

ISSN 2415-7058

**Вестник
Донецкого
национального
университета**



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

2/2018

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

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

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

Ответственные секретари: канд. физ.-мат. наук, доц. **Е.В. Алтухов**; канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**

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

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

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

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

Executive Secretaries: Cand. of phys. and math., docent **E.V. Altukhov**, Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**

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

Адрес редакции: ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 283001

Тел: (062) 302-92-56, 302-92-93

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

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

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

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
Протокол № 7 от 29.06.2018 г.*

© ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Механика

- Бондаренко Н.С., Гольцев А.С.* Исследование влияния длины теплоизолированного разреза при термоупругом изгибе изотропных пластин 3
- Глушанков Е.С.* Периодическая задача термоэлектромагнитоупругости для пьезопластики с эллиптическими отверстиями или трещинами 12
- Калоеров С.А.* Общие решения задач для многосвязных анизотропных полуплоскости и полосы 22
- Моисеенко И.А., Кисель Е.С.* Распространение волн в анизотропных неоднородных цилиндрах секторного сечения со свободной или жестко закрепленной граничной поверхностью 36
- Царенко С.Н.* Динамика изгибных колебаний предварительно нагруженных стержней с квадратичной неоднородностью изгибной жесткости 54

Химические науки

- Гребенюк С.А., Хилько С.Л., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.* Особенности строения оксимов имидазолиевого ряда в растворах. II. Дихлорид 1,3-бис(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана в D₂O 62
- Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.* Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот 72
- Игнатьева В.В., Игнатов А.В., Моренко В.В.* Расчет термодинамических характеристик образования пента- и декавольфрамоиттербиат-анионов 80
- Сигаева А.К., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В.* Кинетика окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксоборатами в присутствии ПАВ 89
- Гуровская М.К., Прокопьева Т.М., Панченко Б.В., Михайлов В.А.* Дикатионные четвертичные аммониевые ПАВ с реакционноспособным противоионом в процессах расщепления ацилсодержащих субстратов 96

Bulletin of Donetsk National University

SCIENTIFIC JOURNAL

FOUNDED IN 1997

Series A. Natural Sciences

No 2

Donetsk 2018

CONTENTS

Mechanics

- Bondarenko N.S., Goltsev A.S.* Investigation of the influence of the length of heat-insulated cut at the thermoelastic bending of isotropic plates 3
- Glushankov E.S.* The periodic thermoelectromagnetoelasticity problem for the piezoplate with elliptic holes or cracks 12
- Kaloerov S.A.* The general solutions for the problems for multiply connected anisotropic semi-infinite plate and strip 22
- Moiseyenko I.A., Kisel K.S.* Propagation of waves in anisotropic inhomogeneous cylinders of sector cross section with a free or rigidly fixed boundary surface 36
- Tsarenko S.N.* Dynamics of flexural vibrations of preloaded rods with quadratic inhomogeneity of bending stiffness 54

Chemical sciences

- Grebeniuk S.A., Khil'ko S.L., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A.* Structure peculiarities of imidazolium oximes in solutions. II. 1,3-bis(3'-methylimidazolium-1'-yl)-2-hydroximinopropane dichloride in aqueous solution 62
- Zubareva T.M., Gaidash T.C., Razumova N.G., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A.* Micellar effects of dimeric cationic surface active compounds in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl esters of diethyl phosphonic, diethyl phosphoric and toluenesulfonic acids 72
- Ignatyeva V.V., Ignatov A.V., Morenko V.V.* Thermodynamic characteristics calculations for penta- and decatungstoytterbiate-anions formations 80
- Sigaeva A.K., Lobachev V.L., Bezbozhnaya T.V.* Kinetics of oxidation of diethylsulfide by hydrogen peroxide and peroxoborates in the presence of surfactants 89
- Turovskaya M.K., Prokop'eva T.M., Panchenko B.V., Mikhailov V.A.* Dicationic quaternary ammonium surfactants with reactive counterion in decomposition of acyl substrates 96

М Е Х А Н И К А

УДК 539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИНЫ ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННОГО РАЗРЕЗА
ПРИ ТЕРМОУПРУГОМ ИЗГИБЕ ИЗОТРОПНЫХ ПЛАСТИН**

© 2018. *Н.С. Бондаренко, А.С. Гольцев*

Решена задача термоупругого изгиба для изотропной пластины с теплоизолированным разрезом в случае симметричного теплообмена с внешней средой. Использована обобщённая теория в варианте $\{1,0\}$ -аппроксимации, в рамках которой искомые функции представляются в виде рядов Фурье по полиномам Лежандра от толщинной координаты. Исходная задача сведена к системам сингулярных интегральных уравнений. Исследовано влияние длины разреза и значений коэффициента теплообмена на коэффициенты интенсивности напряжений.

Ключевые слова: изотропная пластина, теплоизолированный разрез, обобщённая теория, сингулярные интегральные уравнения, коэффициенты интенсивности напряжений.

Введение. Во многих областях современной техники используются тонкостенные элементы конструкций. В результате эксплуатации в них могут появляться дефекты типа трещин. Наличие этих дефектов вызывает опасную концентрацию напряжений, что может привести к разрушению конструкций. Поэтому исследование термоупругого состояния пластин с трещинами по-прежнему остаётся теоретически и практически актуальной задачей.

