добавок ПАВ на выход серебряного порошка заданной крупности (плотность тока 2.00 А/см², концентрация Ад в электролите 50 г/л).

	Условия электр	олиза	Выхол по	Выход фракций, %		
№ оп	Тип тока	Расход ПАВ, мг/1кг порошка	току, %	(-56мкм)	(-160мкм)	
1	реверсивный/постоянный	0	61.9	43.9	91.9	
2	_"_	70	62.5	55.3	97.4	
3	_"_	150	63.1	90.6	98.9	
4	постоянный	70	98.7	27.1	46.8	
5	постоянный	150	99.1	32.1	59.8	

О благотворном влиянии используемого типа тока и применения добавок ПАВ свидетельствует гранулометрический состав полученных катодных осадков. Если порошок серебра, выделенный в ходе электролиза при постоянном токе и в отсутствие добавок, отличается неравномерностью частиц по размерам (рис. 3а), которые изменяются в интервале от 8 до 200 мкм, то за счет применения реверсивного тока доля мелкой фракции в порошке возрастает (рис. 3б), хотя диапазон изменения размера частиц все еще достаточно широк, т.е. сохраняется некоторая неравномерность гранулометрического состава. При введении в электролит ПАВ и проведении процесса при реверсивном токе на катоде получается мелкокристаллический осадок с размером частиц от 22 до 80 мкм. (рис. 3в).



Рис. 3 – Распределение частиц серебряных порошков по размерам в зависимости от условий электролиза: а) постоянный ток; б) реверсивный ток; в) реверсивный ток, добавки ПАВ.

Методом многофакторного планирования эксперимента [9] нами математически описано влияние совокупности всех перечисленных факторов на выход фракций порошков заданной крупности. Составлена пятифакторная матрица планирования эксперимента на пяти уровнях (табл. 4). Структура матрицы такова, что при проведении всех экспериментов по плану $n = p^2$, где n – число экспериментов, p – число уровней, количество экспериментов составило 25. Уровень любого фактора встречается один раз с каждым уровнем всех остальных факторов.

Таблица 4. Влияние различных параметров (факторов) на выход фракции порошков заданной крупности. План пятифакторного эксперимента на пяти уровнях.

	Уровни						
Φακτορ	1	2	3	4	5		
$X_1 - C_{Ag}$ в электролите, г/л	5	30	55	70	100		
$X_2 - \Pi$ лотность тока, A/cm^2	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0		
Х ₃ − Температура, °С	20	30	40	60	80		
Х ₄ – Реверс, сек. (при 60 сек постоянного тока)	0	10	20	30	60		
Х ₅ – Добавки ПАВ, мг/1 г порошка	0	50	100	200	300		

По результатам экспериментов найдены зависимости выхода различных фракций порошка (функция) от отдельных изучаемых факторов (концентрация серебра в электролите, плотность тока, температура, добавка ПАВ, смена полярности электродов). Выполнена выборка на точечные графики. Построение графиков частных зависимостей позволило выявить характер закономерностей и подобрать аналитическую форму каждой из частных функций (аппроксимацию). После установления аналитических форм частных зависимостей найдены расчетные значения частных функций.

Частные зависимости анализировали на значимость с помощью коэффициента нелинейной множественной корреляции по формуле:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1)\sum(y_{3} - y_{m})^{2}}{(n-k-1)\sum(y_{3} - y_{cp})}},$$
 (1)

где n – число описываемых точек, k – число действующих факторов (для частных зависимостей равно единице), y_3 – экспериментальное значение результата, y_m – теоретическое (расчетное значение результата), $y_{\rm cp}$ – среднее экспериментальное значение. Для технологических экспериментов величина коэффициента корреляции определяет значимость функции. Функция значима, если выполняется условие:

$$t_{R} = \frac{R\sqrt{n-k-1}}{1-R^{2}} > 2.$$
 (2)

После выявления значимости частных функций на основании полученных результатов вывели обобщенное уравнение по формуле:

$$y = \frac{\prod_{i=1}^{k} y_i}{y_{cp}^{k-1}},$$
(3)

где *у* – обобщенная многофакторная функция, *y*_i

– частные функции, *k* – число факторов,

у_{ср} – среднее экспериментальное значение.

Обобщенное уравнение с учетом значимости каждого из факторов в нашем случае выглядит следующим образом:

$$y = 0.0176 \times (8.1387 \times X_2 + 42.176) \times$$

 $\times (-0.0064 \times X_5^2 + 0.5828 \times X_5 + 49.256).$

Анализ полученных результатов показал, что наиболее значимыми факторами в данном случае являются плотность тока и периодическая смена полярности электродов. Так, при проведении электролиза при плотности тока 2.00 A/cm² и равном соотношении времени подачи постоянного и реверсивного тока 63% частиц серебряного порошка соответствуют размеру (–56) мкм. Температура процесса, концентрация серебра и поверхностно-активных веществ в электролите оказывают меньшее влияние на гранулометрический состав порошков, но, тем не менее, как показывает практика, пренебрегать их воздействием на качество и структуру осадка не рекомендуется.

Заключение

На основании проведенных исследований определены условия формирования порошков серебра заданной крупности. Установлено, что проведение электролиза из нитратных растворов с концентрацией серебра 50 – 70 г/л и добавками ПАВ в количестве 50 – 100 мг/1 кг катодного осадка при плотности тока 2.00 – 2.50 А/см² в сочетании с реверсивной подачей тока позволяет получать серебряные порошки крупностью (–56) мкм и (–160) мкм с высоким выходом в готовый продукт. Следует отметить, что по содержанию примесей, нерастворимых элементов и влажности порошок полностью соответствует требованиям технических условий «Порошок серебряный» ТУ 43-1-702-87.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Иванов В.В. Применение серебра (обзор) // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2009. Т. 3. № 2. С. 250–277.

2. Бабич Б.Н., Вершинина Е.В., Глебов В.А., Калихман В.Л., Левинский Ю.В. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. 520 с.

3. Гальванические и химические покрытия драгоценными и редкими металлами: материалы семинара / Под ред. К.М. Горбуновой. – М.: Знание. 1978. 179 с.

4. Петков Л.Н., Йорданов Н.С. Получение чистого серебра из отработанных изделий электроники путем электрорафинирования // Цветные металлы. 2008. № 6. С. 50–53.

5. Мамонов С.Н., Иванова Л.В. История, становление и развитие технологий производства серебра и золота // Цветные металлы. 2003. № 6. С. 21–23.

6. Чугаев Л. В., Масленицкий И.Н., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: учебник для вузов / Под общ. ред. Л.В. Чугаева. – М.: Металлургия, 1987. 217 с.

7. Павлова Е.И., Ильяшевич В.Д., Шульгин Д.Р., Мамонов С.Н. Способ получения серебряных порошков ПСр1 и ПСр2: пат. 2393943 Рос. Федерация. № 2008138117/02; заявл. 24.09.2008; опубл. 10.07.2010, 4 с.

8. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии: учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1963. 616 с.

9. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1981. 116 с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ СТУПЕНЧАТОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ КОМПЛЕКСНЫХ АЛЮМОГИДРИДОВ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ

А. А. Михайлин, аспирант, Н. М. Клименко, ведущий научный сотрудник,

***О. П. Чаркин,** главный научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я. К. Сыркина, МИТХТ им. М.В. Ломоносова *Институт проблем химической физики РАН e-mail: nmklimenko@mitht.ru, charkin@icp.ac.ru

рамках метода функционала плотности (B3LYP) и метода связанных кластеров (CCSD(T)) с базисом 6-311++G** выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей для элементарных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от комплексных молекул аланатов легких металлов (Li, Na, K, Mg, Ca и Zn).

Theoretical calculations of the potential energy surfaces along the minimum energy pathway have been performed for elementary step-wise dehydration reactions of molecules and ions of light-metal hydroaluminates (Li, Na, K, Mg, Ca and Zn) by using the density functional (B3LYP) and coupled cluster (CCSD(T)) methods with the $6-311++G^{**}$ basis set.

Ключевые слова: B3LYP, CCSD(T), поверхность потенциальной энергии, алюмогидриды, дегидрирование, водородное топливо, водородная энергетика.

Key words: B3LYP, CCSD(T), potential energy surfaces, hydroaluminates, dehydration, hydrogen fuel, hydrogen energetics.

В последние годы алюмогидриды легких металлов вновь стали предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований в связи с возможным их использованием для решения проблем водородной энергетики [1-12]. Подавляющая часть работ посвящена изучению этих соединений и материалов на их основе в конденсированном состоянии. Трудности в поисках оптимальных методов дегидрирования (и обратного гидрирования) в значительной степени связаны со сложностью и недостаточным пониманием механизмов элементарных процессов. Пониманию этих процессов могли бы способствовать экспериментальные исследования механизмов модельных реакций отрыва и присоединения молекул Н2 к изолированным кластерам в газовой фазе или в инертных матрицах, где отсутствуют многие усложняющие факторы, связанные с конденсированным состоянием. Однако экспериментальные исследования молекул алюмогидридов в свободном состоянии сталкиваются с серьезными техническими и принципиальными трудностями (высокая реакционная способность, низкая стабильность, структурная нежесткость к различным внутримолекулярным перегруппировкам, необходимость исполь-

зования динамических подходов для интер-
претации результатов и т.д.). Поэтому имею-
щаяся экспериментальная информация о струк-
туре, энергетических, спектроскопических и др.
свойствах изолированных молекул и ионов
остается скудной (например, в 2005 г. были
измерены и интерпретированы колебательные
спектры матрично-изолированных олигомеров
алана (AlH₃)_{*n*} где
$$n=2 - 4$$
, обнаружены отри-
цательный ион AlD₂⁻ и комплексы молеку-
лярного водорода с ионом алюминия Al⁺(H₂)_{*n*} и
с аланом AlH₃(H₂) [6]). В подобных ситуациях
могут быть полезны прецизионные квантово-
химические расчеты поверхностей потенциа-
льной энергии (**IIIIЭ**) и теоретические исследо-
вания механизмов взаимодействия молекуляр-
ного водорода с соединениями, которые счи-
таются перспективными в качестве источников
и накопителей активного водорода.

В настоящей работе выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей и оценены активационные барьеры следующих типов элементарных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от комплексных молекул аланатов легких металлов

$$(L = Li, Na, K, Mg^{+}, Ca^{+} u Zn^{+})$$
 (1)

$$HLAlH_4 \rightarrow HLAlH_2 + H_2 \rightarrow HLAl + 2H_2 (L = Mg, Ca \lor Zn)$$

$$L(AlH_4)_2 \rightarrow L(AlH_2)(AlH_4) + H_2 \rightarrow L(AlH_2)_2 + 2H_2 \rightarrow LAl(AlH_2) + 3H_2 \rightarrow LAl_2 + 4H_2$$

$$(L = Mg \lor Cg)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(L = Mg u Ca)$$

Как известно, процессы, протекающие в «реальных» условиях (в конденсированных средах, при повышенных давлениях и температурах) значительно более сложны (в частности, разложение NaAlH₄ в твердом состоянии идет через промежуточную стадию образования

 $LAlH_4 \rightarrow LAlH_2 + H_2 \rightarrow LAl + 2H_2$

Na₃AlH₆). Наши расчеты носят модельный характер, и мы рассматриваем их как первую стадию, необходимую для дальнейших исследований этих же реакций в конденсированных состояниях, с использованием методов, учитывающих влияние окружающей среды, а также методов теории твердого тела. Сопоставление результатов наших расчетов с экспериментальными данными правомерно лишь в тех случаях, когда эксперименты выполнены на молекулярном уровне, т.е. либо в газовой фазе, либо в инертных матрицах в условиях пониженных или низких температур.

Цель настоящей работы – поиск переходных состояний (ниже **ПС**) и оценка активационных барьеров постадийных реакций дегидрирования (1-3), а также нахождение зависимостей активационного барьера от природы центрального катиона металла L, внешнего заряда аланатного комплекса и числа аланатных групп в нем.

Методика расчетов

Равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний алюмогидридов рассчитывали в рамках метода функционала плотности (B3LYP) [13, 14] с базисом 6-31G*, а энергетические характеристики уточняли в приближении связанных кластеров [15] CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G*, с учетом энергий нулевых колебаний на уровне B3LYP/6-31G*. Для каждой молекулы (иона) оптимизировали совокупность нескольких низколежащих структур (локальных минимумов и переходных состояний). В данной работе внимание сконцентрировано на энергетически наиболее выгодных

изомерах (их структуры изображены на рис. 1). Переходные состояния определяли с помощью процедуры *opt* = *ts, calcfc, noeigentest*. При выборе стартовой геометрии и ориентации реагентов мы использовали «оптимальные» ориентации и пути сближения, для которых, в рамках молекулярной модели валентных состояний [16, 17] можно ожидать наиболее низких барьеров. После локализации всех переходных состояний выполняли расчеты профилей **ППЭ** вдоль внутренней координаты реакции (процедура **IRC**) на уровне B3LYP/6-31G*. Все расчеты осуществляли с помощью программы GAUSSIAN-03 [18].

На рис. 1 даны основные (наиболее выгодные энергетически) структуры исходных тетрагидроаланатов. Бидентатные структуры серий LAlH₄, L⁺AlH₄, а также Ca(AlH₄)₂ энергетически выше на 0.3 - 1.5 ккал/моль. Для других серий наличие одновременно двух изомеров, являющихся локальными минимумами, не найдено. На рис. 2 приведена молекулярная диаграмма реакции (3) последовательного отрыва первой, второй и т. д. молекул H₂ от комплекса Mg(AlH₄)₂, там же представлены структурные параметры **ПС 2**, **4**, **6**, **12**. Величины барьеров реакций 1, 2 и реакции 3 приведены в табл. 1 и 2, соответственно.



Рис. 1. Структуры аланатов – реагентов для реакций 1-3, соответствующие основному электронному состоянию. **Результаты и их обсуждение** ных продуктов H₂ + Al(H)₂MgAlH₄ (**3**). В пос-

Поскольку аланаты с тридентатной координацией аланатной группы переходят в бидентатные на первой стадии реакций (1-3) без отдельной тридентатно-бидентатной перегруппировки, мы ограничимся здесь рассмотрением характерной энергетической диаграммы для реакции (3). В ней происходит последовательный отрыв четырех молекул H₂ от аланата магния Mg(AlH₄)₂ с его основной бидентатной структурой 1 симметрии D_{2d} , в которой атом Mg имеет искаженно-тетраэдрическую конфигурацию и обе аланатные группы координированы к нему бидентатно (посредством двух водородных мостиков каждая, рис. 2). Диаграммы реакций (1-3) аналогичны и различаются числом стадий дегидрирования и тридентатной координацией аланатных групп в случае NaAlH₄, KAlH₄ HMgAlH₄, HCaAlH₄ и Ca(AlH₄)₂.

Ступенчатая дегидрогенизация молекулы Mg(AlH₄)₂

На первой стадии (1) – (3) от одной группы AlH_4 молекулы $Mg(AlH_4)_2$ отрываются оба концевых атома водорода ($H_t + H_t$) с образованием первич-

ных продуктов $H_2 + Al(H)_2MgAlH_4$ (3). В последнем комплексе «активный» (из диссоциировавшей AlH₄-группы) атом Al переходит из четырехкоординационного состояния в двухкоординационное и остается связанным с атомом Мд двумя водородными мостиками. Рассчитанная энергия $E_1(H_2)$ отрыва первой молекулы водорода составляет около 28 ккал/моль. Потенциальный барьер $h_1(H_2)$ на пути $1 \rightarrow 3$, которому отвечает первое переходное состояние со структурой 2 и который отсчитан от основной структуры 1. оценивается около 44 ккал/моль. При переходе от 1 к 2 один из концевых атомов H_t приближается ко второму с образованием переходного состояния, в котором расстояние R(HH) = 1.189 Å, а концевые атомы H_t удалены от активного атома Al на расстояния R(A|H) =1.635 Å и 1.905 Å, соответственно, и смещены в сторону атома Mg, оставаясь при этом в вертикальной плоскости С_s системы, так что расстояние R(MgH) между Mg и ближайшим к нему атомом Н молекулы H₂ составляет 2.037 Å. В переходном состоянии 2 (рис. 2) линия H-Н практически параллельна линии Mg-Al, мостиковые атомы водорода Н_b выходят из

горизонтальной плоскости C_s исходной структуры 1 и смещаются в сторону, противоположную образующейся молекуле H_2 , а угол Al-Mg-Al уменьшается до 162° . Векторы, отвечающие мнимой частоте A = 1208i (на рис. 2 они изображены стрелками), соответствуют растяже-

нию или сжатию образующейся молекулы H_2 , что (согласно *irc*-расчетам) приводит к обратному возвращению в исходную структуру **1** или образованию продуктов $H_2 + Al(H)_2MgAlH_4$ (**3**), соответственно.



Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции дегидрирования Mg(AlH₄)₂ (в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*).

На второй стадии (3) - (5) такая же процедура повторяется со второй AlH₄-группой, от которой тоже отрываются ее концевые атомы H_t с образованием вторичных продуктов H₂ + $Al(H)_2Mg(H)_2Al$ (5). В последнем комплексе оба двухкоодинационных атома Al связаны с атомом Мд парой водородных мостиков каждый. Энергия $E_2(H_2)$ отрыва второй молекулы H_2 и барьер $h_2(H_2)$ на пути (3) \rightarrow (5), который отвечает второму переходному состоянию 4 и отсчитан от структуры 3. очень близки (совпадают в пределах расчетной погрешности) к энергии E₁(H₂) и барьеру *h*₁(H₂) отрыва первой молекулы H₂. Структуры первого и второго ПС 2 и 4 очень похожи, причем векторы мнимой частоты А = 1223i у TS(4) тоже соответствуют растяжению или сжатию второй образующейся молекулы H₂ с возвращением системы обратно в (3) или с образованием вторичных продуктов Н₂ + $Al(H)_2Mg(H)_2Al(5)$, соответственно.

Согласно нашим расчетам, каналы с отрывом двух мостиковых (H_b + H_b) или одного концевого и

одного мостикового (H_t + H_b) атомов водорода во всех рассмотренных случаях связаны с большими затратами энергии и преодолением более высоких барьеров (по сравнению с отрывом концевых атомов (Ht + Ht)) и представляются менее вероятными с кинетической точки зрения. Более благоприятный канал отрыва третьей молекулы H₂ от комплекса Al(H)₂Mg(H)₂Al (5), в котором все атомы Н являются мостиковыми, должен включать в себя два этапа: 1) перегруппировку (5) – (6) – (7), в ходе которой два атома Н переходят из мостиковых позиций в терминальные (изомеризация Al(H)₂Mg(H)₂Al \rightarrow Al(H)₂Mg–AlH₂), и 2) отрыв (7) – (8) – (9) обоих терминальных атомов Н_t. Для первого этапа мы смогли локализовать лишь одно переходное состояние (6), отвечающее инверсии при атоме Al, с мнимой частотой A = 995i и с высоким барьером около 45 ккал/моль. В принципе нельзя исключить возможности иных каналов с более низким барьером. Однако наши попытки найти другие ПС, несмотря на исполь-

зование различных стартовых структур, оказались неудачными, и мы ограничиваемся здесь рассмотрением лишь инверсионного канала. Процедуры *irc=forward* и *irc=reverse* со стартовой структурой 6 приводят к изомерам 7 и 5, соответственно.

На втором этапе энергия $E_3(H_2)$ и барьер $h_3(H_2)$ отрыва третьей молекулы H_2 от Al(H)₂Mg–AlH₂ (7) оцениваются в 30 и 33 ккал/моль, соответственно, что на 11 и 12 ккал/моль меньше значения барьеров отрыва первой и второй молекул H_2 . Структурные параметры «активного центра» MgH₂Al у переходного состояния **8** близки к соответствующим значениям параметров у **ПС**

предыдущих стадий с той разницей, что у **8** расстояния R(HH) на 0.01 Å, а R(MgAl) на 0.20 Å длиннее, чем у **2** и **4.** Отметим, что **ПС** (**8**) у комплекса Al_2H_4Mg лежит лишь на 5 ккал/моль выше состояния Al_2H_2Mg (**9**) + H_2 .

Четвертая стадия, с отрывом последней молекулы H_2 и образованием биметаллической молекулы Al_2Mg (13), фактически повторяет третью стадию и тоже включает переход атомов H из мостиковых позиций в терминальные ((9) – (10) – (11)) и отрыв терминальных H_t ((11) – (12) – (13)). Молекула Al_2Mg (13), как и Al_2H_2Mg (9), должна быть мало стабильной к присоединению молекулы H_2 .

Таблица 1. Энергетические барьеры реакций (1-2) дегидрирования аланатов (в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*), ккал/мол.

		<i>h</i> дегидри	рования	<i>h</i> гидри	рования
Тип	L	Первая Н ₂	Вторая H ₂	Первая Н ₂	Вторая Н ₂
_	Li	48.0	34.7	15.9	1.2
LAlH ₄	Na	44.9	31.9	10.9	3.5
	Κ	48.0	32.5	10.3	2.0
_	Mg	23.7	32.7	14.9	29.7
L^+AlH_4	Ca	36.9	28.0	11.9	18.5
	Zn	-	37.7	-	33.6
	Mg	41.9	32.9	14.3	2.7
HLAlH ₄	Ca	48.2	32.1	11.7	1.3
	Zn	42.7	34.9	13.6	1.9

Таблица 2. Энергетические барьеры реакций (3) (в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*), ккал/моль.

Столия	L = N	Лg	L = Ca			
Стадия	Дегидрирование	Гидрирование	Дегидрирование	Гидрирование		
Ι	43.8	16.1	49.5	12.1		
II	45.4	16.5	46.1	12.4		
III	32.5	2.8	-	-		
IV	33.5	1.3	-	-		

Из данных таблиц (1 и 2) видно, что в сериях $L^+AlH_4 - LHAlH_4 - L(AlH_4)_2$ величины энергетических барьеров увеличиваются. В этом же ряду внутри каждой серии величины барьеров отрыва первой молекулы водорода, за исключением CaHAlH₄, увеличиваются в направлении Mg–Ca–Zn. Процесс отрыва концевых атомов водорода с последующим объединением их в молекулу водорода принципиально одинаков во всех рассмотренных сериях и не отличается от аналогичного процесса в анионе AlH₄⁻. Обратные реакции (гидрирование) для всех серий должны протекать намного легче, чем дегидрирование.

Заключение

Таким образом, в случае отрыва пары атомов Н от одной или соседних аланатных групп величины активационных барьеров дегидрирования везде остаются достаточно высокими (24 – 50 ккал/моль). Увеличение числа аланатных групп в координационной сфере, а также изменение центрального катиона металла сравнительно слабо (в пределах 2 – 13 ккал/моль) сказываются на величине барьера активации реакции дегидрирования. Наиболее сильное понижение барьера отмечается при переходе от нейтральных аланов к их изоэлектронным положительным ионам (например, при замене щелочных катионов на двухзарядные щелочно-земельные), но и в этом случае активационные барьеры остаются значительными (28 – 38 ккал/моль).

Во всех реакциях отрыв молекулы H₂ осложняется тем, что в нее уходят одноименно заряженные атомы водорода. Одной из причин высокого барьера активации является отталкивание этих атомов друг от друга. Если ввести в координационную сферу другую гидридную группу, в которой атомы водорода заряжены положительно, то можно полагать, что отталкивание сменится на притяжение, что, возможно, приведет к понижению величины энергетического барьера реакции дегидрирования. Данный эффект недавно был показан в работе [19]. Еще одним способом понижения барьера должно быть допирование аланатов переходными металлами начала 3d периода. Об этом свидетельствуют работы Богдановича и др. [20-24], а также результаты, полученные в теоретической работе [25], в которой установлено, что присоединение молекулы H_2 к кластеру Al@TiAl₁₁, содержащему периферийный атом титана, протекает с малоощутимым барьером, а барьер отрыва H_2 от дигидрида Al@TiAl₁₁ H_2 снижается до ~15 ккал/моль. На основании расчетов сделан вывод, что элементарные реакции гидрирования и дегидрирования у Ті-допированных алюминидных кластеров должны протекать значительно быстрее и в более «мягких» условиях, чем у гомоядерных алюминидов. Вполне возможно, что подобная картина сохранится и для аланатов легких металлов. Дегидрирование гидроаланатов титана будет рассмотрено в нашей следующей работе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Aldridge S., Downs A.J. Hydrides of the main-group metals: New variations on an old theme // Chem Rev. 2001. V. 101. P. 3305–3365.

2. Grochala W., Edwards P. Hydrides of the chemical elements for the storage and production of hydrogen // Chem. Rev. 2004. V. 104. P.1283–1315.

3. Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J.R., Zuttel A., Jensen C.M. Complex hydrides for hydrogen storage // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4111–4132.

4. Brinks H.W., Hauback D.C. Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium alanates LiAlH₄ and Li₃AlH₆ // J. Alloy Compd. 2003. V. 354. P. 143–147.

5. Wang P., Kang X.-D., Cheng H.-M. Exploration of the nature of active Ti species in metallic Ti-doped NaAlH₄ // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20131–20136.

6. Andrews L., Wang X. Infrared spectra of magnesium hydride molecules, complexes, and solid magnesium dihydride // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11511–11520.

7. Goebbert D.J., Hernandez H., Francisco J.S., Wenthold P.G. The binding energy and bonding in dialane // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 11684–11689.

8. Ascuitto E., Crespo A., Estrin D.A. Thermal and solvent effects on the coordination structure of LiAlH₄: a computational study // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. P. 178–184.

9. Vajeeston P., Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvag H. Crystal structure of KAlH₄ from first principle calculations // J. Alloys Compd. 2004. V. 363. P. L7–11.

10. Dompablo M.A.A., Ceder G. First principles investigations of complex hydrides AMH_4 and A_3MH_6 (A = Li, Na, K, M = B, Al, Ga) as hydrogen storage systems // J. Alloys Compd. 2004. V. 364. P. 6–12.

11. Kang J.K.J., Lee Y., Muller R., Goddard W.A. Hydrogen storage in LiALH₄: Predictions of the crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases from quantum mechanics // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 10623–10633.

12. Shen M., Liang C., Schaefer H.F. The tetramer of borane and its heavier valence-isoelectronic analogs: M_4H_{12} with M = B, Al, and Ga // Chem. Phys. 1993. V. 171. P. 325–345.

Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V.
 98. P. 5648–5652.

14. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 785–789.

15. Shavitt I., Bartlett R.J. Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 552 p.

16. Чаркин О.П., Боженко К.В., Болдырев А.И. Перераспределение электронной плотности и безбарьерные пути простейших реакций присоединения // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 3. С. 588–593.

17. Чаркин О.П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. Гл. 4. – М.: Наука, 1980. 278 с.

18. Gaussian 03, Revision C.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel [et al.]. - Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004.

19. Soloveichik G., Jae-Hyuk H., Peter W., Yan Gao Stephens, Andrus M., Rijssenbeek J., Zhao J.-C. Ammine magnesium borohydride complex as a new material for hydrogen storage: Structure and properties of Mg(BH₄)₂·2NH₃ // J. Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290–4298.

20. Bogdanovic B., Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials // J. Alloys Compd. 1997. V. 253. P. 1–9.

21. Bogdanovic B., Brand R.A., Marjanovic A., Schwickardi M. Metal doped sodium aluminum hydrides as potential new hydrogen storage materials // J. Alloys Compd. 2000. V. 302. P. 36–58.

22. Bogdanovic B., Schwickardi M. Ti-doped NaAlH₄ as a hydrogen-storage material – preparation by Ti-catalyzed hydrogenation of aluminum powder in conjunction with sodium hydride // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 221–223.

23. Bogdanovic B., Felderhoff M., Kaskel S., Pommerin A., Schlichte K., Schuth F. Improved hydrogen storage properties of Ti-doped sodium alanate using nanoparticular titanium doping agents // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1012–1015.

24. Bogdanovic B., Felderhoff M., Pommerin A., Schuth F., Spielkamp N. Advanced hydrogen storage materials based on Sc, Ce and Pr doped NaAlH₄ // Adv.Mater. 2006. V. 18. P. 1198–1201.

25. Кочнев В.К., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций гидрирования алюминидных кластеров $X@Al_{12}$ и $X@Al_{12}$ с допантами X = Al, Si, Ge // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1175–1187.

УДК 546.31 '546.33 '546.682 '546.185

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ В СИСТЕМЕ Li₃PO₄-Na₃PO₄-InPO₄ А.М. Потапова, аспирант, Г.В. Зимина, ведущий научный сотрудник,

В.В. Фомичев, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ampotapova@gmail.com, gzimina@mail.ru, valeryfom@rambler.ru

зучены некоторые свойства сложных фосфатов лития и индия, выделенных в ранее исследованной системе Li₃PO₄–Na₃PO₄–InPO₄. Определена ионная проводимость выделенных фаз при 300°C. Колебательные спектры исследуемых соединений были зарегистрированы для ⁶Li → ⁷Li изотопозамещенных образцов, в частотном диапазоне от 1400 до 200 см⁻¹. Изотопные сдвиги частот отмечены для каждого исследуемого сложного фосфата, что позволило выявить собственные колебания подрешетки лития и установить взаимосвязь между структурой сложных фосфатов и величиной ионной проводимости.

Some properties of lithium–indium complex phosphates in the previously investigated Li_3PO_4 – Na_3PO_4 – $InPO_4$ ternary system were studied. Ionic conductivity of isolated phases at 300°C was measured. Vibration spectra of the investigated compounds were registered for ${}^{6}Li \rightarrow {}^{7}Li$ substituted samples from 1400 to 200 cm⁻¹ frequency range. Isotope shifts under ${}^{6}Li \rightarrow {}^{7}Li$ substitution were observed for all the complex phosphates. The obtained results allowed to reveal intrinsic lithium sublattice vibration and to relate complex phosphates structure to ionic conductivity magnitude.

Ключевые слова: сложные фосфаты, ионная проводимость, импедансная спектроскопия, спектры *КР*, *ИК*-спектры.

Key words: complex phosphates, ionic conductivity, impedance spectroscopy, Raman light scattering, infrared (IR) analysis.

Введение

В связи с активным развитием альтернативной энергетики, в частности, химических источников тока, поиск и исследования новых функциональных материалов не теряют своей актуальности [1, 2]. С этой точки зрения интересны соединения со структурой NASICON (NAtrium Super Ionic CONductors) состава M₃^IM₂^{III}(PO₄)₃ (где M^f - Li, Na; M^{III} - In, Sc, Fe, Cr, Yb), xapakтеризующиеся высокой ионной проводимостью, химической и термической устойчивостью [3, 4]. Высокие показатели, полученные для насиконоподобных фаз, базируются, в основном, на кристаллохимических особенностях их строения. Структура соединений представляет собой смешанный жесткий каркас, который образован тетраэдрами [PO₄] и октаэдрами [M^{III}O₆], соединенными между собой вершинами, образуя тем самым систему каналов, по которым перемещаются проводящие катионы M¹ [5, 6].

В настоящей работе представлены результаты изучения некоторых физико-химических свойств сложных фосфатов лития и индия, выявленных при изучении изобарно-изотермического разреза (950°С) тройной системы Li₃PO₄– Na₃PO₄–InPO₄, которая была изучена ранее [7].

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали монофосфаты лития (квалификация «хч», ТУ 6-09-0477, γ – модификация), натрия (получали из кристаллогидрата Na₃PO₄·12H₂O, квалификация

«ч», ГОСТ 9337, высушиванием при 75 \rightarrow 180°С и последующим прокаливанием при 500°С в течение 6 ч [8) и индия. Монофосфат индия получали керамическим методом из In₂O₃ (квалификации «хч», ТУ 6-09-4732) и NH₄H₂PO₄ (квалификация «чда», ГОСТ 3771). Синтез вели в платиновых тиглях при 1000°С, в течение 100 ч. Затем проводили перекристаллизацию в авто-клаве (500°С, давление 200 МПа, 24 ч).

Синтез сложных фосфатов и твердых растворов на их основе осуществляли керамическим методом при смешивании стехиометрических количеств простых фосфатов, которые после гомогенизации с этанолом сушили и отжигали в корундовых тиглях при 950°С в течение 100–200 ч, затем закаливали в жидкий азот.

Для исследования выбраны соединения α-, β - Li₃In₂(PO₄)₃ и Li₃In(PO₄)₂, как возможные перспективные материалы для современных литий-ионных источников тока. На рис 1 изображен субсолидусный разрез тройной системы и обозначены существующие фазы. Интересно отметить, что низкотемпературная β – модификация соединения Li₃In₂(PO₄)₃ стабилизируется в тройной системе катионами натрия, образуя при этом твердый раствор $\beta - Li_{3-x}Na_xIn_2(PO_4)_3$ (0.05≤x≤0.1). При прямом синтезе, в необходимом для фазового перехода температурном интервале, низкотемпературная β – модификация всегда получается в смеси с α – модификацией. В связи с этим для дальнейших исследований выбрали стабилизированную в тройной системе фазу состава $\beta - Li_{2,9}Na_{0,1}In_2(PO_4)_3$.



Рис. 1. Фазовая диаграмма тройной системы Li_3PO_4 -Na₃PO₄-InPO₄ (950°C): I – область плавления; области твердых растворов: II – α – $Li_{3(1-x)}In_{2+x}(PO_4)_3$ (0.67 \leq x \leq 0.80); III – β -Li_{3-x}Na_xIn₂(PO₄)₃ (0.05 \leq x \leq 0.10); IV – α – Na_{3(1-x)}In_{2+x}(PO₄)₃ (0.65 \leq x \leq 0.67); V – Na_{3(1-x)}In_xPO₄ (0 \leq x \leq 0,2); VI – LiNa_{5-3x}In_x(PO₄)₂ (0.17 \leq x \leq 0.20).

Контроль фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с Cu – излучением. Ионную проводимость экспериментальных образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на RLC-метре –НІОКІ 3235-50 в интервале частот от 42 Гц до 1 МГц, в температурном диапазоне 25 – 400°С. Нагрев и стабилизацию температуры осуществляли на установке Novoterm–НТ 1200 с точностью ± 0.1 °С. Образцы для исследования прессовали в таблетки диаметром 12 мм, толщиной 1–2 мм, на торцевые поверхности которых наносили платиновую пасту в качестве проводящего контакта.

ИК спектры поглощения исследуемых образцов регистрировали на Фурье - спектрометре Bruker Equinox-55, в области частот 1400 – 200 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с йодидом цезия или бромидом калия, а для регистрации длинноволновой области спектра – в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры КР получали на многоканальном спектрометре с тройным монохроматором и CCD-камерой (детектором) Prinston Instrument, охлаждаемой жидким азотом. Максимальное количество штрихов решетки 1200 штр./мм. Возбуждение спектра проводили линией аргонового лазера 5145 Å мощностью 10 мВт; геометрия рассеяния - на отражение под углом 45° к поверхности образца; спектральная линия щели 10 мкм. С целью корректного отнесения спектральных полос к колебаниям щелочного элемента измерения спектров проводили на ⁶Li – ⁷Li изотопозамещенных образцах. Образцы готовили по описанной выше методике с использованием карбоната лития, содержащего не менее 95 ат. % основного изотопа.

Для фаз состава а – Li₃In₂(PO₄)₃, β –

Li_{2.9}Na_{0.1}In₂(PO₄)₃ и Li₃In(PO₄)₂ измеряли величину ионной проводимости. По частотным зависимостям комплексного сопротивления экспериментальных образцов (рис. 2) в виде сформированных полуокружностей (годографов) определяли величину активного сопротивления (R_v), а затем из этих значений отдельно вычисляли удельную электропроводность (σ_0) по формуле (1):

$$\sigma_0 = \frac{d}{R_0 \cdot S},\tag{1}$$

где d – толщина таблетки (см), S – площадь образца (см²).



Рис. 2. Частотная зависимость полного комплексного сопротивления.

Значения ионной проводимости рассчитывали с использованием графика температурной зависимости проводимости (lg σT – 1000/T) по уравнению (2):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \rho^{-L_a/KI} \tag{2}$$

Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости для сложных фосфатов $\alpha - Li_3In_2(PO_4)_{3,}$ $\beta - Li_{2.9}Na_{0.1}In_2(PO_4)_3$ и $Li_3In(PO_4)_2$ представлены на рис. 3. На температурной зависимости для $\alpha - Li_3In_2(PO_4)_3$ при 376 К наблюдается излом, который известен в литературе [9] и соответствует фазовому переходу из низкотемпературной модификации $Li_3In_2(PO_4)_3$ в высокотемпературную.



Рис. 3. Температурные зависимости проводимости. $a - \alpha$ - L i₃In₂(PO₄)₃, $b - \beta - \text{Li}_{2.9}\text{Na}_{0.1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, $c - \text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$.

Значения ионной проводимости и энергий активации экспериментальных образцов при

300°С приведены в табл. 1. Как можно увидеть из табл. 1, наибольшей величиной ионной проводимости обладает соединение $\alpha - \text{Li}_3 \text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. Высокое значение проводимости обусловлено тем, что данное соединение является насиконоподобным сложным фосфатом с каркасной структурой, по каналам которой могут беспрепятственно перемещаться катионы лития. В свою очередь, более низкое значение ионной проводимости для $\beta - Li_{2.9}Na_{0.1}In_2(PO_4)_3$ можно объяснить возможным распределением ионов натрия по литиевым позициям. Значительное увеличение ионного радиуса натрия (1.02 Å, К.Ч. 6) по сравнению с ионным радиусом лития (0.76 Å, К.Ч. 6) затрудняет его передвижение по проводящим каналам структуры, что приводит к уменьшению величины ионной проводимости. Сложный фосфат состава Li₃In(PO₄)₂ получен недавно и практически не изучен [10].

Для подтверждения связи ионной проводимости и кристаллохимического строения были зарегистрированы колебательные спектры исследуемых сложных фосфатов. Значения колебательных частот в ИК спектрах сведены в табл. 2.

Спектры всех исследуемых образцов можно разбить на две частотные области. Выше 800 см⁻¹ лежат группы полос, относящиеся к валентным колебаниям PO₄ – групп; ниже 800 см⁻¹ зарегистрированы полосы различной интенсивности, относящиеся к деформационным колебаниям PO₄ – групп и к колебаниям катионных подрешеток щелочных катионов. Полосы, относящиеся к колебаниям подрешетки индия, вероятно, имеют наиболее низкие значения частот и выходят за пределы исследуемой области спектра [11].

Спектр ИК-поглощения соединения Li₃In(PO₄)₂ демонстрирует типичный пример колебательного спектра фосфата, для которого наблюдается снятие вырождения и с трижды вырожденных валентных (950 – 1100 см⁻¹), и деформационных колебаний (644, 614, 580 см⁻¹), а также дважды вырожденных деформационных колебаний (около 313 см⁻¹).

Последние могут совпадать с колебаниями подрешетки лития или индия, а также с либрационными колебаниями РО₄ – групп. Из числа валентных колебаний РО₄ – групп к полносимметричному может быть отнесена полоса средней интенсивности при 981 см⁻¹. Полосы с частотами 1019, 1086 и 1100 см⁻¹ отвечают компонентам трижды вырожденного валентного колебания.

Таблица 1. Результаты измерения ионной проводимости сложных фосфатов при 300°С.

Соединение	Структурный тип	σ, Ом ⁻¹ см ⁻¹	E _a , eV
α - Li ₃ In ₂ (PO ₄) ₃	НАСИКОН (P2 ₁ /n)	$2.04 \cdot 10^{-3}$	0.45
$\beta - Li_{2.9}Na_{0.1}In_2(PO_4)_3$	НАСИКОН (💦 🕄)	$5.04 \cdot 10^{-4}$	0.78
$Li_3In(PO_4)_2$	-	$5.76 \cdot 10^{-6}$	1.00

Таблица 2. Частоты колебаний	(см ⁻¹	изотопозамешенных образцов в	з спектрах КР и ИК- спектрах
	·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

	α-Li ₃ In ₂	$Li_3In_2(PO_4)_3$ β - $Li_{2,9}Na_{0,1}In_2(PO_4)_3$ $Li_3In(PO_4)$			β-Li _{2.9} Na _{0.1} In ₂ (PO ₄) ₃			(PO ₄) ₂	_	
И	К	К	P	И	К	К	P	И	к	отнесение
⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	-
1112	1112	1181	1181	1186	1186	1172	1181	1099	1100	
1183	1187	1173	1175	1162	-	1146	1143	1086	1086	-
1161	-	1170	-	1102	1106	-	1107	1019	1019	-
1146	1146	1124	1125	1086	-	-	1064			-
1102	1103	1107	1107	1069	-	1047	-			-
1083	-	1095	1095	1059	-	-	1039			-
1077	1078	1075	1075	1053	1053					- V ₃
1071	-	1059	1059	1042	-					-
1051	1050	1045	1045	1040	_					-
1024	1026	1038	1038	1029	1036					-
1004	1007	1030	1011	1014	1013					-
992	-	1050	1011	1011	1015					-
982	-	998	998	977	981	996	998	981	981	
973	976	982	982	-	973	919	-			-
949	952	954	955	957	968	914	915			• v ₁
943	-	913	-			,	,			-
655	658	670	670	635	646	634	632	686	727*	
637	640	656	-	593	602	603	-	643	644	-
599	602	652	652	582	-	596	598	613	614	-
580	585	590	588	559	564	566	567	579	580	-
573	573	585	585	557	-	488	489			-
551	553	578	578							$v_4, v_{Li/Li}$
550	-	-	553							-
548	-	550	551							-
		542	544							-
		540	541							
		578	581							
494	518	475	478	481	499	484	-	541	549	_
477	477	468	467	-	478	481	-	457	473	
-	452	455	456	424	438	452	457	441	451	-
443	447	452	452	402	399	450	455	395	404	-
417	432	439	-	370	372	435	434	373	-	-
400	409	435	-	326	330	432	437	347	-	-
371	378	429	430	312	307	430	430	312	313	-
361	368	426	-	301	300	424	427	302	-	$v_2, v_{Li/Li}$
354	-	336	338			-	309			-
339	330	300	302			-	305			-
323	-									-
317	-									
295	317									_
-	306									_
-	299									
260	263	-	257	292	-	284	284	238	240	
-	249	246	253	263	-	282	281	219	-	- Koneforung
		230	232			280	278			 подрешетки In и
		214	215			277	276			либрационные
		197	197			246	-			колебания PO ₄ -
		167	168			232	229			труш
		143	144							

* - жирным курсивом выделены частоты колебаний с участием подрешетки лития

Изотопные сдвиги полос при замещении ⁶Li – ⁷Li позволяют отнести к колебаниям литиевой подрешетки частоты 727 – 686, 549 – 541, 473 – 457, 451 – 441, 404 – 395, 373 см⁻¹. При этом обращает на себя внимание относительно высокая верхняя граница частот колебаний катионов лития.

В спектрах α – Li₃In₂(PO₄)₃ и β – Li_{2.9}Na_{0.1}In₂(PO₄)₃ наблюдаются те же характерные частотные области колебаний элементов кристалла (PO₄-групп и катионных подрешеток), однако, характер спектров α – Li₃In₂(PO₄)₃ значительно более сложный. В области частот валентных колебаний измерено до 16 узких полос поглощения и линий KP.

Можно с уверенностью говорить, что помимо полного снятия вырождения колебаний вследствие искажения PO_4 – групп, в кристаллической решетке имеет место распределение фосфатных анионов по четырем упорядоченным системам кристаллографических позиций { $(1v_1+3v_3) \times 4 = 16$ }.

В отличие от спектров α – модификации, спектры β – Li_{2,9}Na_{0,1}In₂(PO₄)₃ содержат широкие диффузные линии, характерные для неупорядоченных структур. Возможно, это обстоятельство связано со статистическим распределением катионов натрия (до 10 мол.%) по кристаллографическим позициям подрешетки лития.

Изотопные сдвиги при замещении ⁶Li на ⁷Li в спектрах α - и β -модификаций наблюдаются для многих полос спектров. В то ж евремя они не столь велики как в спектрах Li₃In(PO₄)₂ и лежат в более длинноволновой области. Наибольшие сдвиги наблюдаются для полос 518 – 494, 432 – 417, 317 – 295 см⁻¹ в ИК спектре α – Li₃In₂(PO₄)₃ и 499 – 481, 438 – 424 см⁻¹ в ИК спектре β – Li_{2.9}Na_{0.1}In₂(PO₄)₃. При этом слабый изотопический эффект (от 1 до 10 см⁻¹) демонстрируют практически все полосы ИК спектра в области ниже 800 см⁻¹. Изотопные сдвиги в спектре КР достигают 5 см⁻¹ (например, 455-450 см⁻¹ в спектре КР β – Li_{2.9}Na_{0.1}In₂(PO₄)₃). Это говорит о заметном участии щелочных катионов в деформационных колебаниях фосфатных анионов.

В целом, частоты колебаний подрешетки лития в спектре $Li_3In(PO_4)_2$ примерно на 200 см⁻ выше частот колебаний катионов лития в спектрах α – $Li_3In_2(PO_4)_3$ И ß Li_{2.9}Na_{0.1}In₂(PO₄)₃. Повышение частот колебаний определяется увеличением прочности связи лития с кислородным окружением, что естественным образом приводит к снижению подвижности лития в кристаллической решетке. Это однозначно коррелирует со значениями катионной проводимости для указанных фаз, которые на два порядка ниже для $Li_3In(PO_4)_2$.

Таким образом, в результате исследования сложных фосфатов, существующих в системе Li₃PO₄–Na₃PO₄–InPO₄, получены температурным зависимости проводимости выделенных фаз, а также зарегистрированы их колебательные спектры для изотопозамещеных образцов. Установлена связь величины ионной проводимости со структурой исследуемых сложных фосфатов.

Авторы выражают благодарность В.В. Гребеневу за проведенные измерения ионной проводимости экспериментальных образцов методом импедансной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. Ун-та, 2000. Т. 1. 615 с.

2. Robertson A.D., West A.R., Ritchie A.G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 1–11.

3. Bykov A.B., Chirkin A.P., Demyanets L.N. Superionic conductors $Li_3M_2(PO_4)_3$ (M = Fe, Sc, Cr): Synthesis, structure and electrophysical properties // Solid State Ionics. 1990. V. 38. No 1. P. 31–37.

4. Woodcock D.A., Lightfoot Ph., Ritter C. Mechanism of low thermal expansion in the cation-ordered NASICON structure // Chem. Commun. 1998. V. 19. P. 107–108.

5. Лазоряк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 4. С. 307–325.

6. Комиссарова Л.Н., Жижин М.Г., Филаретов А.А. Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 707–737.

7. A. Potapova, A. Novoselov, G. Zimina. New complex phosphates cation-conducting materials in ternary system Li₃PO₄-Na₃PO₄-InPO₄ // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 5. P. 1317–1319.

8. Картотека GSPDS, № 08-0052.

9. Kravchenko V.V., Sigaryov S.E. Lithium disorder in the vicinity of the superionic phase transition in monoclinic and rhombohedral $Li_3In_2(PO_4)_3$ // J. Materials Sci. 1994. V. 29. P. 6004–6010.

10. Потапова А.М., Зимина Г.В., Смирнова И.Н., Новоселов А.В., Спиридонов Ф.М. Сложные фосфаты в системах Li(Na)₃PO₄–InPO₄ // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 215–221.

11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. 411 с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.128-022.532

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ Н.А. Яштулов, доцент,

кафедра Физической химии им. Я. К. Сыркина, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, e-mail: YashtulovNA@rambler.ru

етодом радиационно-химического восстановления в растворах обратных мицелл синтезированы наночастицы Pt и Pd на пористом кремнии. Установлено, что полученные наночастицы Pt и Pd на пористом кремнии являются электронодефицитными.

The platinum and palladium nanoparticles on the porous silicon were synthesized by radiation – chemical reduction in the solution of reversed micelles. The Pt and Pd nanoclusters obtained are electron deficient.

Ключевые слова: наночастицы платины и палладия, пористый кремний, специфическая адсорбция, электронодефицитные композиты, АСМ, РФЭС, РФА.

Key words: platinum and palladium nanoparticles, porous silicon, specific adsorption, electron deficient clusters, AFM, XPS, XRD.

Введение

Уникальные свойства пористого кремния (ПК) позволяют конструировать микромощные химические источники тока (ХИТ) нового поколения для электронной аппаратуры, совместимые с кремниевыми микрочипами. Контролируемое формирование электрокатализаторов в виде наноразмерных частиц в структурирующей матрице ПК увеличивает их активность и ресурс работы, уменьшает расход, что особенно важно для металлов платиновой группы [1, 2].