До недавнего времени в прочностных расчётах тонкостенных элементов конструкций в основном использовалась классическая теория Г. Кирхгофа – А.Е. Лява, основанная на гипотезе недеформируемых нормальных элементов. В последние годы в технике интенсивно внедряются новые композитные материалы, обладающие низкой сдвиговой жёсткостью, для которых гипотезы классической теории не соблюдаются. При оценке прочности конструкций, изготовленных из современных композитных материалов, в местах концентрации напряжений необходимо использовать уточнённые теории. Поэтому построение обобщённой теории пластин и оболочек, учитывающей явления, связанные с поперечными сдвигами и обжатием, является актуальным.

Методика сведения трёхмерных уравнений теории упругости к двумерным, основанная на использовании полиномов А.М. Лежандра, предложена, в частности, в монографиях [1, 2]. Разработанный метод построения разных вариантов теории тонких анизотропных упругих пластин и оболочек известен под названием метода $\{m,n\}$ -аппроксимации, где m – порядок приближения тангенциальных перемещений, n – порядок приближения поперечного перемещения. В его основе лежит аппроксимация перемещений и напряжений рядами Ж. Фурье по полиномам А.М. Лежандра с удовлетворением граничных условий для напряжений на лицевых поверхностях пластины или оболочки. На этих идеях основаны исследования последних лет [3, 4].

Решение задач термомеханики разрушения для пластин и оболочек является актуальным. Вычислению коэффициентов интенсивности термических напряжений посвящено достаточно много работ [5, 6]. Использование метода $\{m,n\}$ -аппроксимации позволяет решать указанные задачи с наперёд заданной точностью. Но при задании больших m и n приходится иметь дело со значительными математическими трудностями,

обусловленными сложностью структуры уравнений метода $\{m,n\}$ -аппроксимации. Поэтому в данной статье рассматриваются уравнения термоупругости обобщённой теории в варианте $\{1,0\}$ -аппроксимации.

Целью настоящей работы является определение коэффициентов интенсивности напряжений (КИН) в изотропной пластине с теплоизолированным разрезом при температурной нагрузке, приводящей к изгибу.

Постановка задачи. Рассмотрим изотропную пластину толщины $2h$ с теплоизолированным разрезом L . Отнесём пластину к прямоугольной декартовой системе координат x, y, z . Предположим, что разрез L удалён от края пластины на расстояние, значительно превышающее длину разреза. На лицевых поверхностях пластины осуществляется конвективный теплообмен по закону Ньютона с внешней средой нулевой температуры. Рассмотрим случай, когда теплообмен является симметричным, т. е. параметры теплообмена на лицевых поверхностях пластины одинаковы ($Bi^+ = Bi^- = Bi$, где Bi^\pm – критерий Био при $z = \pm h$).

Для обобщённой теории в варианте $\{1,0\}$ -аппроксимации имеют место такие представления [1, 2]:

– компоненты вектора перемещений

$$u_x = uP_0 + \gamma_x hP_1; \quad u_y = vP_0 + \gamma_y hP_1; \quad u_z = w_0P_0, \quad (1)$$

– компоненты тензора напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{N_x}{2h} P_0 + \frac{3M_x}{2h^2} P_1 \quad (x \rightarrow y); \quad \tau_{xy} = \frac{S}{2h} P_0 + \frac{3H}{2h^2} P_1; \\ \tau_{xz} &= \frac{Q_{x0}}{2h} (P_0 - P_2) \quad (x \rightarrow y); \quad \sigma_z = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

– температура

$$T = T_0P_0 + T_1P_1. \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) $u, v, w_0, \gamma_x, \gamma_y$ – обобщённые перемещения, причём u, v являются аналогами перемещений точек срединной плоскости пластины; w_0 – аналог прогиба пластины; γ_x, γ_y – аналоги углов поворота нормали; $N_x, N_y, S, M_x, M_y, H, Q_{x0}, Q_{y0}$ – обобщённые усилия и моменты, причём N_x, N_y, S являются аналогами мембранных усилий; M_x, M_y – аналоги изгибающих моментов; H – аналог крутящего момента; Q_{x0}, Q_{y0} – аналоги перерезывающих сил; T_0 – аналог средней температуры; T_1 – аналог температурного момента; P_k ($k = \overline{0,2}$) – полиномы А.М. Лежандра.

Для определения термоупругого состояния пластины с разрезом используем представление [7]

$$G^* = G^o + G, \quad (4)$$

где G^* – компоненты температурных усилий и моментов в пластине с разрезом; G^o – компоненты температурных усилий и моментов основного термоупругого состояния, т. е. термоупругого состояния в сплошной пластине; G – компоненты температурных усилий и моментов возмущённого термоупругого состояния, вызванного наличием разреза.

Ввиду принятых предположений о размере и положении разреза возмущённое термоупругое состояние пластины локализовано в непосредственной окрестности рассматриваемого разреза.