Ранее нами была показана эффективность использования наночастиц Pt, Pd, Ag, нанесённых на ПК, в качестве электрокатализаторов в водородно-воздушных ХИТ [3, 4]. Установлена возможность формирования нанокомпозита Рd^{о+}/Рd на ПК и предложены механизмы электроокисления H₂ и HCOOH и электровосстановления O₂ с участием наночастиц Pt и Ag [5, 6]. Размеры основных фракций наночастиц Pt составляли 2 – 10 нм [3, 6], Pd – 2 – 8 нм и 10 - 14 нм [5], Ag - 4.5 - 11 нм [6]. Дальнейшую разработку нанокатализаторов целесообразно продолжить в направлении выяснения особенностей морфологии каталитического слоя и механизмов реакций с участием наночастиц.

Активность электрокатализаторов определяется не только природой металлической фазы, но и спецификой взаимодействия с материаломносителем. По этой причине наночастицы платины, нанесенные на пористый кремний, можно рассматривать как единый композит Pt/ПК. В теории и практике гетерогенного катализа неоднократно отмечали возрастание каталитической активности нанесённых металлов, вызванное именно появлением электронодефицитных наноструктур [7, 8]. Известно о значительном увеличении каталитической активности, вызванном аморфным состоянием наночастиц катализатора [7, 9]. Аморфное состояние препятствует агрегации наночастиц при формировании каталитически активных слоев. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа зафиксировано образование аморфных наночастиц Pt на ПК (размер 1.8 ± 0.2 нм) [9] и соединений Pt_xNi и Pt_xCo на саже (размер 2 - 3.6 нм) [10].

Цель настоящей работы – получение данных о структуре и зарядовом состоянии наночастиц Pt и Pd на пористом кремнии при формировании катализаторов радиационно-химическим методом из растворов обратных мицелл. Необходимый этап работы заключается в установлении влияния типа проводимости, степени пористости кремния и параметров прекурсора на величину поверхностного потенциала и характера адсорбции наночастиц металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы Pt и Pd синтезировали методом радиационно-химического восстановления ионов Pt(IV) и Pd(II) в анаэробных условиях в растворах обратных мицелл (OM) с адсорбцией наночастиц на поверхности ПК по ранее описанной методике [3]. Для синтеза наночастиц Pt и Pd использовали растворы H₂[PtCl₆]*6H₂O и [Pd(NH₃)₄]Cl₂*H₂O квалификации «хч» (ОАО «Аурат»). Обратные мицеллы представляли собой микрокапли водного раствора – пулы, стабилизированные поверхностноактивным веществом (ПАВ) в изооктане. В качестве ПАВ применяли бис (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ) (С20H37SO7Na, 99% «Sigma»). Приготовленные растворы герметизировали и подвергали у – облучению 60Со на установке «РХМ-ү-20» (Россия). Мольное соотношение вода : АОТ изменяли от 1.5 до 5, что соответствует коэффициенту солюбилизации ω₀ = [H₂O]/[AOT] = 1.5 ÷ 5. Образцы ПК *п*-типа и р-типа проводимости имели степень пористости (Р) от 40% до 78%. Формирование нанокомпозитов Pt с пористым кремнием (Pt/ПК) и Pd с пористым кремнием (Pd/ПК) осуществляли в двух режимах – in-situ и ex-situ. При in-situ режиме у – облучение проводили в растворе ОМ в присутствии образцов ПК; при ex-situ режиме сначала проводили у – облучение раствора ОМ без ПК, а затем осуществляли адсорбцию наночастиц из раствора на ПК.

Поверхностный потенциал (U_s) образцов ПК измеряли с помощью атомно-силового микроскопа «NTegra Prima» (NT-MDT, Россия) по методу зонда Кельвина. Рентгеновские фотоэлектронные спектры адсорбированных на ПК наночастиц Pt и Pd регистрировали на спектрометре «PHI 5500 ESCA» (Perkin Elmer, США). Для возбуждения фотоэмиссии использовали $Al-K_{\alpha}$ – излучение. Исследования фазового состава проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре «D8 FOCUS» (Bruker AXS,



Германия). Использовали отфильтрованное Си– K_{α} – излучение со временем набора импульсов 5 с и величиной шага 0.03 градуса.

Результаты и их обсуждение

Для оценки химического состава и зарядового состояния нанокомпозитов ПК с Pt и Pd методом РФЭС исследованы образцы ПК n- и p– типа. Нанокомпозиты получали в режимах *insitu* и *ex-situ* из растворов ОМ при $\omega_0 = 5$ и P = 40% для n - ПК и P = 51% для p - ПК. Фрагменты спектров высокого разрешения Pt (4f_{5/2} и 4f_{7/2}) представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Спектры РФЭС Pt 4f (4f_{5/2} и 4f_{7/2}) нанокомпозита ПК *n*-типа (а) и *p*-типа (б) с Pt.

Спектры РФЭС Рt для n- и p- типа образцов ПК заметно отличаются по форме кривых. Спектр платины в образцах n-типа представлен двумя дублетами: положение линии $4f_{7/2}$ первого дублета составляет 71.9 ± 0.1 эВ, второго дублета – 73.8 ± 0.1 эВ. Спектр платины в образцах p- типа ПК представлен одним дублетом пиков $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$, обусловленных спин-орбитальным расщеплением 4f-уровня. Положение линий $4f_{7/2}$ составляет 72.5 ± 0.1 эВ. Согласно справочным данным [11], энергия связи $E_b(4f_{7/2})$ в чистой Pt и в ее соединениях с Si и O изменяется следующим образом: Pt – 71.2 эВ, PtQ2 – 72.5 эВ, PtSi – 73.0 эВ, PtO – 73.8 - 74.2 эВ, PtO2 –

74.6 – 75.0 эВ. Таким образом, можно заключить, что для нанокомпозитов Pt на ПК p – типа все атомы Pt эквивалентны по зарядовым состоянию б, отсутствуют химические связи Pt с кислородом, вероятны химические связи Pt с кремнием с образованием силицида состава Pt₂Si. Нелинейная аппроксимация спектров позволяет прийти к выводу, что атомы Pt в наночастицах, адсорбированных на ПК *n* – типа, различаются между собой зарядовым состоянием(0<δ≤+2). Одни из них, вероятно, образуют связи Pt-O, а другие атомы связаны с кремнием в виде силицида состава Pt₂Si.



Рис. 2. Спектры РФЭС Рd 3d (3d_{3/2} и 3d_{5/2}) нанокомпозита ПК *n* – типа (а) и *p* – типа (б) с Рd.

Фрагменты спектров высокого разрешения Pd ($3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$) представлены на рисунке 2. Спектры Pd(3d) образцов Pd/*p* – ПК и Pd/*n* – ПК состоят из дублета пиков $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$, обусловленных спин-орбитальным расщеплением. Каждый из дублетов содержит две компоненты, соответствующие двум граничным зарядовым составляющим Pd: электронейтральному Pd⁰ и ионному Pd²⁺ [11].

По данным РФЭС, в нанокомпозитах Pd/n – ПК доля ионного состояния несколько выше, чем у Pd/p – ПК.

Спектры РФЭС для нанокомпозитов Pt и Pd на *n* – ПК, сформированных *in-situ* и *ex-situ*, отличаются мало. В то же время для спектров соответствующих образцов Pt и Pd на $p - \Pi K$, полученных в режимах in-situ и ex-situ, наблюдаются изменения, особенно в случае Pt/p – ПК. Спектры нанокомпозитов $Pt/p - \Pi K$ и $Pd/p - \Pi K$, полученных в режиме in-situ (при облучении ПК у – излучением в растворах ОМ), приобретают вид спектров нанокомпозитов Pt/n – ПК при формировании *ex-situ* (без у – облучения ПК). Например, в спектрах образцов Pt/p- ПК *in-situ* появляются дублеты $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$, характерные для связей Pt-O (73.8 - 74.2 эВ для 4f7/2). Подобный результат может быть вызван попаданием на поверхность р – ПК гидратированных электронов, образующихся при радиолизе воды у – излучением ⁶⁰Со. Генерированные радиолизом электроны нивелируют различие между нанокомпозитами на *n*- и *p* - типе ПК.

В таблице 1 представлены зависимости изменения поверхностного потенциала (ΔU_s) нанокомпозитов Pt на ПК *n*– и *p* – типа от степени пористости (P) и типа проводимости при $\omega_0 = 5$. Изменения потенциалов приведены относительно непористого кремния для *n*– и *p* – типа проводимости, соответственно: $U_s(n - \Pi K) = 0$ и $U_s(p - \Pi K) = 0$.

Измерения U_s методом контактной разности потенциалов с применением АСМ наиболее часто используют для определения знака заряда адсорбированных наночастиц [7, 8]. Модификация наночастицами Pt непористого, гладкого (Р=0%) кремния вызывает увеличение U_s и для *n* – типа (+0.26 В), и для *p* – типа (+0.55 В), что соответствует возрастанию электронного типа проводимости. Однако при адсорбции наночастиц Pt на ПК поверхностный потенциал уменьшается, что свидетельствует о положительном (б+) заряде адсорбированных наночастиц Рt. Аналогичный эффект был обнаружен ранее для электронодефицитных нанокомпозитов Pd на ПК п- и р - типа [5]. Изменение степени пористости Р в случае нанокомпозитов Pt/ПК (табл.1) и Pd/ПК [5] слабо влияет на изменение U_s для ПК.

	степени пористости (г) кремния	и типа проводимости при $\omega_0 = 3$.
P (%)	Тип проводимости	$\Delta U_{\rm S}$ (Pt/IIK), B
0	п	+0.26
40	п	-1.01
61	п	-0.99
78	п	-1.02
0	р	+0.55
51	р	-0.52
64	р	-0.49
76	р	-0.62

Таблица 1. Зависимость изменения поверхностного потенциала нанокомпозитов Pt на ПК от

Приведенные в табл. 1 данные согласуются с данными РФЭС об образовании электронодефицитных нанокомпозитов платины ($Pt^{\delta^+}/\Pi K$) и палладия ($Pd^{\delta^+}/\Pi K$) на поверхности пористого кремния.

Дополнительная информация о фазовом составе нанокомпозитов Pt и Pd получена методом PФА. Рентгенограммы нанокомпозитов Pt и Pd на ПК, полученных *ex-situ*, представлены на рисунках 3 и 4. Обращает на себя внимание факт, что все рефлексы сильно уширены. Особенно большое уширение наблюдается для слабовыраженных сигналов оксидов PtO и PdO. На рентгенограммах фиксируются сигналы только от Pt и Pd и оксидов PtO и PdO. Однако сигналы силицида Pt₂Si, который, по данным РФЭС, должен доминировать (рис.1) на поверхности нанокомпозита Pt/p – ПК и при-

сутствовать совместно с оксидом PtO в нанокомпозите $Pt/n - \Pi K$, на рентгенограммах отсутствуют. Кроме того, не проявляются рефлексы от оксида PtO для нанономпозита $Pt/p - \Pi K$.





На рентгенограммах нанокомпозитов Pt/ПК (рис. 3), полученных под воздействием γ – излучения в режиме *in-situ* относительно нанокомпозитов Pt/ПК *ex-situ*, заметно следующее отличие. Для нанокомпозитов Pt/*p* – ПК *in-situ* проявляются уширенные рефлексы PtO подобно образцам Pt/*n* – ПК *ex-situ*. Наблюдаемый эффект согласуется с данными PФЭС о влиянии гидратированных электронов при γ – облучении. Рентгенограммы нанокомпозитов Pd на ПК (рис. 4), полученных *in-situ*, практически не отличаются от рентгенограмм аналогичных нанокомпозитов, полученных *ex-situ*, и для *n* – ПК, и для *p* – ПК.



Рис. 4. Рентгенограмма композитов ПК с Pd

О сильном уширении рефлексов Pt и Pd ранее сообщалось для наночастиц с размерами менее 4 нм [9, 10]. Средние размеры кристалллитов (области когерентного рассеяния) Рt и Рd (L) были оценены по уравнению Шеррера:

$$L=0.9\lambda/(\beta \cos\theta),$$

где λ – длина волны (λ =0.15406 нм), θ – угол положения рефлекса, β – ширина на полувысоте рефлекса.

Вычисленные размеры нанокристаллитов составляют: L(Pt/ПK)=3.9 – 4.2 нм, L(Pd/ПK) = 1.8 – 2.1 нм. Сопоставление данных РФЭС, АСМ и РФА предполагает возможность формирования электронодефицитных наноком-позитов Pt–Pt^{δ^+}/ПК и Pd-Pd^{δ^+}/ПК, а также оксидов металлов PtO и PdO.

Выводы

Установлено наличие электронодефицитных нанокомопозитов пористого кремния с платиной и палладием, полученных в результате специфической адсорбции наночастиц металлов из растворов обратных мицелл. Обнаружено влияние γ – излучения ⁶⁰Со на формирование наночастиц платины и палладия. Показано, что определяющим фактором при формировании нанокомпозитов является природа металла и тип проводимости пористого кремния. Содержание и размеры наночастиц металлов на пористом кремнии можно варьировать за счет изменения степени пористости кремния, концентрации металла и степени солюбилизации.

Работа выполнена при содействии РФФИ (проект № 09-08-00547).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Manilov A. I., Alekseev S.A., Skrysheosky V.A., Litvinenko S.V., Kuznetsov G.V., Lysenko V.V. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behavior in meso-porous silicon // J. Alloys & Compounds. 2010. V. 492. P. 466-472

2. Fenf C., Chan P.C.H., Hsing D.-M. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrol. Nafion composite film for microfabricater fuel cell applications // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 89–93.

3. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Лабунов В.А., Ревина А.А. Пористый кремний как каталитическая нанматрица для микромощных источников тока // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 20–23.

4. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Танасюк Д.А., Ревина А.А. Синтез и контроль размеров наночастиц палладия в жидкой фазе и адсорбированном состоянии // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 180–184.

5. Яштулов Н.А, Гаврин С.С., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование нанокомпозитных катализаторов палладия на пористом кремнии для анодов топливных элементов // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 8. С. 1450–1455.

6. Яштулов Н.А., Ревина А.А., Флид В.Р. Механизм каталитического восстановления кислорода в присутствии наночастиц платины и серебра // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 8. С. 1456–1461.

7. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2005. 592 с.

8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. 679 с.

9. Забродский А.Г., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Сресели О.М., Теруков Е.И., Компан М.Е. Микро- и нанотехнологии для портативных топливных элементов // Альтернат. энергетика и экология. 2007. Т. 46. № 2. С. 54–59.

10. Гутерман В.Е., Леонтьев И.Н., Кабиров Ю.В., Фокин Е.П., Ластовина Т.А., Беленов С.В., Пруцакова Н.А. Платиноуглеродные катализаторы для низкотемпературных топливных элементов // Тезисы докладов Междунар. симп. по водородной энергетике. – М.: Изд. дом МЭИ, 2009. С. 48–51.

11. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / Ed. J. Chastain. – Perkin-Elmer Corp., 1992. 261 p.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УЛК 536.75

К ВОПРОСУ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛОСКИХ ГАРМОНИЧЕСКИХ ВОЛН МАЛОЙ АМПЛИТУДЫ В УЛЬТРАРЕЛЯТИВИСТСКОЙ СРЕДЕ

*А.И.Балашов, ведущий инженер, И.В. Овчинникова, доцент

кафедра Физики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*3АО «Крафтвэй корпорэйшн ПЛС» e-mail: galina-ovch@mail.ru

ассматривается задача о распространении волн малой амплитуды в ультрарелятивистской среде. На основе различных релятивистских гидродинамических теорий получены численные решения соответствующих дисперсионных уравнений, рассмотрены асимптотики решений. Показано, что только использование нелокальной гидродинамики Алексеева приводит к имеющим физический смысл решениям.

The problem of the flat harmonic wave expansion in ultra-relativistic media is considered. Numerical solutions of dispersion equations for the waves of small amplitudes were obtained within the framework of different local relativistic models and non-local Alexeev hydrodynamics. It is shown that only non-local theory leads to meaningful results.

Ключевые слова: релятивистские гидродинамические уравнения, нелокальное уравнение Алексеева, дисперсионные уравнения.

Key words: relativistic hydrodynamic equations, non-local Alexeev equation, dispersion equations.

1. Введение.

В настоящее время существуют различные теории для описания кинетических и гидродинамических процессов в релятивистской среде [1-4]. Однако все они должны удовлетворять принципу причинности, то есть скорость распространения сигнала не должна превышать скорости света. Вторым важным принципом является выполнение закона сохранения энергии, то есть, в частности, должно наблюдаться затухание волн, распространяющихся в релятивистской среде.

Тестовой задачей для проверки правильности различных релятивистских гидродинамических теорий является задача о распространении малых возмущений в ультрарелятивистской среде. Ультрарелятивистская среда является предельным случаем релятивистской среды, в такой среде выполняется соотношение

$$\zeta = \frac{m_0 c^2}{kT} \prec 1, \qquad (1.1)$$

здесь m_0 – масса покоя частиц, c – скорость света, k – постоянная Больцмана, Т – температура.

Таким образом, в ультрарелятивистской среде температуры очень высокие или массы покоя частиц малы (например, нейтрино). Такие вещества, как графены, в которых эффективная масса электронов и дырок, благодаря линейному закону дисперсии, равна нулю, также могут рассматриваться в рамках модели ультрарелятивистской среды, с заменой скорости света на скорость Ферми.

Рассмотрим распространение плоских гармонических волн малой амплитуды в ультрарелятивистской среде.

Пусть концентрация частиц

$$n = n_0(1+s),$$
 (1.2)
температура

$$T = T_0(1+\eta),$$
(1.3)

где безразмерные параметры $s, \eta \prec l$.

Будем считать гидродинамические скорости движения физически малых объемов ультрарелятивистской среды v_0 малыми, т.е. решать задачу в линейном приближении. Распространение плоских гармонических волн описывается уравнениями:

$$s = \overline{s} e^{i\omega t - k'x},$$

$$\eta = \overline{\eta} e^{i\omega t - k'x},$$

$$v_0 = \overline{v}_0 e^{i\omega t - k'x}.$$
(1.4)

Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести безразмерное волновое число

$$\hat{k} = \frac{k'c}{\omega}.$$
(1.5)

Подстановка решений (1.4) в ту или иную гидродинамическую модель приводит к дисперсионным уравнениям, решение которых далее исследуется. С этой целью запишем комплексное волновое число \hat{k} в виде

$$k = \alpha + i\beta , \qquad (1.6)$$

Представление \hat{k} в виде (1.6) позволяет записать решения (1.4) в виде затухающих гармонических волн. Например,

$$s = \overline{s} \exp\left(-\frac{\omega}{c} \alpha x\right) \exp\left(i\omega\left(t - \frac{\beta x}{c}\right)\right), \qquad (1.7)$$

т.е. величина α характеризует затухание волн, а величина β – отношение скорости света с к фазовой скорости распространения волн.

В последующих разделах статьи будут приведены коэффициенты α и β для волн различной частоты, полученные в результате численного решения дисперсионных уравнений, соответствующих различным релятивистским гидродинамическим теориям. Численные расчеты по релятивистским локальным уравнениям Навье – Стокса и Барнетта, а также по нелокальным гидродинамическим уравнениям выполнены Алексеевым Б.В. [3, 5], численные расчеты по теории «13 полей» и по теории «14 полей» выполнены Балашовым А.И.

2. Результаты расчетов по релятивистским локальным уравнениям Навье – Стокса и Барнетта.

Приведем результаты, которые получены в рамках релятивистских локальных уравнений Навье-Стокса. Дисперсионное уравнение для релятивистских локальных уравнений Навье-Стокса [1] с учетом (1.4)-(1.6) принимает вид

$$\frac{\hat{k}^4}{9} \left(\frac{5}{4}x^2 - \frac{5}{4}ix\right) + \frac{\hat{k}^2}{3} \left(-\frac{9}{4}ix - 1\right) - 1 = 0.$$
 (2.1)

Здесь $x = \omega \tau_0$, где τ_0 - время релаксации. Пусть

$$\beta^2 - \alpha^2 = y, \ \alpha\beta = z .$$
 (2.2)

Вещественная часть уравнения (2.1)

$$(y^2 - 4z^2)x^2 - 4zxy + \frac{12}{5}y + \frac{54}{5}zx - \frac{36}{5} = 0,$$
(2.3)

5 5 мнимая часть

$$-\left(y^{2}-4z^{2}\right)x-4zyx^{2}+\frac{27}{5}xy-\frac{24}{5}z=0.$$
 (2.4)

Получим асимптотические решения системы (2.3)-(2.4).

1) Асимптотическое решение при x = 0, т.е. $\omega \tau_0 = 0$

Из (2.3) имеем
$$\frac{12}{5}y = \frac{36}{5}$$
, $y = 3$. Из (2.4)

следует z = 0, тогда из (2.2) получаем:

$$\alpha = 0, \ \beta = \sqrt{3} \tag{2.5}$$

Уравнение (1.7) с учетом (2.5) приводится к виду

$$s = \overline{s} \exp\left(i\omega\left(t - \frac{\sqrt{3}x}{c}\right)\right). \tag{2.6}$$

то есть при частоте $\omega \to 0$ волны являются незатухающими. Фазовая скорость распростра-

нения волн
$$v_s^{ur} = \frac{c}{\sqrt{3}}$$
, что соответствует [1].

2) Асимптотическое решение при $x \to \infty$, т.е. $\omega \to \infty$

Из уравнения (2.3) следует
$$y^2 - 4z^2 = 0$$
,

из (2.4) находим zy = 0, т.е. y = 0, z = 0. Тогда из (2.2) получаем $\alpha \to 0$, $\beta \to 0$. Соответственно фазовая скорость волн при $\omega \to \infty$ определяется соотношением иг c

$$v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta_{\infty}} \to \infty$$
.

Нахождение полных решений системы алгебраических уравнений (2.3),(2.4) является нетривиальной задачей. Используемый метод [6] заключается в том, чтобы свести систему уравнений (2.3), (2.4) к системе обыкновенных дифференциальных уравнений с дифференцированием по параметру *х*. В этом случае вещественной части дисперсионного уравнения соответствует уравнение

$$y'\left(2yx^{2} - 4zx + \frac{12}{5}\right) + z'\left(-8x^{2}z - 4xy + \frac{54}{5}x\right) + 2x\left(y^{2} - 4z^{2}\right) - 4zy + \frac{54}{5}z = 0,$$
(2.7)

а мнимой части – уравнение

$$y'\left(-4zx^{2}-2yx+\frac{27}{5}x\right)+$$

+ $z'\left(-4yx^{2}+8zx-\frac{24}{5}\right)-$ (2.8)
 $-8xyz-y^{2}+4z^{2}+\frac{27}{5}y=0.$

Результаты численного решения задачи Коши приведены на рис. 1, 2.



Рис. 1. Коэффициент затухания α ($w(x) = \alpha(x)$) (пунктирная линия) и коэффициент скорости β (штрих – пунктирная линия), ($v_{ph}^{ur} = c / \beta$,

 $w(x) = \beta(x)$), полученные из локальных релятивистских уравнений Навье-Стокса.



Рис. 2. Коэффициент затухания α ($w(x) = \alpha(x)$) (пунктирная линия) и коэффициент скорости β (штрих – пунктирная линия), ($v_{ph}^{ur} = c/\beta$, $w(x) = \beta(x)$), полученные из локальных релятивистских уравнений Навье-Стокса.

Рассмотрим теперь результаты, которые получены в рамках релятивистских локальных уравнений Барнетта. Дисперсионное уравнение для релятивистских локальных уравнений Барнетта [1] в обозначениях, аналогичных (2.1), при $x = \omega \tau_0$ принимает вид

$$-\frac{\hat{k}^{6}}{27}\left(\frac{5}{12}x^{4}-\frac{15}{8}ix^{3}\right)+\frac{\hat{k}^{4}}{9}\left(\frac{7}{3}x^{2}-\frac{5}{4}ix\right)-\frac{\hat{k}^{2}}{3}\left(\frac{5}{12}x^{2}+\frac{9}{4}ix+1\right)-1=0,$$
(2.9)

где, как и в (2.2), $\beta^2 - \alpha^2 = y$, $\alpha\beta = z$.