Система уравнений термоупругости {1,0}-аппроксимации, записанная в безразмерной системе координат x_1, x_2 , определённой с точностью до полутолщины пластины h , включает в себя [1, 2]:

– уравнения теплопроводности

$$\Delta T_0 - \rho_0^2 T_0 = 0; \quad \Delta T_1 - \rho_1^2 T_1 = 0, \quad (5)$$

– уравнения Д. Дюамеля – Ф. Неймана в перемещениях

$$\begin{aligned} N_1 &= B_0 \{ \partial_1 u + \nu \partial_2 v - \alpha(1+\nu)T_0 \}; \quad N_2 = B_0 \{ \partial_2 v + \nu \partial_1 u - \alpha(1+\nu)T_0 \}; \\ S &= \frac{1-\nu}{2} B_0 (\partial_2 u + \partial_1 v); \quad M_1 = D_0 \{ \partial_1 \gamma_1 + \nu \partial_2 \gamma_2 - \alpha(1+\nu)T_1 \}; \\ M_2 &= D_0 \{ \partial_2 \gamma_2 + \nu \partial_1 \gamma_1 - \alpha(1+\nu)T_1 \}; \quad H = \frac{1-\nu}{2} D_0 (\partial_2 \gamma_1 + \partial_1 \gamma_2); \\ Q_{10} &= \Lambda_0 (\gamma_1 + \partial_1 w_0); \quad Q_{20} = \Lambda_0 (\gamma_2 + \partial_2 w_0), \end{aligned} \quad (6)$$

– уравнения равновесия

$$\begin{aligned} \partial_1 N_1 + \partial_2 S &= 0; \quad \partial_1 S + \partial_2 N_2 = 0; \\ \partial_1 M_1 + \partial_2 H - Q_{10} &= 0; \quad \partial_1 H + \partial_2 M_2 - Q_{20} = 0; \quad \partial_1 Q_{10} + \partial_2 Q_{20} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}; \quad \rho_0^2 = \frac{3Bi}{Bi+3}; \quad \rho_1^2 = 15 \frac{Bi+1}{Bi+6}; \\ \partial_j &= \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (j=1, 2); \quad B_0 = 3D_0 = \frac{2}{1-\nu^2}; \quad \Lambda_0 = \frac{5}{6(1+\nu)}, \end{aligned}$$

ν, α – коэффициент С.Д. Пуассона и температурный коэффициент линейного расширения соответственно;

Мембранные усилия и перерезывающие силы в соотношениях (6), (7) определены с точностью до значения Eh (E – модуль Т.Юнга), а моменты – с точностью до Eh^2 .

Заметим, что в случае симметричного теплообмена система уравнений термоупругости (5)–(7) распадается на две независимые системы, описывающие безмоментное термоупругое состояние и изгиб. В случае несимметричного теплообмена эти системы не являются независимыми.

Основное термоупругое состояние G^0 будем считать известным. Компоненты усилий и моментов возмущённого термоупругого состояния G определяются из системы уравнений (5)–(7). Граничные условия для этих компонент на линии разреза L следуют из представлений (4) и граничных условий, приведённых в монографии [8] для теплоизолированного разреза L с нормалью $\vec{n} = (n_1, n_2)$, сформулированных в предположении свободных берегов разреза и отсутствия контакта между ними. Граничные условия на краю пластины не рассматриваем, т. к. предполагаем, что возмущённое термоупругое состояние не распространяется до края пластины. Достоверность данного предположения проверяем после решения задачи.

Граничные условия на линии разреза L имеют вид:

– для задачи теплопроводности (5)

$$\frac{\partial T_0}{\partial n} \Big|_L = -\frac{\partial T_0^o}{\partial n} \Big|_L; \quad \frac{\partial T_1}{\partial n} \Big|_L = -\frac{\partial T_1^o}{\partial n} \Big|_L, \quad (8)$$

– для задачи термоупругости (6), (7)

$$\begin{aligned} N_n \Big|_L &= -N_n^o \Big|_L; & S_{nt} \Big|_L &= -S_{nt}^o \Big|_L; \\ M_n \Big|_L &= -M_n^o \Big|_L; & H_{nt} \Big|_L &= -H_{nt}^o \Big|_L; & Q_n \Big|_L &= -Q_n^o \Big|_L, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} N_n &= n_1^2 N_1 + 2n_1 n_2 S + n_2^2 N_2; & S_{nt} &= n_1 n_2 (N_1 - N_2) + (n_2^2 - n_1^2) S; \\ M_n &= n_1^2 M_1 + 2n_1 n_2 H + n_2^2 M_2; & H_{nt} &= n_1 n_2 (M_1 - M_2) + (n_2^2 - n_1^2) H; & Q_n &= n_1 Q_{10} + n_2 Q_{20}. \end{aligned}$$

Построение аналитического решения задачи. Решение задачи теплопроводности (5) с граничными условиями (8) приведено в статье [9]. В данной статье решена задачи термоупругости (6), (7) с граничными условиями (9). Решение получено с использованием двумерного интегрального преобразования Ж. Фурье с учётом разрывного характера искомых функций на линии разреза L [7]. Методика обращения трансформант компонент усилий и моментов возмущённого термоупругого состояния подробно описана в публикации [10]. Она основана на применении формулы обращения для двумерного интегрального преобразования Ж.Фурье и интегральном представлении специальной G -функции [11]

$$G_{n,\nu}(rz) = (-1)^n \left(\frac{r}{2}\right)^{\nu-n} \int_0^\infty \frac{\rho^{\nu-n+1} J_{\nu+n}(r\rho)}{\rho^2 + z^2} d\rho \quad (r > 0, \operatorname{Re} z > 0, -1 < \operatorname{Re} \nu < n + \frac{3}{2}),$$

где $J_\nu(z)$ – функция Ф.В. Бесселя первого рода порядка ν .