Вещественная часть уравнения (2.9) записывается так

$$\left(\frac{5}{12}y^3 - 5z^2y\right)x^4 - \frac{15}{4}x^3(3zy^2 - 4z^3) + 7x^2(y^2 - 4z^2) - 15xyz + (2.10) + y\left(\frac{15}{4}x^2 + 9\right) + \frac{81}{2}xz - 27 = 0,$$

a мнимая часть
 $\left(\frac{10}{3}z^3 - \frac{5}{2}zy^2\right)x^4 + \frac{15}{8}(12z^2y - y^3)x^3 - \frac{15}{4}x(y^2 - 4z^2) - 28zyx^2 + \frac{81}{4}xy - (2.11) - 18z\left(\frac{5}{12}x^2 + 1\right) = 0.$

Получим асимптотические решения системы (2.10)-(2.11).

1) Асимптотическое решение при x = 0, т.е. $\omega \tau_0 = 0$

Из (2.10) имеем 9y - 27 = 0, y = 3. Из (2.11) следует z = 0; тогда из (2.2) получаем $\alpha = 0$, $\beta = \sqrt{3}$, что совпадает с соответствующей асимптотикой, полученной с помощью локальных релятивистских уравнений Навье-Стокса.

2) Асимптотическое решение при $x \to \infty$, т.е. $\omega \to \infty$

Из (2.10) имеем
$$\frac{5}{12}y^3 - 5z^2y = 0$$
; из (2.11)

находим $-\frac{5}{2}zy^2 + \frac{10}{3}z^3 = 0$, т.е. y = 0, z = 0.

Тогда из (2.2) получаем $\alpha \to 0$, $\beta \to 0$. Соответственно фазовая скорость волн при $\omega \to \infty$ $v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta_{\infty}} \to \infty$, как и для решений, полученных по локальным релятивистским уравнениям Навье-Стокса.

Для нахождения полных решений получена система дифференциальных уравнений с дифференцированием по *x* (аналогично (2.7), (2.8)). Вещественной части дисперсионного уравнения соответствует уравнение

$$y'\left(\frac{5}{4}y^{2}x^{4} - 5z^{2}x^{4} - \frac{45}{2}zyx^{3} + 14yx^{2} - 15xz + \frac{15}{4}x^{2} + 9\right) + z'\left(-10zyx^{4} - \frac{45}{4}x^{3}y^{2} + 45x^{3}z^{2} - 56x^{2}z - 15xy + \frac{81}{2}x\right) + \left(\frac{5}{3}y^{3} - 20z^{2}y\right)x^{3} - x^{2}\left(\frac{135}{4}zy^{2} - 45z^{3}\right) + 14\left(y^{2} - 4z^{2}\right)x - 15yz + \frac{15}{2}xy + \frac{81}{2}z = 0,$$
(2.12)

а мнимой части - уравнение

$$y'\left(-5zyx^{4}+12z^{2}\frac{15}{8}x^{3}-\frac{45}{8}x^{3}y^{2}-\frac{15}{2}xy-28x^{2}z+\frac{81}{4}x\right)+$$

$$+z'\left(10z^{2}x^{4}-\frac{5}{2}y^{2}x^{4}+24zy\frac{15}{8}x^{3}+30xz-28x^{2}y-\frac{15}{2}x^{2}-18\right)+$$

$$+4x^{3}\left(\frac{10}{3}z^{3}-\frac{5}{2}zy^{2}\right)+\left(\frac{135}{2}z^{2}y-\frac{45}{8}y^{3}\right)x^{2}-\frac{15}{4}y^{2}+15z^{2}-56xzy+\frac{81}{4}y-15zx=0.$$
(2.13)

Результаты численных расчетов приведены на рис. 3, 4.



Рис.3. Коэффициент затухания α ($w(x) = \alpha(x)$) (пунктирная линия) и коэффициент скорости β





Рис.4. Коэффициент затухания α ($w(x) = \alpha(x)$) (пунктирная линия) и коэффициент скорости β

(штрих – пунктирная линия), ($v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta}$, $w(x) = \beta(x)$), полученные из локальных

релятивистских уравнений Барнетта.

Отметим, что для решений, найденных по локальным релятивистским уравнениям Навье-Стокса и Барнетта, фазовая скорость волн неограниченно возрастает при $\omega \to \infty$, что не имеет физического смысла. Коэффициент затухания α при этом стремится к нулю.

3. Результаты расчетов по теориям «13 полей» и «14 полей».

Приведем теперь дисперсионное уравнение,

полученное по теории «13 полей» [1]. В обозначениях, аналогичных (2.1), при $x = \omega \tau_0$, это уравнение принимает вид

$$\frac{\hat{k}^{4}}{9} \left(\frac{85}{24} x^{2} - \frac{5}{4} ix \right) + \frac{\hat{k}^{2}}{3} \left(\frac{15}{2} x^{2} - \frac{35}{6} ix - 1 \right) + \frac{25}{8} x^{2} - \frac{43}{12} ix - 1 = 0$$
(3.1)

Вещественная часть уравнения (3.1)

$$\frac{85}{24}x^{2}(y^{2}-4z^{2})-5zxy+$$

+3y($-\frac{15}{2}x^{2}+1$)+35zx+ $\frac{225}{8}x^{2}-9=0$, (3.2)

мнимая часть

$$-zyx^{2}\frac{85}{6} - \frac{5}{4}x(y^{2} - 4z^{2}) + \frac{35}{2}yx + 6z(\frac{15}{2}x^{2} - 1) - \frac{129}{4}x = 0$$
(3.3)

Получим асимптотические решения системы (3.2) - (3.3).

1) Асимптотическое решение при x = 0, т.е. $\omega \tau_0 = 0$.

Из (3.2) имеем 3y-9=0, y=3; из (3.3)

имеем z = 0. Тогда из (2.2) получаем

 $\alpha = 0, \ \beta = \sqrt{3},$

что совпадает с соответствующей асимптотикой решений, полученных по локальным релятивистским уравнениям Навье-Стокса и Барнетта.

2) Асимптотическое решение при $x \to \infty$, т.е. $\omega \to \infty$.

Из (3.3) имеем
$$-zy\frac{85}{6} + \frac{15}{2}6z = 0$$
; $y = \frac{54}{17}$

или z=0.

ИЗ (3.2) Находим

$$\frac{85}{24} \left(y^2 - 4z^2 \right) - 3y \frac{15}{2} + \frac{225}{8} = 0.$$
(3.4)
Если $y = \frac{54}{17}$, то из (3.4) следует

$$\frac{85}{24} \left(\frac{54^2}{17^2} - 4z^2 \right) = \frac{3 \cdot 15 \cdot 54}{2 \cdot 17} - \frac{225}{8}.$$

Но в этом случае $z^2 < 0$, следовательно, решений нет. Если же z = 0, то из (3.4) нахо-2 85 2 15 225 0

дим
$$y = \frac{-3y}{24} - \frac{-3y}{2} + \frac{-3y}{8} = 0$$
, откуда
 $y_1 = \frac{54 - \sqrt{621}}{17}, \quad y_2 = \frac{54 + \sqrt{621}}{17}.$
Тогда из (2.2) получаем $\alpha \to 0$,
 $\beta_{1\infty} = \sqrt{\frac{54 - \sqrt{621}}{17}},$

$$\begin{aligned} v_{ph1}^{ur} &= \frac{c\sqrt{17}}{\sqrt{54 - \sqrt{621}}} \approx 0.765c , \\ \frac{v_{ph1}^{ur}}{v_s^{ur}} &= \frac{\sqrt{17}}{\sqrt{18 - \sqrt{69}}} \approx 1.32 , \\ \beta_{2\infty} &= \sqrt{\frac{54 + \sqrt{621}}{17}} , \\ v_{ph2}^{ur} &= \frac{c\sqrt{17}}{\sqrt{54 + \sqrt{621}}} \approx 0.464c , \\ \frac{v_{ph2}^{ur}}{v_s^{ur}} &= \frac{\sqrt{17}}{\sqrt{18 + \sqrt{69}}} \approx 0.80 . \end{aligned}$$
(3.6)

Это так называемые [1] «первый» и «второй» звук. Очевидно, наличие двух асимптотических решений при отсутствии затухания является чисто математическим эффектом и не имеет физического смысла.

Перейдем к численному решению системы двух уравнений (3.2) и (3.3) (вещественной и мнимой частей). Для решения этой системы использовали метод итераций Ньютона. Решение искали от конца интервала к началу, чтобы исключить возможную множественность решений в области нуля. Рассматривался интервал значений х от 0 до 100 с шагом 0.01. В качестве начального приближенного решения границе интервала на правой системы использовали значения $y_1 = \frac{54 - \sqrt{621}}{17}$ и z = 0.

Для вычисления решений системы на очередном шаге в качестве начального приближенного решения использовали решения с предыдущего шага. Результаты расчетов приведены на рис. 5-8. Невязка по обоим уравнениям составляла менее 10^{-5} . Из рисунков видно, что при $\omega \to \infty$ коэффициент затухания α стремится к нулю. Приведенные решения соответствуют асимптотике $\beta_{1\infty}$ и формулам (3.5).



локальных релятивистских уравнений «13 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ ($x \in [0;100]$).



Рис. 6. Коэффициент затухания α , полученный из локальных релятивистских уравнений «13 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ ($x \in [0;3]$).



полученный из локальных релятивистских

уравнений «13 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ ($x \in [0;100]$).



Рис. 8. Коэффициент скорости β , $(v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta})$, полученный из локальных релятивистских уравнений «13 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ $(x \in [0;3])$.

Приведем теперь результаты расчетов по теории «14 полей». Дисперсионное уравнение, полученное по теории «14 полей» [1], в

обозначениях, аналогичных (2.1), при $x = \omega \tau_0$ принимает вид

$$\frac{\bar{k}^{4}}{9} \left(-\frac{225}{16} ix^{3} - \frac{35}{4} x^{2} + \frac{5}{4} ix \right) + \frac{\bar{k}^{2}}{3} \left(-\frac{175}{8} ix^{3} - \frac{145}{6} x^{2} + \frac{25}{3} ix + 1 \right) - (3.7)$$

$$-\frac{125}{16} ix^{3} - \frac{145}{12} x^{2} + \frac{73}{12} ix + 1 = 0.$$

Пусть, как и в (2.2), $\beta^2 - \alpha^2 = y$, $\alpha\beta = z$. Вещественная часть уравнения (3.7) имеет вид

$$-\frac{35}{4}x^{2}\left(y^{2}-4z^{2}\right)+zy\left(-\frac{225}{4}x^{3}+5x\right)+$$
$$+y\left(-3+\frac{145}{2}x^{2}\right)+6z\left(\frac{175}{8}x^{3}-\frac{25}{3}x\right)+\qquad(3.8)$$
$$+9-\frac{435}{4}x^{2}=0,$$

мнимая часть

$$\left(y - 4z^{2}\left(-\frac{225}{16}x^{3} + \frac{5}{4}x\right) + 35zyx^{2} + 3y\left(\frac{175}{8}x^{3} - \frac{25}{3}x\right) + 6z\left(1 - \frac{145}{6}x^{2}\right) - (3.9) - \frac{1125}{16}x^{3} + \frac{219}{4}x = 0.$$

Получим асимптотические решения системы (3.8)-(3.9).

1) Асимптотическое решение при x = 0, т.е. $\omega \tau_0 = 0$. Из (3.8) имеем -3y + 9 = 0, y = 3; из (3.9) z = 0, тогда из (2.2) получаем $\alpha = 0$, $\beta = \sqrt{3}$, что совпадает с соответствующей асимптотикой, полученной по локальным релятивистским уравнениям Навье-Стокса, Барнетта и «13 полей».

2) Асимптотическое решение при $x \to \infty$, т.е. $\omega \to \infty$.

Из (3.8) имеем
$$-zy\frac{225}{4} + 6z\frac{175}{8} = 0;$$

 $y = \frac{21}{9}$ или $z = 0$. Из (3.9) имеем
 $-\left(y^2 - 4z^2\right)\frac{225}{16} + 3y\frac{175}{8} - \frac{1125}{16} = 0.$ (3.10)
Если $y = \frac{21}{9}$, то из (3.10) находим
 $-\left(\frac{441}{81} - 4z^2\right)\frac{225}{16} = \frac{1125}{16} - \frac{7 \cdot 175}{8},$
следовательно $z^2 < 0$, решений нет.
Если же $z = 0$, то из (3.10) находим

$$-y^2 \frac{225}{16} + 3y \frac{175}{8} - \frac{1125}{16} = 0,$$

или

 $y_1 = \frac{5}{3}, y_2 = 3$ Тогда из (2.2) получаем $\alpha \to 0$, при этом

$$\beta_{1\infty} = \sqrt{\frac{5}{3}}, \ v_{ph1}^{ur} = \frac{c\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \approx 0.775c,$$

$$\frac{v_{ph1}^{ur}}{v_s^{ur}} = \frac{3}{\sqrt{5}} \approx 1.34,$$
(3.11)

$$\beta_{2\infty} = \sqrt{3} , v_{ph2}^{ur} = \frac{c}{\sqrt{3}} , \frac{v_{ph2}}{v_s^{ur}} = 1.$$
 (3.12)

Таким образом, как и в теории «13 полей», локальная теория приводит к 2 решениям при отсутствии затухания, что является чисто математическим эффектом и не имеет физического смысла.

Перейдем к численному решению системы двух уравнений (3.8) и (3.9) (вещественной и мнимой частей). Вычисления проводились так же, как и для уравнений «13 полей». Однако уравнение «14 полей» оказалось существенно хуже, так как в области значений x от 0 до 1 было обнаружено несколько решений системы уравнений. Вследствие этого при выбранном подходе наблюдалось устойчивое решение на асимптотической части и «выбросы» в области значений x от 0 до 1, которые меняли свои характеристики при изменении шага вычислений. В качестве начального приближенного решения системы на правой границе интервала

использовали значения $y_1 = \frac{5}{3}$ и z = 0. Для

вычисления решений системы на очередном шаге в качестве начального приближенного решения использовали решения с предыдущего шага. Невязка по обоим уравнениям составляла менее 10^{-5} . Результаты расчетов приведены на рис. 9-12. Из рисунков видно, что при $\omega \to \infty$ коэффициент затухания α стремится к нулю.



Рис. 9. Коэффициент затухания α , полученный из локальных релятивистских уравнений «14 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ ($x \in [0;100]$).



Рис. 10. Коэффициент затухания α , полученный из локальных релятивистских уравнений «14 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ ($x \in [0;3]$).



Рис. 11. Коэффициент скорости β , ($v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta}$),

полученный из локальных релятивистских уравнений «14 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ ($x \in [0;100]$).



Рис. 12. Коэффициент скорости β , ($v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta}$), полученный из локальных релятивистских

уравнений «14 полей», в зависимости от $x = \omega \tau_0$ ($x \in [0;3]$).

Таким образом, недостатками дисперсионных уравнений, полученных по локальным теориям «13» и «14» полей, является отсутствие затухания решений при больших частотах и наличие при этом двух асимптотических решений, что не имеет физического смысла. Кроме того, дисперсионное уравнение, полученное по теории «14 полей», имеет насколько решений в области значений x от 0 до 1, что также не имеет физического смысла.

4. Результаты расчетов по обобщенным релятивистским уравнениям Эйлера

Рассмотрим теперь результаты, к которым приводит использование нелокальных релятивистских гидродинамических уравнений – обобщенных релятивистских уравнений Эйлера [2–5].

Соответствующее дисперсионное уравнение в безразмерной форме принимает вид [3, 5]:

$$4a^{3}\hat{k}^{6} + \left(-\frac{1}{3}a - 4ia^{2} - 4a^{3}\right)\hat{k}^{4} + \left(\frac{1}{3}i + 2a - 8ia^{2} - 4a^{3}\right)\hat{k}^{2} + (4.1) + \left(i + 13a - 52ia^{2} - 60a^{3}\right) = 0,$$

The

$$a = \frac{\omega\tau_{0}}{2}.$$
(4.2)

$$t = \frac{\omega \tau_0}{\zeta_0} \,. \tag{4.2}$$

Здесь
$$\zeta_0 = \frac{m_0 c^2}{kT_0}$$
. Подставим (1.6) в (4.1) и

разделим вещественную и мнимую части. Вещественная часть:

$$4a^{3}\left(\alpha^{6}-15\alpha^{4}\beta^{2}+15\alpha^{2}\beta^{4}-\beta^{6}\right)+ \left(-\frac{1}{3}a-4a^{3}\right)\left(\alpha^{4}-6\alpha^{2}\beta^{2}+\beta^{4}\right)+ + 4a^{2}\left(4\alpha^{3}\beta-4\alpha\beta^{3}\right)+\left(2a-4a^{3}\right)\left(\alpha^{2}-\beta^{2}\right)+ + \left(8a^{2}-\frac{1}{3}\right)2\alpha\beta+\left(13a-60a^{3}\right)=0,$$

$$(4.3)$$

мнимая часть

$$4a^{3} \left(6\alpha^{5}\beta - 20\alpha^{3}\beta^{3} + 6\alpha\beta^{5} \right) + \left(-\frac{1}{3}a - 4a^{3} \right) \left(4\alpha^{3}\beta - 4\alpha\beta^{3} \right) - -4a^{2} \left(\alpha^{4} - 6\alpha^{2}\beta^{2} + \beta^{4} \right) + \left(\frac{1}{3} - 8a^{2} \right) \left(\alpha^{2} - \beta^{2} \right) + \left(2a - 4a^{3} \right) 2\alpha\beta + \left(1 - 52a^{2} \right) = 0.$$
(4.4)

Рассмотрим асимптотические решения системы (4.3), (4.4) 1) Если

$$a = \frac{\omega \tau_0}{\zeta_0} \to 0 \,, \tag{4.5}$$

то из (4.3), (4.4) получим

$$-\frac{2}{3}\alpha\beta = 0\tag{4.6}$$

$$\frac{1}{3}\left(\alpha^2 - \beta^2\right) + 1 = 0, \qquad (4.7)$$

с решением

$$\alpha = 0, \qquad \beta = \sqrt{3} , \qquad (4.8)$$

что совпадает с соответствующей асимптотикой, полученной по локальным релятивистским уравнениям Навье-Стокса, Барнетта, «13 полей» и «14 полей».

$$a = \frac{\omega \tau_0}{\zeta_0} \to \infty \tag{4.9}$$

то из уравнения (4.1) имеем

$$\hat{k}^6 - \hat{k}^4 - \hat{k}^2 - 15 = 0, \qquad (4.10)$$

или для вещественной и мнимой части из (4.3), (4.4)

$$\left(\alpha^{6} - 15\alpha^{4}\beta^{2} + 15\alpha^{2}\beta^{4} - \beta^{6} \right) - \left(\alpha^{4} - 6\alpha^{2}\beta^{2} + \beta^{4} \right) - \left(\alpha^{2} - \beta^{2} \right) - 15 = 0$$

$$(4.11)$$

$$\left[6\alpha^{5}\beta - 20\alpha^{3}\beta^{3} + 6\alpha\beta^{5} \right] - - \left[4\alpha^{3}\beta - 4\alpha\beta^{3} \right] - 2\alpha\beta = 0.$$

$$(4.12)$$

$$Breach dependentie$$

$$y = \beta^2 - \alpha^2,$$

$$\xi = \alpha^2 \beta^2,$$
(4.13)

тогда система (4.11), (4.12) принимает вид

$$y^{3} - 12y\xi + y^{2} - y - 4\xi + 15 = 0, \qquad (4.14)$$

$$3y^2 - 4\xi + 2y - 1 = 0 \tag{4.15}$$

Выражая из (4.15) ξ и подставляя в (4.14), имеем

$$y^3 + y^2 - 2 = 0, (4.16)$$

$$(y-1)(y^2+2y+2) = 0.$$
(4.17)

Единственным действительным решением является v = 1 (4.18)

соответственно из (4.15)
$$\xi = 1$$
. (4.19)

Тогда из (4.13) находим, что при $\,\omega\,{ o}\,\infty$

$$\beta_{\infty} = \sqrt{\frac{1+\sqrt{5}}{2}} \approx 1.272,$$

$$\alpha_{\infty} = \frac{1}{\beta_{\infty}} = \sqrt{\frac{2}{1+\sqrt{5}}} \approx 0.786.$$
(4.20)

Соответственно, фазовая скорость волн при $\omega \to \infty$

$$v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta_{\infty}} \approx 0.786c \tag{4.21}$$

$$\frac{v_{ph}^{ur}}{v_s^{ur}} = \frac{\sqrt{3}}{\beta_\infty} = \sqrt{\frac{6}{1+\sqrt{5}}} \approx 1.36.$$
(4.22)

Таким образом, при использовании нелокальных обобщенных релятивистских уравнений Эйлера при $\omega \to \infty$ мы получаем фазовую скорость 0.786*с* (4.21) и ненулевое затухание (4.20).

Отметим, что численные значения скорости «первого звука» в теории «13 полей» (3.5) и «14 полей» (3.11) близки к значению фазовой скорости (4.21), найденной по релятивистским обобщенным уравнениям Эйлера.

Для нахождения полных решений системы уравнений (4.3), (4.4) была получена система дифференциальных уравнений (аналогично (2.7),(2.8)) с дифференцированием по параметру *a*, обозначаемому в дальнейшем как *x*.

Дифференциальное уравнение, которое соответствует вещественной части дисперсионного уравнения:

$$y' \left[2x^{3} \left(3y^{2} - 12z^{2} - 1 \right) + 8x^{2}z + y \left(\frac{1}{3}x + 4x^{3} \right) + x \right] + + z' \left[8x^{2} (y-1) - 4z \left(\frac{1}{3}x + 4x^{3} + 12x^{3}y \right) + \frac{1}{3} \right] + \left(\frac{1}{2}y^{2} - 2z^{2} \right) \left(\frac{1}{3} + 12x^{2} \right) + + 6x^{2} \left(y^{3} - 12yz^{2} \right) + 16xyz + y \left(1 - 6x^{2} \right) - 16xz + 90x^{2} - \frac{13}{2} = 0.$$

$$(4.13)$$

И

Дифференциальное уравнение, которое соответствует мнимой части дисперсионного уравнения:

$$y' \Big(12yzx^3 - 2x^2y + 4x^3z + \frac{1}{3}xz + 2x^2 - \frac{1}{12} \Big) + z' \Big[x^3 \Big(6y^2 - 24z^2 + 4y - 2 \Big) + 8x^2z + x + \frac{1}{3}xy \Big] +$$

$$(4.24)$$

$$3x^2 \Big(6y^2z - 8z^3 \Big) + 2x \Big(4z^2 - y^2 \Big) + 12x^2yz + \frac{1}{3}yz + 4xy + z \Big(1 - 6x^2 \Big) - 26x = 0.$$

В уравнениях (4.23), (4.24) использованы следующие обозначения:

$$\beta^2 - \alpha^2 = y, \ \alpha\beta = z, \ a = x.$$
 (4.25)

Результаты расчетов представлены на рис. 13–16. Видно, что решения нелокальных дисперсионных уравнений во всей области значений *х* являются однозначными – без выбросов и особенностей, присущих локальной релятивистской теории Больцмана.

5. Выводы

Таким образом, можно сделать вывод, что использование нелокальных релятивистских



Рис. 13. Коэффициент затухания α ($w(x) = \alpha(a)$), полученный из обобщенных



Рис. 15. Коэффициент скорости β , ($v_{ph}^{ur} = \frac{c}{\beta}$, $w(x) = \beta(a)$), полученный из обобщенных релятивистских уравнений Эйлера.

обобщенных уравнений Эйлера позволяет на уровне гидродинамического описания получить хорошие результаты во всем диапазоне частот, в том числе при высоких частотах получить ненулевое затухание и единственное, конечное (не превышающее скорости света) значение фазовой скорости. Таких результатов не удавалось получить при использовании локальных теорий. В частности, все локальные теории давали незатухающие решения при больших частотах. Релятивистские уравнения Навье – Стокса и Барнетта приводили к неограниченному возрастанию фа-



Рис. 14. Коэффициент затухания α ($w(x) = \alpha(a)$), полученный из обобщенных релятивистских уравнений Эйлера.



w(*x*) = $\beta(a)$), полученный из обобщенных релятивистских уравнений Эйлера.

зовой скорости распространения волн при больших частотах, что нарушает принцип причинности. Теории «13 полей» и «14 полей» приводили к появлению двух асимптотических решений, кроме того, при расчетах по теории «14 полей» наблюдалась многозначность решений и при других частотах. Данные результаты показывают, что учет нелокальности позволяет существенно улучшить релятивистские гидродинамические уравнения. Указанные результаты имеют принципиальное значение при обработке экспериментальных данных на коллайдерах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cercignani C., Kremer G.M. The relativistic Boltzmann equation: Theory and applications. – Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser Verlag, 2002. 384 p.

 Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Квантовая релятивистская гидродинамика. Часть 1. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2010. 64 с.

3. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Квантовая релятивистская гидродинамика. Часть 2. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2011. 55 с.

4. Alexeev B.V., Ovchinnikova I.V. The generalized relativistic kinetic and hydrodynamic theory. – Part I // J. Nanoelectronics & Optoelectronics. 2010. V. 5. № 3. P. 1–14.

5. Alexeev B.V., Ovchinnikova I.V. The generalized relativistic kinetic and hydrodynamic theory. – Part II // J. Nanoelectronics & Optoelectronics. 2010. V. 5. № 3. P. 15–31.

6. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann physical kinetics. - Amsterdam: Elsevier, 2004. 368 p.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 593.3

ОЦЕНКИ ДЛЯ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ТИПА В НЕЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой

кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kartashov@mitht.ru

азвит метод оценок решений краевых задач теплопроводности обобщенного типа. An estimation method was developed for solutions of boundary problems of thermal conductivity of the generalized type.

Ключевые слова: краевые задачи, движущиеся границы, аналитические решения, оценки решений.

Key words: boundary problems, moving boundaries, analytical solutions, evaluating solutions.

Пусть $\Omega_{t_0} = D \times (0, t_0] = \{(x, t): 0 < x, y(t), 0 < t \le t_0\}$ – нецилиндрическая область в фазовом пространстве (x, t); y(t) > 0 непрерывно– дифференцируемая функция, $y(0) = y_0 > 0;$ $S_{t_0}^1 = (x = 0, 0 < t \le t_0), S_{t_0}^2 = (x = y(t), 0 < t \le t_0),$ $G_0 = (0 \le x \le y_0).$ Через \widetilde{A}_{t_0} обозначим сумму боковой поверхности и нижнего основания области $\Omega_{t_0}: \widetilde{A}_{t_0} = S_{t_0}^1 + S_{t_0}^2 + G_0.$

В области Ω_{t_0} рассмотрим краевую задачу:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + F(x,t), \ (x,t) \in \Omega_{t_0} , \qquad (1)$$

$$T(x,0) = \Phi_0(x), x \in G_0,$$
 (2)

$$\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = h_1(t) \Big[T(x,t) \Big|_{x=0} - \varphi_1(t) \Big], \ t \ge 0 , \qquad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=y(t)} = -h_2(t) \Big[T(x,t)\Big|_{x=y(t)} - \varphi_2(t) \Big], \tag{4}$$

 $t \ge 0$.

Здесь: $h_i(t) > 0$ (i = 1, 2), $h_1^2 + h_2^2 > 0$, $h_i(t) \in C^0(t \ge 0)$ (i = 1, 2); $\varphi_i(t) \in C^0(t \ge 0)$ (i = 1, 2); $\Phi_0(x) \in C^1(G_0)$; $F(x, t) \in C^0(\Omega_{t_0})$.

При этом $T(x,t) \in C^2(\Omega_t) \cap C^0(\overline{\Omega}_{t_0}),$ $grad_x T(x,t) \in C^0(\overline{\Omega}_{t_0}).$

Входящие в (1) – (4) функции рассматриваются в классах из предположения выполнения условий согласования:

$$\frac{d\Phi_0(x)}{dx}\Big|_{x=0} = h_1(0) \Big[\Phi_0(x) \Big|_{x=0} - \varphi_1(0) \Big], \tag{5}$$

$$\frac{d\Phi_0(x)}{dx}\Big|_{x=y_0} =$$

$$= -h_2(0) \bigg[\Phi_0(x) \bigg|_{x=y_0} - \varphi_2(0) \bigg]$$
(6)

Без выполнения условий (5) – (6) начальное

условие (2) задаётся в точках G_0 , а граничные (3) - (4) при t > 0. Тогда краевые функции исходной задачи принадлежат классу: $\Phi_0(x) \in C^0(G_0), \qquad \varphi_i(t) \in C^0(t > 0)$ (i=1,2), $F(x,t) \in C^0(\Omega_{t_0})$. При этом $T(x,t) \in C^2(\Omega_{t_0})$ и не является в общем случае непрерывной вплоть до границы области определения уравнения (1). Следует заметить, что краевые задачи в последнем случае являются достаточно многочисленными для потребностей практики, решаются теми же аналитическими методами, имеют ту же аналитическую форму решения и разница лишь в поведении решений в окрестности граничных точек. Это обстоятельство несколько затрудняет числовые расчеты по найденным (конкретным) решениям в окрестности граничных точек и для ограниченных цилиндрических областей канонического типа (пластина, цилиндр, шар) $(y(t) = l = const, t \ge 0, \Omega_{t_0} =$ $= (0 < x < l, 0 < t \le t_0)$ ряды Фурье – Ханкеля в качестве решений могут расходиться в \widetilde{A}_{t_0} . С этой целью автором в [1-3] разработаны специальные таблицы, улучшающие сходимость указанных рядов до абсолютной и равномерной вплоть до границы области Ω_{t_0} . Новые (модифицированные) решения при этом отличаются от известных классических аналитических решений [4] и являются весьма удобными для числовых расчетов при рассмотрении многих практических вопросов (расчеты теплофизических констант на основе решения обратных задач; определение времени прогрева детали канонической формы; описание кинетики средних интегральных температур и др.).

Характерной особенностью рассматриваемой задачи (1) – (6) является наличие движущейся границы x = y(t) и зависимости от времени относительных коэффициентов теплообмена $h_i(t)$. Подобные задачи возникают в многочисленных проблемах науки и техники, указанных в [1 - 3, 5]. Наличие указанных вре-

менных зависимостей не позволяет получить точные аналитические решения такого рода задач, так как не удаётся согласовать решение уравнения (1) с движением границы и граничными условиями (3) – (4). Попытки осуществить такое согласование приводят к бесконечной системе интегральных уравнений Вольтерра 2 рода, решение которой не представляется возможным. Однако есть другой путь получения информации о температурном состоянии области Ω_{t_0} в (1) – (4), основанный на применении принципа максимума для линейных уравнений параболического типа [6], суть которого в получении априорных оценок снизу и сверху для температурной функции T(x,t), удовлетворяющей (1) – (4), без необходимости решения краевой задачи. Этот подход рассмотрен ниже.

В (1) – (4) перейдём к новой функции U(x,t)с помощью соотношения $T(x,t) = U(x,t)\exp(\lambda t)$, где $\lambda > 0$ – произвольное число. Получим для функции U(x,t):

$$\frac{\partial U}{\partial t} - a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = -\lambda U + F(x,t) \exp(-\lambda t),$$

$$(x,t) \in \Omega_{t_0},$$
(7)

$$U(x,0) = \Phi_0(x), \ x \in G_0,$$
(8)

$$\frac{\partial U}{\partial x}\Big|_{x=0} = h_1(t) [U|_{x=0} - \varphi_1(t) \exp(-\lambda t)], \tag{9}$$

 $t \ge 0$,

$$\frac{\partial U}{\partial x}\Big|_{x=y(t)} = -h_2(t) \left[U\Big|_{x=y(t)} - \varphi_2(t) \exp(-\lambda t) \right]^2$$
(10)
$$t \ge 0.$$

Возьмём произвольное $t_1 \in (0, t_0)$. Возможны три случая: функция $U(x,t) \le 0$ в $\overline{\Omega}_{t_1}$; наибольшее положительное значение U(x,t) в $\overline{\Omega}_{t_1}$ принимает на \widetilde{A}_{t_1} ; наибольшее положительное значение U(x,t) принимает в какой – либо точке $(\widetilde{x}_0, \widetilde{t}_0) \in \Omega_{t_1}$. В первом случае имеем: $\max_{\Omega_{t_1}} U(x,t) \le 0$. Во втором: $0 < \max_{\Omega_{t_1}} U(x,t) \le$ $\le \max_{\widetilde{A}_{t_1}} U(x,t)$. При этом, если точка максимума принадлежит $S_{t_1}^2$, то в ней $(\partial U/\partial x) \ge 0$ и из граничного условия (10) находим: $U(x,t)|_{S_{t_1}^2} \le$ $\le \max[\varphi_2(t)\exp(-\lambda t)];$ если точка максимума принадлежит $S_{t_1}^1$, то в ней $(\partial U/\partial x) \le 0$ и граничное условие (9) даёт оценку $U(x,t)|_{S_{t_1}^1} \le \\ \le \max[\varphi_1(t)\exp(-\lambda t)]$. Таким образом, во втором случае имеем:

$$\begin{split} \max_{\Omega_{t_1}} U(x,t) &\leq \max \left\{ \max_{S_{t_1}^{1}} \left[\max \varphi_1(t) \exp(-\lambda t) \right]; \\ \max_{S_{t_1}^{2}} \left[\max \varphi_2(t) \exp(-\lambda t) \right]; \\ \max_{G_0} \Phi_0(x); \right\}. \quad B \\ \text{третьем случае в точке максимума} \left(\widetilde{x}_0, \widetilde{t}_0 \right) \text{ вы-} \\ \text{полняется соотношение } U_t' &\geq 0, \quad U_{xx}' &\leq 0, \text{ так} \\ \text{что } U_t' - a U_{xx}'' &\geq 0. \quad \text{Из уравнения (7) (которое выполняется в этой точке) находим:} \\ 0 &< \max_{\Omega_{t_1}} U(x,t) &\leq U(\widetilde{x}_0, \widetilde{t}_0) \leq \\ &\leq (1/\lambda) F(\widetilde{x}_0, \widetilde{t}_0) \exp(-\lambda \widetilde{t}_0) \leq \\ &\leq (1/\lambda) \max_{\Omega_{t_1}} \left[F(x,t) \exp(-\lambda t) \right] \end{split}$$

Объединяя все эти три случая и переходя к функции T(x,t), находим для любого $t_1 \in (0,t_0)$ следующую оценку сверху:

$$T(x,t_{1}) \leq \max \left\{ 0; \max_{S_{t_{1}}^{1}} \left[\varphi_{1}(t) \exp \lambda(t_{1}-t) \right]; \\ \max_{S_{t_{1}}^{2}} \left[\varphi_{2}(t) \exp \lambda(t_{1}-t) \right]; \\ \max_{G_{0}} \left[\Phi_{0}(x) \exp(\lambda t_{1}) \right];$$

$$(11)$$

$$(1/\lambda)\max_{\Omega_{t_1}} [F(x,t)\exp\lambda(t_1-t)]$$

Перейдём к нахождению оценки снизу. Здесь также возможны три случая. Функция $U(x,t) \ge 0$ в Ω_{t_1} ; наименьшее отрицательное значение U(x,t) в $\overline{\Omega}_{t_1}$ принимает на \widetilde{A}_{t_1} ; наименьшее отрицательное значение U(x,t)принимает в какой-либо точке $(\tilde{x}_0, \tilde{t}_0) \in \Omega_{t_1}$. В первом случае $\min U(x,t) \ge 0$ при $(x,t) \in \overline{\Omega}_{t_1}$; во втором $0 > \min_{\overline{\Omega}_{t_1}} U(x,t) \ge \min_{\widetilde{A}_{t_1}} U(x,t)$. При этом, если точка минимума принадлежит $S_{t_1}^2$, то в ней $(\partial U/\partial x) \le 0$ и граничное условие (10) оценку $U(x,t)_{S_{t_1}^2} \ge \min[\varphi_2(t)\exp(-\lambda t)];$ даёт если точка минимума принадлежит $S_{t_1}^1$, то в ней $(\partial U/\partial x) \ge 0$ и из граничного условия (9) находим $U(x,t)_{S_{t_1}}^1 \ge \min[\varphi_1(t)\exp(-\lambda t)]$. Таким образом, во втором случае имеем: $\min_{\overline{\Omega}_{t_1}} U(x,t) \ge \min\{\min[\varphi_1(t)\exp(-\lambda t)]\}$ $\min[\varphi_2(t)\exp(-\lambda t)];\min_{G_0}\Phi_0(x);$

В третьем случае в точке минимума $(\tilde{x}_0, \tilde{t}_0)$ выполняется соотношение $U'_t \le 0$, $U''_{xx} \ge 0$, так что $U'_t - aU''_{xx} \le 0$ и находим из уравнения (7) (которое выполняется в этой точке) неравенство $0 > \min_{\Omega_{t_1}} U(x,t) \ge U(\tilde{x}_0, \tilde{t}_0) \ge$

$$\geq (1/\lambda)F(\widetilde{x}_0, \widetilde{t}_0)\exp(-\lambda t_0) \geq .$$

$$\geq (1/\lambda)\min_{\Omega_{t_1}} [F(x, t)\exp(-\lambda t)]$$

Объединяя все эти три случая и переходя к функции T(x,t), находим для любого $t_1 \in (0,t_0)$ следующую оценку снизу:

$$T(x,t_{1}) \geq \min \left\{ 0; \min_{S_{t_{1}}^{1}} [\varphi_{1}(t) \exp \lambda(t_{1}-t)]; \\ \min_{S_{t_{1}}^{2}} [\varphi_{2}(t) \exp \lambda(t_{1}-t)]; \\ \min_{G_{0}} [\Phi_{0}(x) \exp(\lambda t_{1})]; \\ (1/\lambda) \min_{\Omega_{t_{1}}} [F(x,t) \exp \lambda(t_{1}-t)] \right\}.$$

$$(12)$$

Выражения (11) и (12) дают для T(x,t)множество нижних и верхних оценок, каждая из которых зависит от введенного числа $\lambda > 0$. Если эти множества оказываются ограниченными сверху и снизу (при выбранном интервале значений $\lambda > 0$), то они будут иметь точную верхнюю $Sup\{\}$ и точную нижнюю $inf\{\}$ границы. Таким образом, окончательно для решения задачи (1) – (4) при любом $t_1 \in (0, t_0)$ справедливы оценки:

$$\begin{aligned} ⋑_{\lambda>0} \min\left\{0; \min_{S_{t_1}^{1}} \left[\varphi_1(t) \exp \lambda(t_1 - t)\right];\\ &\min_{S_{t_1}^{2}} \left[\varphi_2(t) \exp \lambda(t_1 - t)\right];\\ &\min_{G_0} \left[\Phi_0(x) \exp(\lambda t_1)\right];\\ &(1/\lambda) \min_{\Omega_{t_1}} \left[F(x, t) \exp \lambda(t_1 - t)\right]\right\} \leq \\ &T(x, t_1) \leq \inf_{\lambda>0} \left\{0; \max_{S_{t_1}^{1}} \left[\varphi_1(t) \exp \lambda(t_1 - t)\right]; \right. \end{aligned}$$
(13)
$$&\max_{S_{t_1}^{2}} \left[\varphi_2(t) \exp \lambda(t_1 - t)\right];\\ &\max_{G_0} \left[\Phi_0(x) \exp(\lambda t_1)\right];\\ &\max_{G_0} \left[\Phi_0(x) \exp(\lambda t_1)\right];\\ &(1/\lambda) \max_{\Omega_{t_1}} \left[F(x, t) \exp \lambda(t_1 - t)\right]\right\}.\end{aligned}$$

В неравенствах (13) предполагается, что функция источника F(x,t) > 0; если в (1) – (4) задан тепловой сток F(x,t) < 0, то функция U(x,t) вводится соотношением T(x,t) = $U(x,t)\exp(-\lambda t)$ и все рассуждения полностью повторяются. Если уравнение (1) однородное, то есть F(x,t)=0, то применяя к этому случаю принцип максимума [1], можно записать для любого $t_1 \in (0,t_0)$: $\min_{\Omega_{t_1}} T(x,t) \le T(x,t_1) \le$

$$\leq \max_{\widetilde{A}_{t_{1}}} T(x,t)$$
или более подробно

$$\min \left\{ \min_{S_{t_{1}}^{1}} \varphi_{1}(t); \min_{S_{t_{1}}^{2}} \varphi_{2}(t); \\\min_{G_{0}} \Phi_{0}(x) \right\} \leq T(x,t_{1}) \leq$$

$$\leq \max \left\{ \max_{S_{t_{1}}^{1}} \varphi_{1}(t); \max_{S_{t_{1}}^{2}} \varphi_{2}(t); \\\max_{S_{t_{1}}^{2}} \varphi_{2}(t); \max_{G_{0}} \Phi_{0}(x) \right\}$$

Неравенства (13) справедливы и для первой краевой задачи (в (3) – (4) $1/h_i = 0$). В случае второй краевой задачи (для определённости – тепловой нагрев) для уравнения (1) с начальным условием (2) и граничными условиями

$$\left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\varphi_1(t), \ t \ge 0,$$
(14)

$$\left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=y(t)} = \varphi_2(t), \ t \ge 0.$$
(15)

функция U(x,t) вводится соотношением $T(x,t) = U(x,t) \exp(\lambda x + \beta t)$, где $\lambda > 0$, $\beta > 0$ – пока произвольные числа. Имеем для функции U(x,t):

$$\frac{\partial U}{\partial t} - a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 2\lambda a \frac{\partial U}{\partial x} - \left(\beta - a\lambda^2\right)U + F(x,t)\exp(-\lambda x - \beta t), \ 0 \le x \le y(t), \ 0 < t \le t_0,$$
(16)

$$U(x,0) = \Phi_0(x) \exp(-\lambda x), 0 \le x \le y(0) = y_0 > 0,$$
(17)

$$\frac{\partial U(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=0} = -\varphi_1(t)\exp(-\beta t) - \lambda U(0,t), \qquad (18)$$

 $t \ge 0$,

$$\frac{\partial U(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=y(t)} = \varphi_2(t) \exp[-\lambda y(t) - \beta t] - (19) - \lambda U(y(t),t), \quad t \ge 0.$$

Как и выше, при отыскании оценки сверху рассматриваем три случая. В первом случае $\max_{\Omega_{t_1}} U(x,t) \le 0$; во втором анализируем возможное расположение точки положительного максимума. На $S_{t_1}^1$ имеет место $(\partial U/\partial x) \le 0$ и из (18) находим:

 $U(x,t) \ge \max[(-1/\lambda)\varphi_1(t)\exp(-\lambda t)];$

на $S_{t_1}^2$ выполняется $(\partial U/\partial x) \ge 0$ и (19) даёт $U(x,t) \le \max[(1/\lambda)\varphi_2(t)\exp(-\lambda y(t) - \beta t)];$ в тре-

тьем случае в точке максимума $(\partial U/\partial x) = 0$, $U'_t - aU''_{xx} \ge 0$ и уравнение (16) даёт оценку $U(x,t) \le \max \left\{ F(x,t) / (\beta - a\lambda^2) \right\} \exp(-\lambda x - \beta t) \right\}$ $(\beta > a\lambda^2)$. Переходя к нахождению оценки снизу в первом случае $\min_{\Omega_{t_1}} U(x,t) \ge 0$ и далее анализируем возможное расположение точки отрицательного минимума. На $S^1_{t_1}$ имеем $(\partial U/\partial x) \ge 0$ и из (18) находим:

$$\begin{split} U(x,t) &\leq \min[(-1/\lambda)\varphi_1(t)\exp(-\beta t)]; \\ \text{на } S_{t_1}^2 \text{ выполняется} \\ U(x,t) &\geq \min[(1/\lambda)\varphi_2(t)\exp(-\lambda y(t) - \beta t)]; \\ \text{а во внутренней точке минимума (в } \Omega_{t_1}) \\ U(x,t) &\geq \min\left\{\!\!\!\!\!\left|F(x,t)/\!\!\left(\beta - a\lambda^2\right)\!\!\right|\!\!\!\exp(-\lambda x - \beta t)\!\!\!\right\}. \end{split}$$

Объединяя все случаи (включая оценки в G_0) можно записать для решения второй краевой задачи при любом $t_1 \in (0, t_0)$:

$$\min \left\{ 0; \exp(\lambda x) \max_{S_{t_1}^{1}} \left[(-1/\lambda) \varphi_1(t) \exp\beta(t_1 - t) \right]; (1/\lambda) \exp(\lambda x) \min_{S_{t_1}^{2}} \left[\varphi_2(t) \exp(\beta(t_1 - t) - \lambda y(t)) \right]; \\ \exp(\lambda x + \beta t_1) \min[\Phi_0(x) \exp(-\lambda x)]; \frac{1}{\beta - a\lambda^2} \exp(\lambda x) \min[F(x, t) \exp(-\lambda x + \beta(t_1 - t))] \right] \le \\ \le T(x, t_1) \le \max \left\{ 0; \exp(\lambda x) \min_{S_{t_1}^{1}} \left[(-1/\lambda) \varphi_1(t) \exp\beta(t_1 - t) \right]; \\ \exp(\lambda x) \max_{S_{t_1}^{2}} \left[(1/\lambda) \varphi_2(t) \exp(\beta(t_1 - t) - \lambda y(t)) \right]; \exp(\lambda x + \beta t_1) \max_{G_0} \left[\Phi_0(x) \exp(-\lambda x) \right]; \\ \frac{1}{\beta - a\lambda^2} \exp(\lambda x) \max_{\Omega_1} \left[F(x, t) \exp(-\lambda x - \beta(t_1 - t)) \right] \right\},$$

$$(20)$$

где $\beta > a\lambda^2$, $\lambda > 0$ – произвольное число.

Полученные оценки переносятся на краевые задачи для уравнения вида

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + b \frac{\partial T}{\partial x} + cT + F(x,t), \qquad (x,t) \in \Omega_{t_0},$$

$$(a,b,c=const), \quad \text{так как подстановкой}$$

$$T(x,t) = \exp\left[-bx/2a + \left(c - b^2/4a\right)\right] W(x,t) \quad \text{это}$$
уравнение приводится к виду
$$W'_t = aW''_{xx} + F_1(x,t), \text{ рассмотренному выше.}$$

Полученные оценки позволяют также сформулировать следующий вывод: при $T(x,t)|_{\widetilde{A}_{t_0}} \leq 0$ и $F(x,t) \leq 0$ решение T(x,t) неположительно в $\overline{\Omega}_{t_0}$; при $T(x,t)|_{\widetilde{A}_{t_0}} \geq 0$ и $F(x,t) \geq 0$ решение T(x,t) неотрицательно в $\overline{\Omega}_{t_0}$. Если же $F(x,t) \equiv 0$, то при любом $t_1 \in [0,t_0]$ справедливо $\min_{\widetilde{A}_{t_0}} T \leq$ $\leq T(x,t_1) \leq \max_{\widetilde{A}_{t_0}} T$ что составляет принцип максимума для уравнений параболического типа.