Рассмотрим прямолинейный теплоизолированный разрез длины $2l$. Разрез расположен вдоль оси абсцисс симметрично относительно начала координат

$$L = \{(x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2 : |x_1| \leq l, x_2 = 0\}. \quad (10)$$

Для разреза (10) интегральные представления внутренних силовых факторов примут вид

$$P_j^q(x_1, x_2) = -\frac{l}{2\pi} \sum_{k=1}^{\kappa} \int_{-1}^1 K_{jk}^q(x_1 - ls, x_2) \psi_k^q(s) ds \quad (q = 0, 1; j = \overline{1, 5}), \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} P_j^0 &= N_j; & P_j^1 &= M_j; & P_{j+3}^0 &= Q_{j0} \quad (j = 1, 2); & P_3^0 &= S; & P_3^1 &= H; \\ \kappa &= 4 \text{ для } P_1^0 - P_3^0; & \kappa &= 7 \text{ для } P_1^1 - P_3^1; & \kappa &= 5 \text{ для } P_4^0, P_5^0; \end{aligned}$$

K_{jk}^q – ядра интегральных представлений, представляющие собой линейные комбинации специальных G -функций, например,

$$K_{11}^1 = \frac{\Lambda_0}{4} r \left\{ \sin \varphi G_{1,0}(\sqrt{2,5}r) + \sin 3\varphi G_{2,1}(\sqrt{2,5}r) \right\},$$

где

$$r = \sqrt{(x_1 - ls)^2 + x_2^2}; \quad \sin \varphi = \frac{x_2}{r}.$$

В соотношениях (11) ψ_k^q представляют собой неизвестные функции, зависящие от s – длины дуги кривой L :

$$\begin{aligned} \psi_1^0 &= \frac{d[u]}{ds}; & \psi_2^0 &= \frac{d[v]}{ds}; & \psi_1^1 &= \frac{d[\gamma_1]}{ds}; & \psi_2^1 &= \frac{d[\gamma_2]}{ds}; & \psi_3^1 &= \frac{d[w_0]}{ds}; \\ \psi_4^1 &= [\gamma_1]; & \psi_5^1 &= [\gamma_2]; & \psi_3^0 &= \psi_6^1 = [T_0]; & \psi_4^0 &= \psi_7^1 = [T_1]. \end{aligned}$$

Здесь $[F] = F^+ - F^-$ – скачок функции F при переходе через линию разреза L (F^\pm – граничные значения функции F в соответствии с выбранным направлением нормали \vec{n}). Функции $\psi_3^0, \psi_4^0, \psi_6^1, \psi_7^1$ определяем при решении задачи теплопроводности (5), (8).

Подставляя интегральные представления (11) в граничные условия (9), получим системы сингулярных интегральных уравнений (СИУ) для определения неизвестных функций ψ_j^q :

– для безмоментного термоупругого состояния

$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{\psi_j^0(s)}{s - \zeta} ds = F_j^0(\zeta) \quad (j = 1, 2; |\zeta| \leq 1); \quad (12)$$

– для изгиба

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\psi_j^1(s)}{s - \zeta} ds + \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^3 \int_{-1}^1 E_{jk}^1(\zeta - s) \psi_k^1(s) ds = F_j^1(\zeta) \quad (j = \overline{1, 3}; |\zeta| \leq 1). \quad (13)$$

Здесь разностные ядра $E_{jk}^1(\zeta - s)$ являются линейными комбинациями специальных G -функций и их первообразных, например,

$$\begin{aligned} E_{11}^1(\zeta - s) &= 1,5\Lambda_0 l^2 (\zeta - s) G_{2,0}(\sqrt{2,5}l|\zeta - s|) + 0,3\sqrt{2,5}\Lambda_0 \operatorname{sign}(\zeta - s) \times \\ &\times \left\{ 5IG_{0,0}(\sqrt{2,5}l|\zeta - s|) - IG_{2,2}(\sqrt{2,5}l|\zeta - s|) \right\}; \quad IG_{n,\nu}(s) = \int_0^s G_{n,\nu}(t) dt. \end{aligned}$$

Правые части систем СИУ (12), (13) представляют собой сумму значений компонент усилий и моментов основного термоупругого состояния G^o на линии разреза и интегралов от функций $\psi_3^0, \psi_4^0, \psi_6^1, \psi_7^1$ с разностными ядрами, представляющими собой линейные комбинации специальных G -функций, зависящих от параметров теплообмена Vi .