Перейдём теперь к частично ограниченной области $\Omega_{t_0} = \{(x,t): y(t) < x < \infty, 0 < t \le t_0\}$ и пусть T(x,t) удовлетворяет в Ω_{t_0} условиям:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + F(x,t), \ (x,t) \in \Omega_{t_0} \ , \tag{21}$$

$$T(x,0) = \Phi_0(x), \ x \ge y(0) = y_0 > 0,$$
 (22)

$$\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=y(t)} = h(t) \Big[T(x,t) \Big|_{x=y(t)} - \varphi(t) \Big],$$

$$t \ge 0,$$
(23)

$$|T(x,t)| \le M_0, (x,t) \in \overline{\Omega}_{t_0}.$$
(24)
3JECL:

h(t) > 0, y(t) > 0 – непрерывно-дифференцируемые функции;

$$\varphi(t) \in C^{0}(t \ge 0);$$

$$\Phi_{0}(x) \in C^{1}(x \ge y_{0});$$

$$F(x,t) \in C^{0}(\Omega_{t_{0}}).$$

Moreonee permeting $T(x,t) \in C^{2}(\Omega_{t_{0}}) \supset C^{0}(\overline{\Omega}_{t_{0}})$

Искомое решение $T(x,t) \in C^2(\Omega_{t_0}) \cap C^0(\overline{\Omega}_{t_0}),$ $grad_x T(x,t) \in C^0(\overline{\Omega}_{t_0}).$

Найдём оценку модуля решения задачи (21) – (24). Введём подвижную систему координат z = y(t) - x, полагая $U(z,t) \equiv T(x,t)$. Тогда (21) – (24) будут:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} - v(t) \frac{\partial U}{\partial z} + F(z,t),$$

$$(z,t) \in \Omega_{t_0},$$
(25)

$$U(z,0) = \Phi_0(z), \ z \le 0,$$
 (26)

$$\left\lfloor \frac{\partial U}{\partial z} + h(t)U \right\rfloor_{z=0} = h(t)\varphi(t), \ t \ge 0,$$
(27)

$$|U(z,t)| \le M_0, (z,t) \in \Omega_0 = \{-\infty < z < 0, 0 < t \le t_0\}.$$
(28)

Рассмотрим далее прямоугольную область $Q_{t_0}(\varepsilon) = \{(z,t): -\sqrt{2a/\varepsilon} < z < 0, 0 < t \le t_0\}$ и новую функцию

$$W(z,t) = U(z,t)\exp(-\varepsilon t) - F_{1}(z,t),$$

$$F_{1}(z,t) = c_{1} + c_{2}t + (M_{0}/2a)\varepsilon(z^{2} + c_{3}t),$$

$$c_{1} = Sup_{z \leq 0}|\Phi_{0}(z)| + Sup_{t \geq 0}|\varphi(t)|,$$

$$c_{2} = Sup_{\Omega 0}|F(z,t)| + M_{0}\sqrt{2\varepsilon/a}Sup_{t > 0}|v(t)|.$$
(29)

Здесь ε и c_3 — произвольные положительные числа, выбор которых произведём позже. В области $Q_{t_0}(\varepsilon)$ функция W(z,t)удовлетворяет условиям:

$$\frac{\partial W}{\partial t} - a \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} + v(t) \frac{\partial W}{\partial z} =$$

$$= -\varepsilon W - c_2 - \varepsilon (c_1 + c_2 t) -$$
(30)
$$-v(t) (M_0 \varepsilon/a) z - (M_0 \varepsilon/2a) \times$$

$$\times \left[c_3 (1 + \varepsilon t) - (2a - \varepsilon z^2) \right] + F(z, t) \exp(-\varepsilon t),$$

$$W(z, 0) = \Phi_0(z) - c_1 - M_0 \varepsilon z^2 / 2a, \ z \le 0,$$

$$\left[\frac{\partial W}{\partial z} + h(t) W \right] =$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial z}{\partial z} + h(t)\psi \end{bmatrix}_{z=0} = h(t)\varphi(t)\exp(-\varepsilon t) - h(t)F_1(0,t)$$

 $t \ge 0.$
(32)

Зафиксируем $\varepsilon > 0$ и подберём c_3 таким, чтобы выражение при $M_0\varepsilon/2a$ справа в (30) было неотрицательным. Находим для c_3 :

$$c_3 \ge \frac{2a - \varepsilon z^2}{1 + \varepsilon t}.$$
(33)

Покажем теперь, что в области $\overline{Q}_{t0}(\varepsilon)$

функция W(z,t), удовлетворяющая (30) – (32) не может достигать положительного максимума. Действительно, из (31) и (28) - (29) находим: $W(z,0) = \Phi_{-}(z) = 2 - M_{-}(z)^{2} + 2 - (z) = 0$

$$W(z,0) = \Phi_0(z) - c_1 - M_0 \varepsilon z^2 / 2a \le \Phi_0(z) - c_1 \le 0,$$

$$W(z,t)|_{z=-\sqrt{2a/\varepsilon}} \le U(z,t)|_{z=-\sqrt{2a/\varepsilon}} - M_0 - \left(c_1 + c_2t + \frac{M_0 \varepsilon}{2a} c_3t\right) \le 0.$$

Если точка максимума попадает на границу z = 0, то в ней $W'_z \ge 0$ и из (32) и (29) следует: $\max_{z=0} W(z,t) \le \varphi(t) \exp(-\varepsilon t) - -c_1 - c_2 t - M_0 \varepsilon c_3 t/2a \le \varphi(t) - c_1 \le 0,$ $t \ge 0.$

Если точка максимума находится внутри области $\overline{Q}_{t_0}(\varepsilon)$, то в ней $W'_z = 0$ и

 $W'_t - aW''_{zz} \ge 0$ и далее уравнение (30) и соотношения (29) дают:

$$\max_{\mathcal{Q}_{t_0}}(\varepsilon)[\varepsilon W(z,t)] \le F(z,t) \exp(-\varepsilon t) +$$

$$+ v(t)M_0\sqrt{2\varepsilon/a}\left(-\frac{z}{\sqrt{2a/\varepsilon}}\right) - c_2 < < F(z,t) + v(t)M_0\sqrt{\frac{2\varepsilon}{a}} - c_2 \le 0.$$

Это доказывает, что функция W(z,t) вообще не имеет точек положительного максимума в $\overline{Q}_{t_0}(\varepsilon)$. Таким образом: $W(z,t) \le 0$.

Возьмём теперь произвольную точку (z_1,t_1) из полосы $0 \le t \le t_0$. Тогда по доказанному $W(z_1,t_1) \le 0$ при $-\sqrt{2a/\varepsilon} \le z_1 \le 0$. Устремляя в этом неравенстве ε к нулю и учитывая (29), находим

$$U(z_{1},t_{1}) \leq c_{1} + c_{2}t_{1},$$

$$c_{1} = Sup_{z \leq 0} |\Phi_{0}(z)| + Sup_{t \geq 0} |\varphi(t)|;$$

$$c_{2} = Sup_{\Omega_{0}} |F(z,t)|.$$
(34)

Для оценки U(z,t) снизу нужно взять функцию $\widetilde{W}(z,t) = U(z,t)\exp(-\varepsilon t) + F_1(z,t)$, где $F_1(z,t) = c_1 + c_2 t + (M_0 \varepsilon/2a)(z^2 + c_3 t)$, а параметры этой функции имеют те же значения, что и ранее. Функция $\widetilde{W}(z,t)$ неотрицательна на нижнем основании (t=0) области $Q_{t_0}(\varepsilon)$, не имеет точек отрицательного минимума ни на боковых границах $Q_{t_0}(\varepsilon)$, ни внутри $Q_{t_0}(\varepsilon)$. Поэтому $\widetilde{W}(z,t) \ge 0$ при $-\sqrt{2a/\varepsilon} \le z_1 \le 0$, $0 \le t_1 \le t_0$, откуда устремляя ε к нулю, получаем для $U(z_1,t_1)$ оценку снизу

$$U(z_1, t_1) \ge -c_1 - c_2 t_1.$$
(35)

Сведём систему неравенств (34) – (35) в одно неравенство, справедливое для любой точки области $\overline{\Omega}_0$: $|U(z,t)| \le c_1 + c_2 t$. Переходя к функции T(x,t), находим искомую оценку: $|T(x,t)| \le |Sun|_{\infty} = |\Phi_0(x)|_{+}$

$$|I(x,t)| \leq Sup_{x \geq y_0} |\Psi_0(x)| + Sup_{t \geq 0} |\varphi(t)| + tSup_{\Omega_0} |F(x,t)|.$$
(36)

Заметим, что для всех рассмотренных случаев, а именно (1) - (4), (21) - (24) найденные оценки не зависят от значений переменных во времени относительных коэффициентов теплообмена h(t), что является важным моментом при практическом использовании поученных соотношений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 2001. 540 с.

2. Кудинов В.А., Карташов Э.М. Аналитические решения задач тепломассопереноса и термоупругости для многослойных конструкций. – М.: Высшая школа, 2005. 430 с.

3. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. – М.: КолосС, 2010. 480 с.

4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. 600 с.

5. Карташов Э.М. Теплоперенос в нецилиндрических областях (обзор) // Инж.-физ. журн. 2001. Т. 74. № 2. С. 171–195.

6. Ладыженская О.А., Солонников В.А., Уральцева Н.Н. Линейные и квазилинейные уравнения параболического типа. – М.: Наука, 1967. 736 с.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УЛК 536.2.01.24

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ОБОБШЕННОГО УРАВНЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой, Н.А. Михайлова, старший преподаватель

кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова *e-mail: kartashov@mitht.ru*

остроены интегральные соотношения для аналитических решений обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности в декартовой, цилиндрической и сферической системе координат для ограниченных областей канонического типа. Развита теория интегральных преобразований и метод функций Грина.

The integral correlations for analytical solutions to the generalized equation of transient heat conduction simultaneously in the Cartesian coordinate grid, cylindrical and spherical coordinate systems for the limited fields of the canonical type were constructed. The theory of integral transformations and the method of Green's functions were developed.

Ключевые слова: краевые нестационарная теплопроводность, обобщенное уравнение, краевые задачи, функции Грина.

Key words: unsteady heat conduction; generalized equation; boundary value problems; Green's functions.

Метод интегральных преобразований, развитый в [1], незаменим при нахождении аналитических решений краевых залач нестационарного переноса в областях канонического типа (пластина, цилиндр, шар). Его основные достоинства - сведение вычислений к несложным алгоритмическим преобразованиям на основе определения интегрального преобразования, изображения оператора Лапласа, формулы обращения. Близким к этому методу является метод функций Грина [1], в котором участвуют две составляющие: вывод интегрального соотношения для записи аналитических решений краевых задач через функцию Грина и неоднородности в исходной постановке задачи и, собственно, нахождение самой функции Грина. Оба подхода дополняют друг друга. Несмотря на достигнутые успехи в этой области, ряд вопросов остается еще открытым. Один из них - развитие указанных методов для решения краевых задач на основе обобщенного уравнения вида:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2m+1}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + f(x,t), \quad 0 < x < R \left(m = 0; \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

При $m = -\frac{1}{2}$ рассматривается бесконечная пластина, при m = 0 – сплошной (неограниченный) цилиндр, при $m = \frac{1}{2}$ – шар. Так как для $m = 0; \frac{1}{2}$ должны выполняться условия $\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0, t > 0,$ то присоединим к этим

условиям $\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0$, при $m = -\frac{1}{2}$ с тем,

чтобы охватить теорией все три случая в (1) одновременно.

Итак, пусть в D = (0 < x < R, t > 0) заданы: начальное условие

$$T(x,t)\Big|_{t=0} = \Phi_0(x), \quad 0 \le x \le R;$$
(2)

и одно из следующих граничных условий (при x = R):

температурный нагрев

$$0 \le x < R\left(m = 0; \frac{1}{2}\right), 0 < x < R\left(m = -\frac{1}{2}\right),$$
(1)

$$\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0, \ T(x,t)\Big|_{x=R} = \varphi(t), \ t > 0;$$
(3)

тепловой нагрев

$$\frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0, \qquad \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=R} = \left(\frac{1}{\lambda}\right)\varphi(t), \quad t > 0; \qquad (4)$$
нагрев средой

$$\frac{\partial T}{\partial x} \bigg|_{x=0} = 0,$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \bigg|_{x=R} = -h \Big[T(x,t) \Big|_{x=R} - \varphi(t) \Big], \quad t > 0.$$

$$\Phi$$

$$Функция Грина G(x, x', t, \tau) по$$

переменным (x,t) следует определить как решение задачи

$$\frac{\partial G}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{2m+1}{x} \cdot \frac{\partial G}{\partial x} \right), \quad 0 \le x < R \left(m = 0; \frac{1}{2} \right), \\ 0 < x < R \left(m = -\frac{1}{2} \right), \quad (6)$$
$$t > \tau,$$

$$G \left|_{t=\tau} = \frac{1}{x^{2m+1}} \delta(x - x'), \quad 0 < (x, x') < R,$$
$$\frac{\partial G}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \left(\beta_1 \frac{\partial G}{\partial x} + \beta_2 G\right) \Big|_{x=R} = 0, \quad t > \tau,$$

а по переменным (x', τ) следующим образом:

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} + a \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x'^2} + \frac{2m+1}{x'} \cdot \frac{\partial G}{\partial x'} \right) = 0, \quad 0 \le x' < R \left(m = 0; \frac{1}{2} \right), \quad (9)$$

$$\tau < t,$$

$$G \bigg|_{\tau = t} = \frac{1}{\tau^{2m+1}} \delta \left(x' - x \right), \quad 0 < (x', x) < R, \quad (10)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x'}\Big|_{x'=0} = 0, \qquad \left(\beta_1 \frac{\partial G}{\partial x'} + \beta_2 G\right)\Big|_{x'=R} = 0, \quad \tau < t.$$
(11)

(7) В (8) и (11)
$$\beta_1 = 0, \beta_2 = 1$$
 для случая (3);
 $\beta_1 = 1, \beta_2 = 0$ для случая (4); $\frac{\beta_2}{\beta_1} = -h$ для

(8) случая (5); в (7) и (10) $\delta(z)$ – дельта функция Дирака [1].

В дальнейшем удобнее оператор ΔT справа в (1) записывать в виде:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2m+1}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{x^{2m+1}} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(x^{2m+1} \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$
(12)
Рассмотрим равенство

Рассмотрим равенство
(10)
$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Big[T(x',\tau) G(x,x',t,\tau) \Big] = G \frac{\partial T}{\partial \tau} + T \frac{\partial G}{\partial \tau} =$$

(11) $= \frac{a}{x'^{2m+1}} \Big[G \frac{\partial}{\partial x'} \Big(x'^{2m+1} \frac{\partial T}{\partial x'} \Big) - T \frac{\partial}{\partial x'} \Big(x'^{2m+1} \frac{\partial G}{\partial x'} \Big) \Big] + Gf.$
(13)

Умножим обе части (13) на x'^{2m+1} и проинтегрируем по $x' \in (0, R)$.

$$\int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} \frac{\partial}{\partial \tau} (TG) dx' = a \int_{0}^{R} \left[G \frac{\partial}{\partial x'} \left({x'}^{2m+1} \frac{\partial T}{\partial x'} \right) - T \frac{\partial}{\partial x'} \left({x'}^{2m+1} \frac{\partial G}{\partial x'} \right) \right] dx' + \int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} Gf dx' = = a R^{2m+1} \left(G \frac{\partial T}{\partial x'} - T \frac{\partial G}{\partial x'} \right)_{x'=R} + \int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} Gf dx'.$$
(14)

Соотношение (14) справедливо при всех $\tau < t$ и, следовательно, его можно проинтегрировать по τ для $0 < \tau < t - \varepsilon$, где $\varepsilon > 0$ – сколь угодно малое число (при $0 < \tau < t - \varepsilon$ подинтегральная функция слева достаточна регулярна, так как исключена особенность у функции G в точке x' = xпри $\tau = t$). Получим:

$$\int_{0}^{t-\varepsilon} d\tau \int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} \frac{\partial}{\partial \tau} (TG) dx' = aR^{2m+1} \int_{0}^{t-\varepsilon} \left(G \frac{\partial T}{\partial x'} - T \frac{\partial G}{\partial x'} \right)_{x'=R} d\tau + \int_{0}^{t-\varepsilon} \int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} Gf d\tau dx'$$

Вынося, слева оператор $\left(\frac{\partial}{\partial \tau}\right)$ за знак определенного интеграла, находим

$$\int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} (TG)_{\tau=t-\varepsilon} dx' = \int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} (TG)_{\tau=0} dx' + aR^{2m+1} \int_{0}^{t-\varepsilon} \left(G \frac{\partial T}{\partial x'} - T \frac{\partial G}{\partial x'} \right)_{x'=R} d\tau + \int_{0}^{t-\varepsilon} \int_{0}^{R} {x'}^{2m+1} Gf d\tau dx'.$$

Перейдем к пределу при $\varepsilon \to 0$; учитывая (10) и равенство

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{0}^{R} x'^{2m+1} \left[T(x',t-\varepsilon) \cdot G(x,x',t,\tau) \right]_{\tau=t-\varepsilon} dx' = \int_{0}^{R} T(x',t) \delta(x'-x) dx' = T(x,t),$$

получим искомое интегральное соотношение для аналитических решений обобщенного уравнения (1) с краевыми условиями (2)-(5):

$$T(x,t) = \int_{0}^{R} x'^{2m+1} T(x',0) G(x,x',t) dx' + + aR^{2m+1} \int_{0}^{t} \left[G(x,x',t-\varepsilon) \frac{\partial T(x',\tau)}{\partial x'} - T(x',\tau) \frac{\partial G(x,x',t-\tau)}{\partial x'} \right]_{x'=R} d\tau + + \int_{0}^{t} \int_{0}^{R} x'^{2m+1} G(x,x',t-\tau) f(x',\tau) d\tau dx'.$$
(15)

Развитый подход допускает в (1) и (4) зависимости коэффициентов температуропроводности и теплопроводности от времени $a = a(t), \lambda = \lambda(t)$, где a(t) и $\lambda(t)$ неотрицательные кусочногладкие функции в области $t \in [0; \infty]$. Этот случай представляет большой интерес для многих

практических приложений и описан в [1–2]. С учетом зависимости a(t) второе слагаемое в (15)

записывается следующим образом: $R^{2m+1} \int_{0}^{t} a(\tau) \left(G \frac{\partial T}{\partial x'} - T \frac{\partial G}{\partial x'} \right)_{x'=R} d\tau$. Зависимость $\lambda(t)$ в граничном

условии (4) автоматически войдет в интегральное соотношение (15).

Следующий этап исследований – построение интегральных преобразований для обобщенного уравнения (1) на основе теории спектральных задач, развитой в [1].

Пусть $\psi(\gamma x)$ – собственные функции спектральной задачи, удовлетворяющие уравнению Штурма-Лиувилля:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m+1}{x} \cdot \frac{d\psi}{dx} + \gamma^2 \psi = 0, \quad 0 \le x < R\left(m = 0; \frac{1}{2}\right), \\ 0 < x < R\left(m = -\frac{1}{2}\right), \quad (16)$$

 γ – собственные значения.

Переписав (16) в виде: $\frac{d}{dx}\left(x^{2m+1}\frac{d\psi}{dx}\right) + \gamma^2 x^{2m+1}\psi = 0$ убеждаемся, в том, что система функций

 $\{\psi(\gamma_n x)\}$ в области $x \in [0, R]$ ортогональна с весом $P(x) = x^{2m+1}$. Если присоединить к уравнению (16) граничные условия

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad \psi \Big|_{x=R} = 0 \qquad \text{ в случае (3),}$$
(17)

$$\frac{d\psi}{dx}\bigg|_{x=0} = 0, \quad \frac{d\psi}{dx}\bigg|_{x=R} = 0 \qquad \text{ в случае (4),}$$
(18)

$$\frac{d\psi}{dx}\Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{d\psi}{dx}\Big|_{x=R} = -h\psi\Big|_{x=R} \quad \text{ в случае (5),}$$
(19)

то на основании решения сформулированных спектральных задач, найдем собственные функции и собственные значения:

в случае (3)

$$\Psi_{1}\left(\mu_{n}\frac{x}{R}\right) = x^{-m}J_{m}\left(\mu_{n}\frac{x}{R}\right),$$

$$\mu_{n} > 0 - \kappa ophu \qquad ypabhehus \qquad J_{m}(\mu) = 0;$$
(20)

>0-*корни ур* в случае (4)

$$\Psi_2\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) = \begin{cases} x^{-m} J_m\left(\mu_n \frac{x}{R}\right), & n \ge 1, \\ 1, & n = 0, \end{cases}$$

$$(21)$$

 $\mu_0 = 0, \mu_n > 0 (n \ge 1) - \kappa ophu уравнения <math>J_{m+1}(\mu) = 0;$ в случае (5)

$$\psi_{3}\left(\mu_{n}\frac{x}{R}\right) = x^{-m}J_{m}\left(\mu_{n}\frac{x}{R}\right),$$

$$\mu_{n} > 0 - \kappa ophu \quad ypashehus \quad \frac{J_{m}(\mu)}{J_{m+1}(\mu)} = \frac{\mu}{nR}.$$
(22)

Для вычисления квадрата нормы собственных функций используем важный интеграл, полученный специально для этой цели

$$\int_{0}^{R} x J_{m}^{2} (\gamma x) dx = \left\{ \frac{x^{2}}{2} \left[J_{m}^{2} (\gamma x) - \frac{2m}{\gamma x} J_{m} (\gamma x) J_{m+1} (\gamma x) + J_{m+1}^{2} (\gamma x) \right] \right\}_{x=0}^{x=R}.$$
(23)
Teners C vietom (20) = (22) havo jum us (23):

1 еперь с учетом (20) – (22) находим из (23):
Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

$$\left\| \psi_{1} \left(\mu_{n} \frac{x}{R} \right) \right\|^{2} = \left(\frac{R^{2}}{2} \right) J_{m+1}^{2} \left(\mu_{n} \right),$$

$$\left\| \psi_{2} \left(\mu_{n} \frac{x}{R} \right) \right\|^{2} = \begin{cases} \left(\frac{R^{2}}{2} \right) J_{m}^{2} \left(\mu_{n} \right), & n \ge 1, \\ \frac{R^{2(m+1)}}{2(m+1)}, & n = 0, \end{cases}$$

$$\left\| \psi_{3} \left(\mu_{n} \frac{x}{R} \right) \right\|^{2} = \frac{R^{2}}{2} \cdot \frac{J_{m}^{2} \left(\mu_{n} \right)}{\mu_{n}^{2}} \left[\mu_{n}^{2} - 2hRm + (hR)^{2} \right].$$

$$(24)$$

Таким образом, вся необходимая информация для построения интегральных преобразований для обобщенного уравнения (1) получена.

Находим:

1. Интегральное преобразование (граничные условия (3))

$$\overline{T}(\mu_n,t) = \int_0^R x^{2m+1} \psi_1\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) T(x,t) dx,$$
(25)

изображение оператора

$$\int_{0}^{R} x^{2m+1} \psi_{1} \left(\mu_{n} \frac{x}{R} \right) \left(\frac{\partial^{2} T}{\partial x^{2}} + \frac{2m+1}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx = R^{m} \mu_{n} J_{m+1} \left(\mu_{n} \right) T \left(x, t \right) \Big|_{x=R} - \left(\frac{\mu_{n}}{R} \right)^{2} \overline{T} \left(\mu_{n}, t \right),$$
(26)

формула обращения

$$T(x,t) = \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_1 \left(\frac{\mu_n x}{R}\right)}{J_{m+1}^2(\mu_n)} \overline{T}\left(\mu_n \frac{x}{R}\right);$$
(27)

2. Интегральное преобразование (граничные условия (4))

$$\overline{T}\left(\mu_{n},t\right) = \int_{0}^{R} x^{2m+1} \psi_{2}\left(\mu_{n} \frac{x}{R}\right) T\left(x,t\right) dx,$$
(28)

изображение оператора

$$\int_{0}^{R} x^{2m+1} \psi_{2} \left(\mu_{n} \frac{x}{R} \right) \left(\frac{\partial^{2}T}{\partial x^{2}} + \frac{2m+1}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx = R^{m+1} J_{m} \left(\mu_{n} \right) \frac{\partial T \left(x, t \right)}{\partial x} \bigg|_{x=R} - \left(\frac{\mu_{n}}{R} \right)^{2} \overline{T} \left(\mu_{n}, t \right),$$

$$(29)$$

формула обращения

$$T(x,t) = \frac{2(m+1)}{R^{2(m+1)}} \overline{T}(\mu_0,t) + \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_2\left(\mu_n \frac{x}{R}\right)}{J_m^2(\mu_n)} \overline{T}(\mu_n,t);$$
(30)

3. Интегральное преобразование (граничные условия (5))

$$\overline{T}\left(\mu_{n},t\right) = \int_{0}^{R} x^{2m+1} \psi_{3}\left(\mu_{n} \frac{x}{R}\right) T\left(x,t\right) dx,$$
(31)

изображение оператора

$$\int_{0}^{R} x^{2m+1} \psi_{3} \left(\mu_{n} \frac{x}{R} \right) \left(\frac{\partial^{2}T}{\partial x^{2}} + \frac{2m+1}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx = R^{-m} J_{m} \left(\mu_{n} \right) \left[\frac{\partial T \left(x, t \right)}{\partial x} + h T \left(x, t \right) \right]_{x=R} - \left(\frac{\mu_{n}}{R} \right) \overline{T} \left(\mu_{n}, t \right)$$
(32)

формула обращения

$$T(x,t) = \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n^2 \psi_3\left(\mu_n \frac{x}{R}\right)}{J_m^2(\mu_n) \left[\mu_n^2 - 2hRm + (hR)^2\right]} \overline{T}(\mu_n,t).$$
(33)

Имея интегральные преобразования (25) – (33), несложно записать функции Грина $G(x, x', t - \tau)$, путем решения задачи (6) – (8).

$$G(x,x',t-\tau) = \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left[-\left(\frac{\sqrt{a}\mu_n}{R}\right)^2 (t-\tau)\right] \psi_1\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) \psi_1\left(\mu_n \frac{x'}{R}\right)}{J_{m+1}^2(\mu_n)},$$
(34)

$$G(x, x', t-\tau) = \frac{2(m+1)}{R^{2(m+1)}} + \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left[-\left(\frac{\sqrt{a}\mu_n}{R}\right)^2 (t-\tau)\right] \psi_2\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) \psi_2\left(\mu_n \frac{x'}{R}\right)}{J_m^2(\mu_n)},$$
(35)

$$G(x, x', t-\tau) = \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n^2 \exp\left[-\left(\frac{\sqrt{a}\mu_n}{R}\right)^2 (t-\tau)\right] \psi_3\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) \psi_3\left(\mu_n \frac{x'}{R}\right)}{J_m^2(\mu_n) \left[\mu_n^2 - 2hRm + (hR)^2\right]}.$$
(36)

Всякий случай построения функций Грина весьма важен для практических расчетов, так как позволяет автоматически записать аналитические решения краевых задач (1) - (5) при заданных неоднородностях с помощью интегрального соотношения (15). Наличие обобщенного решения для тел канонической формы позволяет изучить важную проблему нестационарного теплообмена: влияния геометрической формы тела на кинетику процесса.

Дальнейшее развитие теории – переход к области $0 < R_1 < x < R_2$, t > 0, что предполагается в дальнейшей публикации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 2001. 540 с.

2. Карташов Э.М. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами: аналит. обзор, посвященный 275-летию РАН // Изв. РАН. Энергетика. 1999. № 5. С. 3–35.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 530.1:539.2

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ НЬЮТОНОВСКОГО ТЯГОТЕНИЯ

Э.Х. Насретдинова, студент, Е.С.Савин, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: ladv.nasretdinova2010@vandex.ru

рамках классической механики для планет Солнечной системы предлагается новая форма гравитационного потенциала. Рассмотрены следующие эффекты: смещение перигелия планет, отклонение световых лучей в поле Солнца, гравитационное смещение спектральных линий.

Within the limits of the classical mechanics for planets of the Solar system a new form of gravitational potential is suggested. The following effects are considered: perihelion advance of the planets, deviation of light beams in the field of the Sun, and gravitational displacement of spectral lines.

Ключевые слова: гравитация, перигелий орбиты, красное смещение, Солнечная система. Key words: gravitation, perihelion of orbit, red shift, Solar system.

Гравитация, являющаяся одним из четырех типов фундаментальных взаимодействий, действует везде, в том числе и в масштабах всей Вселенной, где она определяет движение планет, звезд, галактик... Закон всемирного тяготения, предложенный Ньютоном, позволил объяснить и предсказать с определенной точностью движение небесных тел. Дальнейшие экспериментальные исследования, проведенные с большей точностью, показали, что теорию Ньютона можно рассматривать лишь как приближение, верное только в случае малых скоростей и масс [1]. Особенно остро вопрос о справедливости ньютоновских законов движения возник при обсуждении основной проблемы в астрофизике – выяснением природы темной материи и темной энергии [2, 3]. Вклад в общую энергию светлой энергии (наблюдаемой энергии в различных диапазонах: оптическом, рентгеновском и т.д.), составляющий всего 5%, устанавливается в результате не только наблюдений, но и использования законов движения Ньютона. Одним из предложений выхода из данной ситуации является предположение, что между медленно движущимися телами должно существовать силовое взаимодействие, несколько отличное от ньютоновского притяжения.

Для видоизменения закона тяготения Ньютона имеется множество оснований, в частности для Солнечной системы, не учитывали: ее движения в Галактике, изменения массы Солнца за счет излучения, вращения Солнца и планет вокруг собственных осей, взаимодействия орбитального момента и собственного момента планет и т.д.

Ньютон постулировал свой закон всемирного тяготения, опираясь на законы Кеплера, который использовал наблюдательные данные, полученные Т.Браге для планет Солнечной системы. Модель всемирного тяготения, предложенная Ньютоном, достаточно хорошо описывает второй и третий законы Кеплера. В отношении первого закона более тщательные исследования Солнечной системы выявили

наличие некоторого несоответствия между астрономическими наблюдениями и предсказаниями ньютоновской механики. Было обнаружено медленное вращение перигелия орбиты планеты вокруг Солнца. Траектория планеты оказывается незамкнутой и, следовательно, не выполняется первый закон Кеплера – орбита любой планеты представляет собой неподвижный эллипс, в одном из фокусов которого находится Солнце. В настоящей работе задача о движении планет Солнечной системы рассматривается на основе модифицированной модели ньютоновского тяготения. Отметим, что изменения в классических законах движения рассматривали в работах [4-6]. В [7, 8] проводили экспериментальную проверку справедливости законов Ньютона.

Задача о движении Солнца и планеты, поскольку масса Солнца значительно больше массы любой из планет Солнечной системы, сводится к задаче о движении планеты во внешнем поле Солнца. Для потенциальной энергии планеты, зависящей только от расстояния до неподвижного Солнца, принимаем выражение

$$U(r) = U_{\mu} + \delta U(r) \tag{1}$$

Здесь первое слагаемое является ньютоновским потенциалом

$$U_{\mu} = -\frac{\alpha}{r},\tag{2}$$

где $\alpha = Gm_Cm_n$, G – гравитационная постоянная, m_C и m_n – масса Солнца и планеты, соответственно.

Второе слагаемое в (1) выбираем в виде

$$\delta U(r) = \frac{\beta}{r^2},\tag{3}$$

где $\beta > 0$ – параметр, подлежащий определению из экспериментальных данных.

При движении планеты в поле тяготения Солнца сохраняется полная энергия E и момент импульса M. В полярной системе координат, согласно [9]

$$E = \frac{m_n}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right] + U(r) =$$

$$= \frac{m_n}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{M^2}{2m_n r^2} + U(r)$$
^M
⁽⁴⁾

$$M = m_n r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right) \tag{5}$$

В [4] первое слагаемое – кинетическая энергия, второе – центробежная энергия, третье – потенциальная энергия

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^2}.$$
 (6)

Значения *r*, при которых

$$-\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^2} + \frac{M^2}{2m_n r^2} = E,$$
(7)

определяют границы области движения планеты. При E < 0 область изменения r имеет две границы r_{\min} и r_{\max} , движение является финитным. Из выражения (7) получаем

$$r_{\min} = \frac{P}{1+e}, r_{\max} = \frac{P}{1-e},$$
 (8)

где

$$P = \frac{M_*^2}{\alpha m_n}, M_*^2 = M^2 + 2m_n\beta, e = \sqrt{1 - \left(\frac{2|E|M_*^2}{m_n\alpha^2}\right)}$$
(9)

Параметры *r*_{min} и *r*_{max} являются экспериментально наблюдаемыми величинами, и, кроме того,

$$r_{\min} + r_{\max} = \frac{\alpha}{|E|} \tag{10}$$

и не зависит от β . Можно также *P* и *е* представить в виде

$$P = \frac{2r_{\min}r_{\max}}{r_{\min} + r_{\max}}, e = \frac{r_{\max} - r_{\min}}{r_{\max} + r_{\min}}$$
(11)

Из выражений (4) и (5), учитывая (6) и (9), находим уравнение траектории

$$\varphi = \int \frac{\frac{M}{r^2} dr}{\sqrt{2m_n \left[-|E| + \frac{\alpha}{r} \right]} - \frac{M_*^2}{r^2}} + const$$
(12)

Производя интегрирование, получим

$$\varphi = \frac{M}{M_*} \arccos \frac{\frac{M_*}{r} - \frac{m_n \alpha}{M_*}}{\sqrt{-2m_n |E| + \frac{m_n^2 \alpha^2}{M_*^2}}} + const$$

Полагая начало отсчета угла φ так, чтобы *const* = 0, формулу для траектории можно представить в виде

$$r = \frac{P}{1 + e \cos\left(\sqrt{1 + \frac{2m_n\beta}{M^2}\phi}\right)}$$
(13)

Согласно (13) траектория движения не является замкнутой кривой, она полностью лежит внутри кольца, ограниченного окружностями $r = r_{\min}$ и $r = r_{\max}$, и представлена на рис. 1.

$$\left(P = 2.2; e = 0.6; \sqrt{1 + \frac{2m_n\beta}{M^2}} = 1.1\right)$$



Рис. 1. Траектория движения планеты.

В данном случае первый закон Кеплера не выполняется. При $\beta = 0$ из (13) следует результат Ньютона – орбитой планеты является эллипс.

Движению r_{\min} от r_{\max} до r_{\min} и обратно до отвечает изменение угла поворота траектории

$$\Delta \varphi = 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\frac{M}{r^2} dr}{\sqrt{2m_n \left[= |E| + \frac{\alpha}{r} \right] - \frac{M_*^2}{r^2}}} =$$

$$= \frac{2\pi}{\sqrt{1 + \frac{2m\beta}{M^2}}}$$
(14)

При каждом обороте перигелий орбиты смещается на малую угловую величину $\delta \varphi$

$$\delta\varphi = \Delta\varphi - 2\pi = 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2m\beta}{M^2}}} - 1\right)$$
(15)

Таким образом, изменение движения планеты по сравнению с классической состоит в том, что орбита медленно вращается в своей

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

плоскости в направлении движения самой планеты.

при малых значениях

$$\beta \left(2m_n\beta << M^2, M_*^2 \approx M^2 = \alpha m_n P \right)$$
 из (15)
следует результат, полученный в [9]:

$$\delta\varphi = -\frac{2\pi m_n \beta}{M^2} = -\frac{2\pi\beta}{\alpha P} = -\frac{2\pi\beta_0}{P},\tag{16}$$

где
$$\beta_0 = \beta / \alpha$$
.

Выражение (16) позволяет, зная экспериментальные значения смещения перигелия планет Солнечной системы, оценить параметр потенциальной энергии β_0 .

Таблица 1. Параметры модифицированного гравитационного потенциала.

N⁰	планета	б <i>ф</i> , за 100 лет	$\alpha, \frac{\mathrm{CM}^{5} * \mathrm{r}}{c^{2}}$	P, c_M	/Я ₀ , см
1	Земля	5"	79* 10⁵²	15* 10¹²	10 ⁶
2	Меркурий	43"	44* 10⁵¹	5.5* 10¹²	2* 10[€]
3	Венера	8.4	65* 10⁵²	11* 10¹²	1.2* 10⁶
4	Mapc	1.3	85* 10⁵¹	23* 10¹²	10 ⁶

B общей теории относительности Эйнштейна [10] смещение перигелия планет объясняется релятивистским эффектом. Поскольку гравитационное поле Солнца является слабым, влияние эффектов общей теории относительности на движение планет определяется параметром v^2/c^2 , где v – скорость движения тела в гравитационном поле, c – скорость света. Для Земли v = 29.76 км/с, $c = 3 \cdot 10^5$ км/с и параметр $v^2/c^2 = 9.84 \cdot 10^{-9}$. С другой стороны, предложенной В модифицированной тяготения модели в качестве малого возмущения выступает параметр β_0/r . Для Земли, согласно таблице 1, $\beta_0 = 10^6 \,\mathrm{cm}, \qquad \mathrm{a} \qquad r = 1.5 \cdot 10^{13} \,\mathrm{cm},$ так что $\beta_0/r = 7 \cdot 10^{-8}$. Из сравнения этих двух оценок следует, что влияние релятивистского эффекта на смещение перигелия Земли меньше.

Зависимость координат планеты от времени при движении по орбите может быть найдена интегрированием выражения (4):

$$t = \int \frac{dr}{\sqrt{\frac{2}{m} \left(-|E| + \frac{\alpha}{r}\right) - \frac{M_*^2}{m^2 r^2}}} =$$
$$= \sqrt{\frac{m}{2|E|}} \int \frac{rdr}{\sqrt{-r^2 + \frac{\alpha}{|E|}r - \frac{M_*^2}{2m|E|}}}$$

Учитывая обозначения (9), получим

$$t = \sqrt{\frac{ma_*}{\alpha}} \int \frac{rdr}{\sqrt{a_*^2 e^2 - (r - a_*)^2}},$$
(17)

где $a_* = (r_{\min} + r_{\max})/2$. Сделаем подстановку $r - a_* = -a_* \cos \xi$

Выражение (17) приводится к виду

$$t = \sqrt{\frac{ma_*^3}{\alpha}} \int (1 - e\cos\xi) d\xi =$$

= $\sqrt{\frac{ma_*^3}{\alpha}} (\xi - e\sin\xi) + const.$ (18)

Выбором начала отсчета времени так, чтобы const = 0, параметрическое представление зависимости r от t можно записать в виде

$$r = a_* (1 - e \cos \xi),$$

$$t = \sqrt{\frac{ma_*^3}{\alpha}} (\xi - e \sin \xi) + const$$
(19)

Через параметр 🕻 можно выразить декартовы координаты

$$x = a_* (1 - e \cos \xi) \cos \left[\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2m\beta}{M^2}}} \arccos \frac{\cos \xi - e}{1 - e \cos \xi} \right], y =$$

$$= a_* (1 - e \cos \xi) \sin \left[\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2m\beta}{M^2}}} \arccos \frac{\cos \xi - e}{1 - e \cos \xi} \right]$$
(20)

Время обращения по траектории от r_{min} до r_{max} и обратно, т.е. период движения можно получить из выражения (18):

$$T = \sqrt{\frac{ma_*^3}{\alpha}} \int_0^{2\pi} (1 - e\cos\xi) d\xi = 2\pi \frac{a_*^{3/2}}{\sqrt{Gm_C}}$$
(21)

Отсюда

$$\frac{T^2}{a_*^3} = \frac{4\pi^2}{Gm_C} = const$$
(22)

Квадрат периода пропорционален кубу линейного размера $a_* = (r_{\min} + r_{\max})/2$, в отличие от третьего закона Кеплера, в котором в качестве линейного размера орбиты выступает большая полуось эллипса. Следуя [9], легко показать, что и в случае потенциальной

Эйнштейном были указаны три знаменитых эффекта, могущих служить для проверки общей теории относительности: гравитационное смещение спектральных линий, отклонение световых лучей в поле Солнца и смещение перигелия Меркурия. Рассмотрим эти эффекты в рамках предлагаемой нами модели.

Изучая отклонение света в поле тяготения Солнца, будем рассматривать свет как поток частиц (фотонов), обладающих энергией $E = \hbar \omega$, массой $m = \hbar \omega/c^2$ и моментом импульса $M = \hbar \omega \rho/c$ где ρ – прицельное

Интегрирование дает:

$$\varphi_{0} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\beta}{\hbar\omega\rho^{2}}}} \left[\frac{\pi}{2} + \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{1 + 2\left(\frac{\hbar\omega\rho}{\alpha}\right)^{2}\left(1 + \frac{2\beta}{\hbar\omega\rho^{2}}\right)}}\right) \right]$$

Для значений параметров, характерных для Солнечной системы, выполняются условия $\hbar \omega \rho / \alpha >> 1$ и $\beta / \hbar \omega \rho^2 << 1$. Полагая $\rho \approx R_C$, где R_C – радиус Солнца, получаем для угла отклонения световых лучей выражение

$$\chi = \frac{\sqrt{2Gm_C}}{R_C c^2} \left(1 - \frac{\pi \beta_0}{\sqrt{2R_C}} \right)$$
(26)

Оценка второго слагаемого в (26) при значениях $\beta_0 = 10^6$ см и $R_C = 7 \cdot 10^{10}$ см показывает, что изменение в ньютоновском законе тяготения (6) приводит к $4 \cdot 10^{-3}$ % изменению в угле отклонения света в поле тяготения Солнца.

Рассмотрим эффект гравитационного красного смещения. У фотона, поднимающегося вертикально на высоту *z* в однородном гравитационном поле Земли, происходит уменьшение энергии $E_1 = \hbar v_1$ от ло $E_2 = \hbar v_2 (v_2 < v_1),$ которое компенсируется возрастание потенциальной энергии от $\Pi_1 = 0$ до $\Pi_2 = mgz$, где $m = \hbar v_1/c^2$. Относительная потеря энергии фотонами соответствует относительному изменению их частоты:

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{Gm_3 z}{c^2 r_3^2} \left(1 - \frac{2\beta_0}{r_3} \right)$$
(27)

При $\beta_0 = 10^6$ см и $r_3 = 6369$ км вклад δU в гравитационное смещение частоты составляет 0.3%. Такое изменение могло бы проявиться

расстояние (расстояние, на котором фотон прошел бы мимо центра Солнца, если бы силовое поле отсутствовало). Движение фотонов будет инфинитным и угол отклонения при их пролете вблизи края Солнца будет, согласно [9], равен

$$\chi = \left| \pi - 2\varphi_0 \right|,\tag{23}$$

где угол φ_0 определяется, согласно (12), интегралом

 $\varphi_0 =$

$$=\sqrt{\hbar\omega\rho^2} \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{\left(\hbar\omega + \frac{\alpha}{r}\right) - \frac{2\beta + \hbar\omega\rho^2}{r^2}}}$$
(24)

(25)

при измерении гравитационного смещения частоты **у** – лучей с помощью эффекта Мессбауэра.

Эффект смещения перигелия планет был рассмотрен выше. В заключение рассмотрим опыт, который также мог бы служить для проверки предлагаемой модели тяготения. Рассмотрим колебания точных астрономических часов с секундным маятником, расположенных на поверхности Земли и на высоте *h*. Периоды колебаний

$$T_1 = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g_1}}, T_2 = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g_2}}$$
(28)

В рамках предлагаемой модели

$$g_1 = \frac{Gm}{R^2} \left(1 - \frac{2\beta_0}{R} \right),$$

$$g_2 = \frac{Gm}{(R+h)^2} \left(1 - \frac{2\beta_0}{R+h} \right)$$
(29)

При правильном ходе маятник часов в течение месяца должен делать

$$N = (30 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60)/T_1$$

колебаний в месяц. Поскольку $T_2 > T_1$, то отставание первоначально синхронизированных часов за месяц будет равно

$$\Delta t = N(T_2 - T_1)$$
(30)
Из выражений (28) и (29) следует

$$T_2 - T \approx \frac{h}{R} \left(1 - \frac{2\beta_0}{R} \right) T_1 \tag{31}$$

И при h = 0.5 км, R = 6400 км, $\beta_0 = 10^6$ см отставание часов, вызванное изменением

ньютоновского закона, будет $\Delta t = 0.3$ сек. В измерений такова, что позволяет выявить этот настоящее время точность соответствующих эффект.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гинзбург В.П. О физике и астрономии. – М.: Наука, 1985. 400 с.

2. Riess A.G., Filippenko A.V., Challis P., Clocchiatti A. Observational evidence from supernova for an accelerating Universe and a cosmological constant // Astronom. J. 1998. V. 116. P. 1009–1038.

3. Bertone G., Hooper D., Silk J. Particle dark matter: Evidence, candidates and constraints // Phys. Rep. 2005. V. 405. P. 279–390.

4. Milgram M.A. Modification of the Newtonian dynamics: Implications for galaxies // Astrophys. J. 1983. V. 270. P. 371–383.

5. Дирак П.А. Воспоминания о необычной эпохе. – М.: Наука, 1990. 208 с.

6. Мартынов Л.Ю., Савин Е.С. Динамика неньютоновского осциллятора / Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 2. С. 67–72.

7. Рубаков В.А. Большие и бесконечные дополнительные измерения // Успехи физич. наук. 2001. Т. 171. № 9. С. 913–938.

8. Митрофанов В.П., Пономарева О.И. Экспериментальная проверка закона тяготения для малых расстояний // Журн. эксперимент. и теорет. физики. 1988. Т. 94. С. 16–22.

9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. – М.: Наука, 1988. 215 с.

10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. – М.: Наука, 1967. 460 с.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 536.2.001.24

ОПЕРАЦИОННЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ФУНКЦИЙ ГРИНА ДЛЯ МАЛЫХ ВРЕМЕН, СООВЕТСТВУЮЩИХ РЕШЕНИЮ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ТИПА

О.И. Ремизова, старший преподаватель, М.Л. Соснин, старший преподаватель

кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: olgaremizova69@yandex.ru

астоящая статья посвящена расширению математического аппарата, используемого для решения задач термодинамики, в частности, задач теории теплового удара. Авторами был использован метод функций Грина, что позволило существенно упростить решение соответствующих задач.

This article is dedicated to the expansion of mathematical tools used to solve the problems of thermodynamics, in particular, problems in the theory of thermal shock. The authors used the method of Green's functions, which allowed simplifying the solution of the relevant problems.

Ключевые слова: термодинамика, тепловой удар, функции Грина, теплопроводность, уравнение параболического типа, ряд Фурье.

Key words: thermodynamics, heat stroke, the Green's function, heat conduction, parabolic equation, Fourier series.

При изучении режимов работы элементов различных конструкций в условиях повышенных температур одной из значимых характеристик является величина временного промежутка, для которого ведется исследование. Решения соответствующих тепловых задач нестационарной теплопроводности, в частности на базе уравнений параболического типа, могут быть представлены в виде ряда типа Фурье, что удобно для дальнейшего исследования в случае больших временных значений. В условиях резкого температурного, теплового или нагрева средой принципиальным становится рассмотрение малых временных промежутков. В данной статье авторы предлагают решения аналогичной задачи, представленные в форме, удобной для малых времен, что является особенно актуальным при изучении теплового удара.

Для получения такой формы решения был использован метод функций Грина, идея которого заключается в том, что вначале находится специальное решение задачи теплопроводности того же типа, но более простой и через него дается интегральное представление решения исходной задачи.

Рассмотрим область 0 < x < l; t > 0. Для указанной области постановка краевой задачи нестационарной теплопроводности для уравнения параболического типа имеет вид:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + f(x,t), \quad 0 < x < l_r, \quad t > 0;$$

$$T(x,0) = \Phi_0(x), \quad 0 \le x \le l;$$

$$\left(\beta_{11} \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} - \beta_{12} T(x,t)\right|_{x=0} = -\varphi_1(t), \quad t \ge 0;$$

$$\left(\beta_{21} \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} + \beta_{22} T(x,t)\right|_{x=0} = \varphi_2(t), \quad t \ge 0,$$

$$|T(x,t)| \le \infty,$$

$$\left|T(x,t)\right| \le \infty,$$

$$\left|T(x,t)\right| \le \infty,$$

$$\left|T(x,t)\right| \le \infty,$$

где $\beta_{ij} \ge 0$; $\beta_{i1}^2 + \beta_{i2}^2 > 0$, t = 1, 2; j = 1, 2,

Выпишем интегральное представление решений задачи (1)

$$T(x,t) = \int_{0}^{l} \Phi_{0}(x')G(x,x',t)dx' + a \int_{0}^{t} \left[G(x,x',t-\tau) \frac{\partial T(x',\tau)}{\partial x'} - T(x',\tau) \frac{\partial G(x,x',t-\tau)}{\partial x'} \right]_{x'\in l} d\tau - a \int_{0}^{t} \left[G(x,x',t-\tau) \frac{\partial T(x',\tau)}{\partial x'} - T(x',\tau) \frac{\partial G(x,x',t-\tau)}{\partial x'} \right]_{x'\in 0} d\tau - \int_{0}^{t} \int_{0}^{l} f(x',\tau)G(x,x',t-\tau)d\tau dx',$$

$$(2)$$

где $G(x, x', t, \tau)$ – функция Грина краевой задачи (1), которая является решением следующей задачи:

$$\begin{split} \frac{\partial G}{\partial t} &= a \frac{\partial^2 G}{\partial x^2}, \quad 0 < x < l, \quad t > \tau; \\ G(x, x', t - \tau) \Big|_{t = \tau} &= \delta(x - x'), \quad 0 < x < l; \quad 0 < x' < l; \\ \left(\frac{\partial G}{\partial x} - \beta_1 G \right) \Big|_{x = 0} &= 0, \quad t > \tau; \\ \left(\frac{\partial G}{\partial x} + \beta_2 G \right)_{x = l} &= 0, \quad t > \tau. \end{split}$$

где $\frac{1}{\beta_1} = \frac{1}{\beta_2} = 0$ – для первой краевой задачи; $\beta_1 = \beta_2 = 0$ – для второй краевой задачи;

$$\beta_i = h_i$$
, $(i = 1, 2) - для$ третьей краевой задачи.