Из требования непрерывности обобщённых перемещений в вершинах разреза L следуют дополнительные условия на искомые функции

$$\int_{-1}^1 \psi_j^q(s) ds = 0 \quad (q = 0, 1; j = \overline{1, 3}). \quad (14)$$

Решения СИУ (12) при ограничениях (14) могут быть получены аналитически [12] в классе функций, неограниченных на обоих концах отрезка $[-1; 1]$:

$$\psi_j^0(\zeta) = -\frac{1}{\pi\sqrt{1-\zeta^2}} \int_{-1}^1 \frac{\sqrt{1-s^2}}{s-\zeta} F_j^0(s) ds \quad (j = 1, 2).$$

Система (13) представляет собой систему СИУ типа А.Л. Коши первого рода, которая при ограничениях (14) может быть решена методом механических квадратур [13]. После решения системы (13) остальные искомые функции находим по формулам

$$\psi_{j+3}^1(s) = \int_{-1}^s \psi_j^1(t) dt \quad (j = 1, 2),$$

а внутренние силовые факторы возмущённого термоупругого состояния – из интегральных представлений (11).

Особый интерес представляет термоупругое состояние в окрестностях концов разреза. Оно имеет сингулярный характер с особенностью вида $r^{-1/2}$ [13] вследствие наличия ядер А.Л. Коши в представлениях (11). Из вида правых частей систем СИУ (12), (13) следует, что КИН представимы в виде двух слагаемых, первое из которых определяется компонентами усилий и моментов основного термоупругого состояния, а второе – возмущённым температурным полем. Поскольку при решении задач термомеханики разрушения предметом исследования являются вторые слагаемые, то необходимо принять

$$N_2^o|_{x_2=0} = S^o|_{x_2=0} = M_2^o|_{x_2=0} = H^o|_{x_2=0} = Q_{20}^o|_{x_2=0} = 0. \quad (15)$$

Выражения КИН для поперечного (K_{II}) и продольного (K_{III}) сдвига получим, сравнивая коэффициенты при особенности $r^{-1/2}$ в ненулевых компонентах тензора напряжений с известными асимптотическими представлениями напряжений [14]:

$$K_{II}^{\pm} = \mp 0,25\sqrt{\pi lh} E \left\{ P_0 \lim_{s \rightarrow \pm 1} \left[\psi_1^0(s) \sqrt{1-s^2} \right] + P_1 \lim_{s \rightarrow \pm 1} \left[\psi_1^1(s) \sqrt{1-s^2} \right] \right\};$$

$$K_{III}^{\pm} = \mp 0,25\sqrt{\pi lh} E \Lambda_0 (P_0 - P_2) \lim_{s \rightarrow \pm 1} \left\{ \psi_3^1(s) \sqrt{1-s^2} \right\}. \quad (16)$$

Максимальные по абсолютной величине значения КИН (16) найдём с учётом свойств полиномов А.М. Лежандра. Так, КИН для поперечного сдвига достигает наибольшего по модулю значения на одной из лицевых поверхностей пластины, а КИН для продольного сдвига – в срединной плоскости пластины.

$$K_{II}^{\max} = 0,25\sqrt{\pi lh} E \lim_{s \rightarrow 1} \left\{ \sum_{q=0,1} \left| \psi_1^q(s) \right| \sqrt{1-s^2} \right\};$$

$$K_{III}^{\max} = 0,375\sqrt{\pi lh} E \Lambda_0 \lim_{s \rightarrow 1} \left\{ \left| \psi_3^1(s) \right| \sqrt{1-s^2} \right\}. \quad (17)$$

Анализ результатов численных. Численные исследования позволили оценить влияние длины разреза на максимальные по модулю значения КИН (17). Также исследована зависимость КИН от параметра Bi в широком диапазоне его изменения при симметричном теплообмене. Предполагались следующие градиенты основного температурного поля на линии разреза, приводящие к изгибу:

$$\left. \frac{\partial T_0^o}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial T_1^o}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = q_1 = \text{const} \neq 0. \quad (18)$$

При проведении расчётов коэффициент С.Д. Пуассона принимался равным $\nu = 0,3$. Для анализа поведения температурных КИН предполагалось отсутствие внутренних силовых факторов основного термоупругого состояния, т. е. выполнение условий (15).

Результаты численных исследований представлены на рис. 1 и рис. 2 в виде графиков зависимостей относительных максимальных значений КИН от длины разреза при различных уровнях теплообмена. Рис. 1 соответствует КИН для поперечного сдвига K_{II}^{\max} , а рис. 2 – КИН для продольного сдвига K_{III}^{\max} . Значения КИН даны с точностью до величины $K^* = 0,25\alpha q_1 E \sqrt{lh}$. Кривые 1, 2, 3 на рис. 1 и рис. 2 отвечают значениям критерия Био 1; 0,1; 0,001 соответственно.

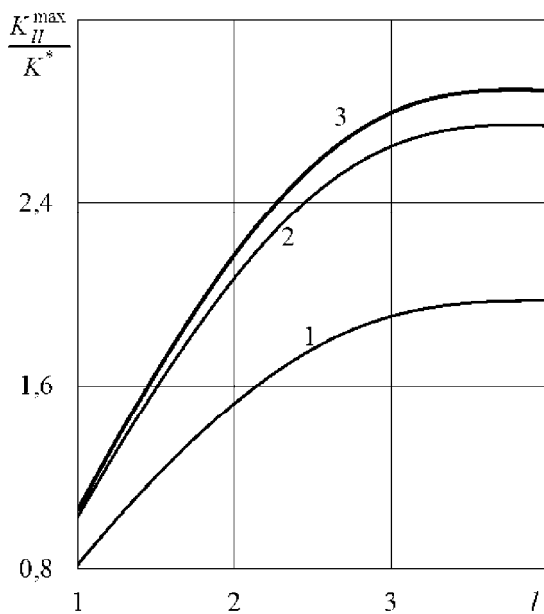


Рис. 1

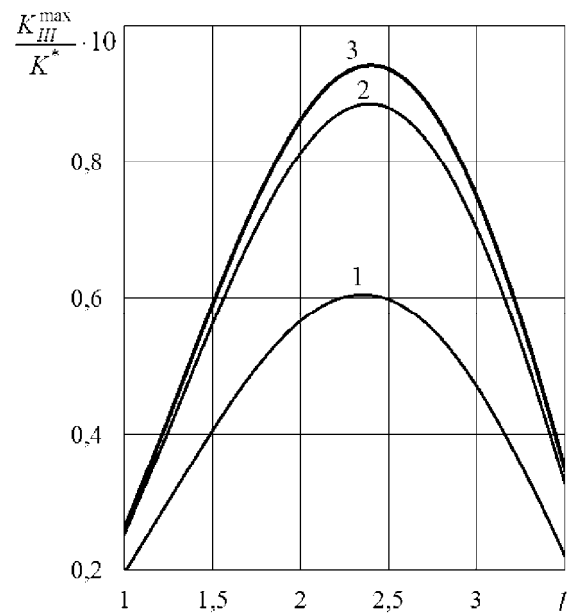


Рис. 2

Из графиков на рис. 1, 2 следует, что относительные максимальные значения КИН поперечного сдвига возрастают с увеличением длины разреза. При этом для малых длин этот рост существенный и замедляется с увеличением длины разреза. Относительные максимальные значения КИН продольного сдвига вначале растут, а затем убывают. Это объясняется следующим.

Величина K^* характеризует зависимость КИН поперечного сдвига в пластине с теплоизолированными лицевыми поверхностями при действии градиента средней температуры (величиной q_1) от длины разреза l . Это зависимость \sqrt{x} . Этот КИН

обусловлен разными касательными напряжениями вдоль линии разреза на противоположных берегах разреза на лицевых поверхностях. В этом направлении смещения малы из-за большой жёсткости среды.

КИН продольного сдвига обусловлен разными касательными напряжениями вдоль линии трещины (по толщине пластины) на противоположных плоскостях разреза. В этом направлении смещения, обусловленные изгибом пластины, а не растяжением-сжатием, будут больше. Касательные напряжения продольного сдвига, соответственно, будут меньше. Поэтому отношение K_{\max}^{III} / K^* будет уменьшаться. При этом абсолютные значения K_{\max}^{II} и K_{\max}^{III} всегда увеличиваются с ростом длины разреза.

Из графиков также следует, что увеличение коэффициента теплообмена при его симметричном характере приводит к уменьшению максимальных по модулю значений КИН для поперечного и продольного сдвига.

Выводы. Таким образом, можно заключить, что при оценке надёжности работы тонкостенных элементов конструкций при температурных нагрузках приводящих к изгибу необходимо учитывать длину возможных дефектов и значения коэффициента теплообмена с окружающей средой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пелех Б. Л. Контактные задачи теории упругих анизотропных оболочек / Б. Л. Пелех, М. А. Сухорольский. – К. : Наук. думка, 1980. – 216 с.
2. Пелех Б. Л. Слоистые анизотропные пластины и оболочки с концентраторами напряжений / Б. Л. Пелех, В. А. Лазько. – К. : Наук. думка, 1982. – 296 с.
3. Тучапський Р. І. Рівняння тонких анізотропних пружних оболонок обергання методу $\{m,n\}$ -апроксимації / Р. І. Тучапський // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2015. – Т. 58, № 3. – С. 43–56.
4. Jaiani G. A model of layered prismatic shells / G. Jaiani // Continuum Mech. Thermodyn. – 2016. – Vol. 28, No. 3. – P. 765–784.
5. Мойсейчик Е. А. Исследование теплообразования и зарождения разрушения в стальной растянутой пластине с конструктивно-технологическим дефектом / Е. А. Мойсейчик // Прикладная механика и теоретическая физика. – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 134–142.
6. Плескачевский Ю. М. Концентрация термических напряжений в ортотропной пластине с двухмасштабной градиентной неоднородностью и разрезами / Ю. М. Плескачевский, Ю. А. Чигарева // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 5–16.
7. Шевченко В. П. Задачи термоупругости тонких оболочек с разрезами: учеб. пособие / В. П. Шевченко, А. С. Гольцев. – К. : УМК ВО, 1988. – 84 с.
8. Кит Г. С. Плоские задачи термоупругости для тел с трещинами / Г. С. Кит, М. Г. Кривцун. – К. : Наук. думка, 1984. – 280 с.
9. Бондаренко Н. С. Использование обобщенной теории в задачах теплопроводности для изотропных пластин с теплоизолированным разрезом / Н. С. Бондаренко, А. С. Гольцев // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А. – 2012. – № 1. – С. 26–32.
10. Бондаренко Н. С. Исследование влияния внешней среды на термоупругое состояние изотропной пластины с теплоизолированным разрезом при одностороннем теплообмене / Н. С. Бондаренко, А. С. Гольцев // Теоретическая и прикладная механика. – 2014. – № 9 (55). – С. 42–52.
11. Хижняк В. К. Смешанные задачи теории пластин и оболочек: учеб. пособие // В. К. Хижняк, В. П. Шевченко. – Донецк: ДонГУ, 1980. – 128 с.
12. Полянин А. Д. Справочник по интегральным уравнениям / А. Д. Полянин, А. В. Манжиров. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 608 с.
13. Панасюк В. В. Распределение напряжений около трещин в пластинах и оболочках / В. В. Панасюк, М. П. Саврук, А. П. Дацышин. – К. : Наук. думка, 1976. – 444 с.
14. Партон В. З. Механика упругопластического разрушения / В. З. Партон, Е. М. Морозов. – М. : Наука, 1985. – 504 с.