Решение задачи (3) может быть представлено в форме ряда Фурье по собственным функциям соответствующей однородной задачи:

 $G(x, x', t - \tau) =$

$$=\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\psi_k(x)\psi_k(x')}{\left\|\psi_k\right\|^2} e^{-\left(\sqrt{a\gamma_k}\right)^2 \left(t-\tau\right)},\tag{4}$$

которое удобно для изучения при больших значениях времени t. В случае же малых значений времени такая форма функции Грина не является удобной по причине плохой сходимости ряда (4).

Рассмотрим случай малых значений времени t и построим, используя операционный метод, соответствующую функцию Грина в форме, отличной от (4). Для этого в соответствующей постановке (3) введем переменную $t' = t - \tau$ t' > 0) (так что теперь И положим ∞

$$\overline{G}(x,x',p) = \int_{0}^{\infty} e^{-pt'} G(x,x',t) dt'.$$

В пространстве изображений преобразованная задача будет иметь следующий вид: (5)

$$\frac{d^{2}\overline{G}(x,x',t')}{dx^{2}} - \frac{p}{a}\overline{G}(x,x',t') =$$

$$= -\frac{1}{a}\delta(x-x'); \ 0 < x < l, \ 0 < x' < l$$

$$\frac{d\overline{G}(x,x',t')}{dx} /_{x=0} = \beta_{1}\overline{G}(x,x',t') /_{x=0};$$
(5.1)
$$\frac{d\overline{G}(x,x',t')}{dx} /_{x=l} = -\beta_{2}\overline{G}(x,x',t') /_{x=l}.$$
(5)

Общее решение задачи запишем в виде:

$$\overline{G}(x, x', p) = Ach \frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}} + Bsh \frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}} +$$

$$, \frac{1}{\sqrt{ap}} ch \frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}} \cdot \int_{0}^{x} \delta(\xi - x') sh \xi \sqrt{\frac{p}{a}} d\xi +$$
(6)

$$+\frac{1}{\sqrt{ap}}sh\frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}}\int_{x}^{l}\delta(\xi-x')ch\xi\sqrt{\frac{p}{a}}d\xi$$

Используя свойства δ -функции, преобразуем выражение (6).

(3)

Необходимо рассмотреть два случая в зависимости от положения точки х':

1.
$$0 < x' < x < l$$

$$\int_{0}^{x} \delta(\xi - x') sh \frac{\xi \sqrt{p}}{\sqrt{a}} d\xi = sh \frac{x' \sqrt{p}}{\sqrt{a}};$$

$$\int_{x}^{l} \delta(\xi - x') ch \frac{\xi \sqrt{p}}{\sqrt{a}} d\xi = 0 \text{ M тогда}$$

$$\overline{G}(x, x', p) = Ach \frac{x \sqrt{p}}{\sqrt{a}} + Bsh \frac{x \sqrt{p}}{\sqrt{a}} +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{ap}} ch \frac{x \sqrt{p}}{\sqrt{a}} sh \frac{x' \sqrt{p}}{\sqrt{a}}$$
2. $0 < x < x' < l$

$$\int_{0}^{x} \delta(\xi - x') sh \frac{\xi \sqrt{p}}{\sqrt{a}} d\xi = 0;$$

$$\int_{x}^{l} \delta(\xi - x') ch \frac{\xi \sqrt{p}}{\sqrt{a}} d\xi = ch \frac{x' \sqrt{p}}{\sqrt{a}}$$
(6.1)

и тогда

$$\overline{G}(x, x', p) = Ach \frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}} + Bsh \frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}} + \frac{1}{\sqrt{ap}} sh \frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}} ch \frac{x'\sqrt{p}}{\sqrt{a}}$$
(6.2)

Далее, подставляя условие (5.1) в (6.2) и (5.2) в (6.1), находим А и В, подставляем в (6) и после несложных преобразований приходим к выражению:

$$\overline{G}(x, x', p) = \frac{\left\{\frac{\beta_2}{\sqrt{ap}} sh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(l-x')\right) + \frac{1}{a}ch\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(l-x')\right)\right\}ch\frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}}}{\left(\sqrt{\frac{p}{a}} + \beta_1\beta_2\sqrt{\frac{a}{p}}\right)sh\frac{l\sqrt{p}}{\sqrt{a}} + (\beta_1 + \beta_2)ch\frac{l\sqrt{p}}{\sqrt{a}}} + (\beta_1 + \beta_2)ch\frac{l\sqrt{p}}{\sqrt{a}}}$$
(7)

$$+\frac{\left\{\frac{\beta_{1}\beta_{2}}{p}sh\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(l-x')\right)+\frac{\beta_{1}}{\sqrt{ap}}ch\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(l-x')\right)\right\}sh\frac{x\sqrt{p}}{\sqrt{a}}}{\left(\sqrt{\frac{p}{a}}+\beta_{1}\beta_{2}\sqrt{\frac{a}{p}}\right)sh\frac{l\sqrt{p}}{\sqrt{a}}+\left(\beta_{1}+\beta_{2}\right)ch\frac{l\sqrt{p}}{\sqrt{a}}}$$

Дальнейшие тождественные преобразования мы не приводим по причине их громоздкости. Отметим лишь, что здесь была использована следующая формула:

$$\gamma_1 sh(x) + \gamma_2 ch(x) = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} e^x \left[1 - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} e^{-2x} \right]$$

Окончательно получаем:

$$\overline{G}(x,x',p) = \frac{1}{2\sqrt{ap}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{\left(\sqrt{p} - \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n} \left(\sqrt{p} - \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n}}{\left(\sqrt{p} + \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n} \left(\sqrt{p} + \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n}} \exp\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(-2nl - x' + x)\right) + \frac{\left(\sqrt{p} - \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n+1} \left(\sqrt{p} - \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n}}{\left(\sqrt{p} + \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n+1} \left(\sqrt{p} + \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n}} \exp\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(-2nl - x' - x)\right) + \frac{\left(\sqrt{p} - \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n} \left(\sqrt{p} - \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n+1}}{\left(\sqrt{p} + \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n} \left(\sqrt{p} + \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n+1}} \exp\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(-2l(n+1) + x' + x)\right) + \frac{\left(\sqrt{p} - \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n+1} \left(\sqrt{p} - \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n+1}}{\left(\sqrt{p} + \beta_{1}\sqrt{a}\right)^{n+1} \left(\sqrt{p} - \beta_{2}\sqrt{a}\right)^{n+1}} \exp\left(\sqrt{\frac{p}{a}}(-2l(n+1) + x' - x)\right)\right).$$
(8)

В пространстве оригиналов решение принимает следующий вид:

$$\begin{split} G(x, x', t) &= \int_{0}^{t} f_{1}(\tau) f_{2}(t - \tau) d\tau \\ f_{1}(t) &= \int_{0}^{t} f_{1}^{(1)}(\tau) f_{1}^{(2)}(t - \tau) d\tau \\ \hline f_{1}^{(1)}(t) &= \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \int_{0}^{\infty} e^{-C\tau} L_{n} (2C\tau) e^{-\frac{\tau^{2}}{4t}} d\tau, \\ f_{1}^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \int_{0}^{\infty} e^{-D\tau} L_{n} (2D\tau) e^{-\frac{\tau^{2}}{4t}} d\tau, \\ f_{2}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \int_{0}^{\infty} e^{-D\tau} L_{n} (2D\tau) e^{-\frac{\tau^{2}}{4t}} d\tau, \\ f_{2}^{(i)}(t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi t^{3}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{i}^{2}}{32t}\right) D_{2}\left(\frac{\alpha_{i}}{2\sqrt{2t}}\right) + \frac{C\alpha_{i}}{4\sqrt{\pi t^{3}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{i}^{2}}{16t}\right) \\ f_{2}^{(i,1)}(t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi t^{3}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{i}^{2}}{32t}\right) D_{2}\left(\frac{\alpha_{i}}{2\sqrt{2t}}\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_{i}^{2}}{16t}\right) \\ \pi e \ C &= \beta_{1}\sqrt{a}, \qquad D = \beta_{2}\sqrt{a}, \\ \alpha_{1} &= (-x' + x - 2nl)/\sqrt{a}; \qquad \alpha_{2} = (-x' - x - 2nl)/\sqrt{a}; \\ \alpha_{3} &= (x' + x - 2(n+1)l)/\sqrt{a}; \qquad \alpha_{4} = (x' - x - 2(n+1)l)/\sqrt{a}. \end{split}$$

Здесь $L_n(z)$ – полиномы Лаггера, $D_n(z)$ – функция параболического цилиндра. Рассмотрим каждый случай более подробно.

Для задач 1.1, 1.2, 2.1 и 2.2:

$$G(x,x',t) = \frac{1}{2\sqrt{a\pi(t-\tau)}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^l \left[\exp\left(-\frac{(2nl+x'-x)^2}{4a(t-\tau)}\right) + (-1)^m \exp\left(-\frac{(2nl+x+x')^2}{4a(t-\tau)}\right) \right]_{\tau}$$

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 3

здесь l = n для задач 1.2 и 2.1 и l = 0 для задач 1.1 и 2.2; m = 1 для задач 1.1 и 1.2 и m = 0 для задач 2.1 и 2.2.

Для задач 1.3, 2.3, 3.1 и 3.2:

$$G(x, x', t, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{a}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{0}^{t-\tau} f_1(z) f_2((t-\tau) - z) dz ,$$

rge $f_1(t) = \frac{(-1)!}{\sqrt{\pi t}} \int_{0}^{\infty} \exp\left(-h_m \sqrt{a} z - \frac{z^2}{4t}\right) L_n\left(2h_2 \sqrt{a} z\right) dz ,$

здесь l = n для задач 1.3 и 3.1 и l = 0 для задач 2.3 и 3.2; m = 1 для задач 3.1 и 3.2 и m = 2 для задач 1.3 и 2.3.

$$f_{2}(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi t^{3}}} \left\{ \sum_{i=1}^{4} (-1)^{i} \exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{8(t-\tau)}\right) D_{2}\left(\frac{k_{i}}{\sqrt{2(t-\tau)}}\right) + h_{2}\sqrt{a} \sum_{i=1}^{2} (-1)^{i-1} \left(k_{2i-1} \exp\left(-\frac{k_{2i-1}^{2}}{4(t-\tau)}\right) - k_{2i} \exp\left(-\frac{k_{2i}^{2}}{4(t-\tau)}\right) \right) \right\}$$

для задачи 1.3,

$$f_{2}(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi t^{3}}} \left\{ \sum_{i=1}^{2} \left[\exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{8(t-\tau)}\right) D_{2}\left(\frac{k_{i}}{\sqrt{2(t-\tau)}}\right) + h_{2}\sqrt{a}k_{i}\exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{4(t-\tau)}\right) + \right] + \sum_{i=3}^{4} \sqrt{\pi(t-\tau)} \exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{8(t-\tau)}\right) D_{1}\left(\frac{k_{i}}{\sqrt{2(t-\tau)}}\right) - h_{2}^{2}ak_{i}\exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{4(t-\tau)}\right) \right\}$$

для задачи 2.3,

$$f_{2}(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi t^{3}}} \left\{ \sum_{i=1}^{4} (-1)^{i+1} \exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{8(t-\tau)}\right) D_{2}\left(\frac{k_{i}}{\sqrt{2(t-\tau)}}\right) + h_{1}\sqrt{a} \sum_{i=1}^{2} (-1)^{i-1} \left(k_{2i-1} \exp\left(-\frac{k_{2i-1}^{2}}{4(t-\tau)}\right) - k_{2i} \exp\left(-\frac{k_{2i}^{2}}{4(t-\tau)}\right)\right) \right\}$$

для задачи 3.1,

$$f_{2}(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi t^{3}}} \left\{ \sum_{i=1}^{4} \exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{8(t-\tau)}\right) D_{2}\left(\frac{k_{i}}{\sqrt{2(t-\tau)}}\right) + h_{1}\sqrt{a} \sum_{i=1}^{2} (-1)^{i+1} \left(k_{i} \exp\left(-\frac{k_{i}^{2}}{4(t-\tau)}\right) - k_{2i} \exp\left(-\frac{k_{2i}^{2}}{4(t-\tau)}\right)\right) \right\},$$

для задачи 3.2. Злесь

$$k_1 = (2nl + x' - x)/\sqrt{a}, \quad k_2 = (2nl + x' + x)/\sqrt{a},$$

 $k_3 = (2(n+1)l - x' - x)/\sqrt{a}, \quad k_4 = (2(n+1)l - x' + x)/\sqrt{a}$ для задач 1.3 и 2.3;
 $k_1 = (2nl - x' + x)/\sqrt{a}, \quad k_2 = (2(n+1)l - x' - x)/\sqrt{a},$
 $k_3 = (2nl + x' + x)/\sqrt{a}, \quad k_4 = (2(n+1)l + x' - x)/\sqrt{a}$ для задач 3.1 и 3.2.
ЛИТЕРАТУРА:

1. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. 600 с.

2. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 2001. 540 с.

3. Карташов Э.М. Метод функций Грина при решении краевых задач для уравнений параболического типа в нецилиндрических областях // Докл. АН РФ. 1996. Т. 351. № 1. С. 32–36.

4. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1966. 724 с.

5. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. – М.: Высшая школа, 1965. 446 с.

6. Карслоу Х., Егер Д. Операционные методы в прикладной математике. – М.: ГИИЛ, 1948. 291 с.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

ВСЕРОССИЙСКИЙ СЕМИНАР-СОВЕЩАНИЕ ЗАВЕДУЮЩИХ КАФЕДРАМИ БИОТЕХНОЛОГИИ

В.И. Швец, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: biotechnology@mtu-net.ru

4-5 марта 2011 года в Казанском государственном технологическом университете состоялся семинар-совещание заведующих кафедрами биотехнологии вузов Российской Федерации. На совещании присутствовали заведующие и ведущие преподаватели 18 кафедр, проводящих подготовку кадров по биотехнологии, а также представители промышленности и академических институтов из 14 городов России. Возглавлял работу форума заведующий кафедрой биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, академик РАМН В.И. Швец – председатель секции «Биотехнология» Учебно-методического объединения (УМО) вузов России по образованию в области химической технологии и биотехнологии.

В своем выступлении В.И. Швец обозначил роль биотехнологии в России, приоритетные направления ее развития в промышленности, медицине и образовании. На пленарном заседании выступили: ректор КГТУ Г.С. Дьяконов, заместитель министра сельского хозяйства Республики Татарстан М.Г. Нуртдинов, вицепрезидент компании «Татнефтехиминвестхолдинг» И.А. Якушев, президент Общества биотехнологов России Р.Г. Василов, директор Института биохимии им. А.Н. Баха РАН В.О. Попов, руководитель Учебно-научного центра Института биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН Т.В. Овчинникова, заместитель председателя УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии, проректор РХТУ им. Д.И. Менделеева В.Е. Кочурихин, проректор МИТХТ им. М.В. Ломоносова В.А. Соломонов.

На пленарном заседании речь шла о

состоянии и перспективах развития биотехнологий в России, российской технологической платформе «Биоиндустрия и биоресурсы» БИОТЕХ 2030». Содержание и качество биотехнологического образования раскрыла в своем выступлении руководитель Учебно-научного центра ИБХ РАН Т.В. Овчинникова.

На круглом столе обсуждались вопросы стратегии и методики подготовки специалистов-биотехнологов: опыт выстраивания гибких образовательных траекторий, новые модели подготовки бакалавров и магистров, необходимый и достаточный объем математических, химических, экологических дисциплин в учебном плане подготовки, степень раскрытия содержания учебных модулей в сети Интернет и многое другое. Было высказано немало предложений по совершенствованию образовательных программ в этой сфере. В частности, было принято решение обратиться в УМО с просьбой утвердить следующие профили бакалавриата по направлению 240700 «Биотехнология»:

Академический бакалавриат: 240710 – биотехнология <u>Прикладной бакалавриат</u>: 240720 – промышленная биотехнология 240730 – агробиотехнология 240740 – пищевая биотехнология 240750 – медицинская биотехнология 240760 – экобиотехнология.

Кроме того, вузам, осуществляющим подготовку биотехнологов, было рекомендовано принять за основу примерный учебный план бакалавриата по направлению 240700 «Биотехнология», разработанную комиссией УМО под руководством академика РАМН В.И. Швеца.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

ШЕСТОЙ МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС «БИОТЕХНОЛОГИЯ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ» В.И. Швец, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: biotechnology@mtu-net.ru

21-25 марта 2011 года в Москве состоялся Шестой международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития». Программа конгресса охватывала широкий круг вопросов: фундаментальная биотехнология; биотехнология и медицина; биотехнология и сельское хозяйство: биотехнология и промышленность; биотехнология и окружающая среда; биотехнология, инновации; финансы и бизнес в биотехнологии; биотехнология и образование; биоинформатика и другие. В конгрессе принимало участие свыше 3000 ученых, представителей промышленности, бизнесменов, общественных деятелей, преподавателей, научсотрудников, аспирантов, студентов, ных школьников. Широко были представлены Российская академия наук, Российская академия медицинских наук, Российская академия сельскохозяйственных наук. вузы. отраслевые организации, коммерческие структуры из различных регионов России, государственные структуры, средства массовой информации и телевидения и т.д. Активно участвовали в конгрессе зарубежные ученые. Дальнее зарубежье было представлено следующими странами: США, Китай, Индия, Германия, Франция, Канада, Бельгия, Голландия, Норвегия, Израиль, Швейцария, Финляндия, Швеция, Польша; ближнее зарубежье: Украина, Казахстан, Белоруссия, Армения, Узбекистан.

Достойно выглядел на конгрессе наш университет. С устными докладами выступили: на секции «Нанобиотехнология» профессор кафедры биотехнологии и бионанотехнологии А.Е. Степанов – «Получение комплексных препаратов липосом» и профессор той же кафедры А.П. Каплун – «Современное состояние и перспективы применения наноэмульсий и мицеллярных растворов в биотехнологии»; на секции «Биотехнология и образование» доцент кафедры биотехнологии и бионанотехнологии А.Б. Пшеничникова – «Система подготовки высококвалифицированных кадров для биофармацевтической промышленности в МИТХТ им. М.В. Ломоносова»; на секции «Биоинформатика» ассистент кафедры информационных технологий О.А. Угольникова – «Использование медицинских предметных рубрик для обобщения опубликованных результатов биомедицинских исследований».

На различных секциях конгресса кафедрой биотехнологии и бионанотехнологии и кафелрой информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова было представлено 15 стендовых сообщений. В период конгресса проходил конкурс молодых ученых (председателем комиссии был В.И. Швец), в котором участвовало свыше 200 человек. Наш университет выдвинул для участия в конкурсе 15 человек. Одним из победителей конкурса с денежной премией стала аспирантка кафедры биотехнологии и бионанотехнологии Ю.Л. Микулович с работой «Ингибирующее действие лизофосфатидилхолина и продуктов гидролиза кардиолипина на рост Mycobacterium tuberculosis H37Rv in vitro». Остальные наши участники конкурса также выступили очень достойно и все были награждены Почетными дипломами и памятными медалями.

В период работы конгресса проходила IX Международная специализированная выставка «Мир биотехнологии 2011» по тематике конгресса. На выставке экспонировались стенды свыше 100 организаций, которые принимали участие в конгрессе. Наш университет представляли стенды кафедр химии и технологии биологически активных соединений, биотехнологии и бионанотехнологии, химии и технологии высокомолекулярных соединений. По результатам конкурса этой выставки «Лучшая продукция специализированной выставки «Мир биотехнологии 2011» стенды кафедры химии и технологии биологически активных соединений «Иммуночипы для скрининга врожденных аномалий развития плода и новорожденных с применением металлопорфиринов в качестве флуоресцентных зондов» и «Окисленные полиненасыщенные жирные кислоты – регуляторы жизнедеятельности плесневых грибов» награждены медалями за разработки.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

ТРЕТИЙ РОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «БИОФАРМА – 2011: ОТ НАУКИ К ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

В.И. Швец, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: biotechnology@mtu-net.ru

16-20 мая 2011 г. в г. Тель-Авив (Израиль) прошел Третий симпозиум «Биофарма-2011: от науки к промышленности». Первый подобный симпозиум состоялся два года назад в Анталии (Турция), второй - год назад в Ереване (Армения). Симпозиум собрал 70 человек (в прошлом году примерно столько же) из России, Украины, Белоруссии, Австрии, Германии, Японии, США, Израиля. В числе основных организаторов симпозиума выступила наша академия (кафедра биотехнологии и бионанотехнологии). На симпозиуме были представлены Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Пущинский научный центр РАН, Опытное биотехнологическое производство ИБХ РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Московский государственный университет путей сообщения, Гематологический научный центр РАМН, Медицинский радиологический научный центр РАМН, НИИ биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН, Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения, С-Петербургская химикофармацевтическая академия, Институт биоорганической химии Республики Беларусь, Харьковский государственный политехнический университет. Из производственных и сервисных компаний в симпозиуме участвовали Центр высоких технологий Хим-Рар, «Генериум», «Биопроцесс», «Биомед», «Комбиотех», «Мастерклон», «Сарторос», «Физлабприбор», «Медианафильтр», «Диаэм», GH Bio Quenta Consulting (Австрия), R-Pharm (США), УМС Europe GmbH (Германия), УМС Со (Япония) и др. Интерес к симпозиуму проявила и госкорпорация «Роснано».

Симпозиум был посвящен таким проблемам, как фундаментальные исследования в биофармацевтике, биотехнологии генно-инженерных эукариотических и прокариотических продуцентов, в создании и технологии внедрения адресных нанобиотехнологических препаратов, технологические методы и аппаратурное оформление процессов в биофармацевтике, особенности методов контроля качества и стандартизации биофармпрепаратов, особенности доклинической и клинической оценки эффективности и безопасности биофармпрепаратов, проблемы регулирования обращения лекарственных средств, особенности лицензирования производства и регистрации лекарственных средств, внедрения и функционирования GMP и других стандартов обеспечения качества, включая гармонизацию с регуляторными требованиями ЕС. Активно рассматривались проблемы и направления подготовки квалифицированных кадров в этой области.

Наша академия была представлена несколькими преподавателями и аспирантами кафедры биотехнологии и бионанотехнологии и рядом студентов новой магистерской программы «Технология биофармацевтических препаратов».

В программе симпозиума были заслушаны следующие наши доклады: «Исследования факторов риска при производстве препаратов на основе биотехнологии» (авторы - Ю.М. Краснопольский, А.Е. Степанов, В.И. Швец), «Новые данные о биологических свойствах нано- и микрочастиц» (авторы – А.П. Каплун, Д.А. Безруков, В.И. Швец), «Наночастицы в биофарме – валидация и верификация» (авторы – А.Е. Степанов, А.П. Каплун, Ю.М. Краснопольский, В.И. Швец), «Разработка технологии получения активной фармацевтической субстанции отечественного препарата ПЭГилированного рекомбинантного колониестимулирующего фактора» (один из авторов наш аспирант И.А. Пучков), «Разработка технологии получения компонентов фибринового клея» (один из авторов доклада наш студент Д. Коржавин), «Стратегия проведения ренатурации рекомбинантных белковпредшественников на примере аналога человеческого инсулина, инсулин-гларгина» (один из авторов доклада наша студента Е.Харюнина), «Практическое использование хроматографических колонок УМС Triart C18 для аналитического контроля биофармацевтических производств» (один из авторов доклада наша студентка Д. Парамонова). Особый интерес на симпозиуме вызвала проблема подготовки кадров в биофармацевтичесой промышленности после того, как были заслушаны доклады Биглова Р.Р., Соломонова В.А., Швеца В.И. «Принципы создания новых образовательных технологий на базе образовательных стандартов третьего поколения» и Пшеничниковой А.Б., Брагиной Н.А., Биглова Р.Р., Байрамашвили Д.И., Швеца В.И. «Стратегия подготовки специлистов для биофармацевтической отрасли».

В конце симпозиума всеми участниками было высказано мнение о полезности симпозиумов данного направления и о целесообразности проведения подобной встречи в следующем году.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии

2. Химии и технологии органических веществ

3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений

4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе

5. Химии и технологии неорганических материалов

6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов

7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии

8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

• С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru

• Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.

• Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

• Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.

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.