Поступила в редакцию 28.05.2018 г.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE LENGTH OF HEAT-INSULATED CUT
AT THE THERMOELASTIC BENDING OF ISOTROPIC PLATES

N.S. Bondarenko, A.S. Goltsev

The thermoelastic bending problem for an isotropic plate with a heat-insulated cut in the case of symmetric heat exchange with the external environment is solved. The generalized theory is used in the version of the $\{1,0\}$ -approximation, in the framework of which the required functions are represented in the form of Fourier series in terms of the Legendre polynomials of the thickness coordinate. The initial problem is reduced to systems of singular integral equations. The influence of the cut length and values of heat transfer coefficient on stress intensity factors is investigated.

Keywords: isotropic plate, heat-insulated cut, generalized theory, singular integral equations, stress intensity factors.

Бондаренко Наталья Сергеевна

кандидат физико-математических наук, доцент;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
E-mail: bondarenko_n_s@mail.ru
Тел.: (062) 302-92-31

Bondarenko Natalya Sergeevna

Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Docent;
Donetsk National University, Donetsk

Гольцев Аркадий Сергеевич

доктор физико-математических наук, профессор;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
E-mail: a.s.goltsev@mail.ru
Тел.: (062) 302-92-31

Goltsev Arkady Sergeevich

Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor;
Donetsk National University, Donetsk

УДК 539.3

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА ТЕРМОЭЛЕКТРОМАГНИТОУПРУГОСТИ ДЛЯ ПЬЕЗОПЛАСТИНКИ С ЭЛЛИПТИЧЕСКИМИ ОТВЕРСТИЯМИ ИЛИ ТРЕЩИНАМИ

© 2018. *Е.С. Глушанков*

Решена задача определения термоэлектромагнитоупругого состояния пьезопластины с периодическим рядом эллиптических отверстий или трещин при действии линейного потока тепла. С использованием комплексных потенциалов и обобщенного метода наименьших квадратов задача сведена к решению переопределенных систем линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов разложений функций в ряды Лорана. Численными исследованиями установлено влияние геометрических характеристик пластины, а также физико-механических и электромагнитных свойств материала пластины на значения основных характеристик термоэлектромагнитоупругого состояния.

Ключевые слова: линейный поток тепла, пьезопластина, температурные напряжения, коэффициенты интенсивности напряжений, напряженностей и индукций, обобщенный метод наименьших квадратов.

Введение. В современной науке и технике широко применяются конструкции с использованием пластинок с отверстиями и трещинами из пьезоматериалов [1]. Под действием различных температурных полей в таких элементах могут возникать высокие концентрации напряжений, что необходимо учитывать при разработке и эксплуатации конструкций. В связи с этим актуальны вопросы разработки методов определения термоэлектромагнитоупругого состояния (ТЭМУС) упругих тел из пьезоматериалов. В этом направлении к настоящему времени разработаны многие вопросы теории [2–6], решен ряд задач о действии на многосвязные пластины температурных, механических и электромагнитных полей. В работе [7] для случая действия линейного потока тепла в многосвязной пьезопластинке предложен метод суперпозиции, заключающийся в нахождении общего решения задачи как суммы решений задачи для сплошной пластины и возбужденного поля за счет наличия в пластинке отверстий или трещин. В статье [8] таким подходом получено точное решение задачи для пластины с одним эллиптическим отверстием или трещиной, а в статье [9] – приближенное решение задачи для пластины с конечным числом отверстий или трещин. В последнем случае был использован обобщенный метод наименьших квадратов (ОМНК).

В данной статье с применением ОМНК решена периодическая задача для пластины с эллиптическими отверстиями или трещинами. Проведены численные исследования, с помощью которых установлены закономерности изменения ТЭМУС в зависимости от геометрических параметров пластины и теплофизических свойств ее материала.

1. Постановка задачи и основные соотношения.

Рассмотрим находящуюся в условиях плоской задачи бесконечную пьезопластинку, занимающую многосвязную область S с бесконечным числом одинаковых и одинаково ориентированных эллиптических отверстий с контурами L_l ($l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) с центрами вдоль одной прямой (рис. 1), принимаемой за ось Ox прямоугольной системы координат Oxy с началом в центре отверстия с контуром L_0 , называемого

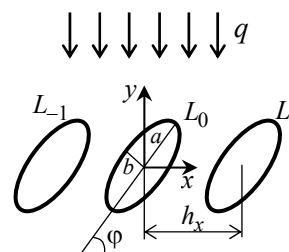


Рис. 1

основным. Обозначим полуоси эллипсов через a , b , угол наклона полуоси a к оси Ox – через φ , расстояние между центрами соседних отверстий – через h_x . На контурах отверстий заданы значения температуры или плотности потока тепла (в частности, температура равна нулю или они теплоизолированы). На бесконечности напряжения, компоненты векторов индукции электрического и магнитного полей равны нулю ($\sigma_x^\infty = \sigma_y^\infty = \tau_{xy}^\infty = D_x^\infty = D_y^\infty = B_x^\infty = B_y^\infty = 0$), действует линейный поток тепла плотности q , направленный под углом $\pi/2$ к оси Ox так, что в сплошной пластинке потоки тепла на основных площадках равны

$$q_x^* = 0, \quad q_y^* = -q, \quad (1.1)$$

а на произвольной площадке с нормалью \vec{n}

$$q_n^* = q_y^* \cos n\gamma. \quad (1.2)$$

Если несвязанную задачу о термоэлектромагнитоупругом состоянии пластинки решать методом суперпозиции с использованием комплексных потенциалов, то она сводится к определению комплексного потенциала теплопроводности $F_5(z_5)$ и комплексных потенциалов термоэлектромагнитоупругости $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 4}$) из соответствующих граничных условий. При этом функции $F_5(z_5)$ и $\Phi_k(z_k)$ определены в многосвязных областях S_5 и S_k , получаемых из заданной области S аффинными преобразованиями [10–13]

$$z_k = x + \mu_k y, \quad (1.3)$$

где μ_k – корни характеристических уравнений теплопроводности (при $k = 5$) и термоэлектромагнитоупругости (при $k = 1, 2, 3, 4$).

В общем случае многосвязной области функция $F_5(z_5)$ имеет вид [11, 14]

$$F_5(z_5) = c_5 + \sum_{l=-\infty}^{\infty} D_l \ln(z_5 - lh_x) + F_{50}(z_5), \quad (1.4)$$

где c_5 – вещественная константа, определяемая из условий на контурах отверстий; $D_l = -q_l/4\pi \varepsilon_T$; q_l – суммарный поток тепла через контур L_l в область S ; $F_{50}(z_5)$ – функция, голоморфная в многосвязной области S_5 . При этом из условий ограниченности $F_5(z_5)$ на бесконечности следует, что

$$\sum_{l=1}^{\mathcal{L}} D_l = 0. \quad (1.5)$$

Комплексные потенциалы $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 5}$) в общем случае имеют вид [6]

$$\Phi_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \sum_{l=-\infty}^{\infty} (A_{kl} z_k + B_{kl}) \ln(z_k - lh_x) + \Phi_{k0}(z_k), \quad (1.6)$$

где Γ_k, A_{kl}, B_{kl} ($k = \overline{1, 4}$) – постоянные, определяемые из систем уравнений

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, q_k - \mu_k p_k, v_k, \mu_k v_k, \rho_k, \mu_k \rho_k \right) \Gamma_k = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0); \quad (1.7)$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 \left(1, \mu_k, p_k, q_k, v_k, \rho_k, r_k^0, h_k^0 \right) i A_{kl} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0); \quad (1.8)$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 \left(1, \mu_k, p_k, q_k, v_k, \rho_k, r_k^0, h_k^0 \right) i B_{kl} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0); \quad (1.9)$$

$$\Gamma_5 = r_5 c_5, \quad A_{5l} = r_5 D_l, \quad B_{5l} = r_5 (b_{5l} - z_{5l} D_l); \quad (1.10)$$

b_{5l} – вычет функции $F_{50}(z_5)$ в точках $z_5 = lh_x$; $\Phi_{k0}(z_k)$ – функции, голоморфные в многосвязных областях S_k .

2. Построение функций и решения краевых задач. В локальных системах координат $O_l x_l y_l$ с началами в центрах эллипсов L_l и направлениями осей вдоль осей эллипсов их параметрические уравнения будут такими:

$$x_l = a \cos \theta, \quad y_l = b \sin \theta, \quad (2.1)$$

а в основной системе Oxy они имеют вид

$$x = lh_x + x_l \cos \varphi - y_l \sin \varphi, \quad y = x_l \sin \varphi + y_l \cos \varphi, \quad (2.2)$$

где θ – параметр параметрического задания эллипса, изменяющийся от 0 до 2π .

Отобразим конформно внешности единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешности эллипсов L_{kl} , соответствующих эллипсам L_l при аффинных преобразованиях (1.3):

$$z_k = lh_x + R_k \left(\zeta_{kl} + \frac{m_k}{\zeta_{kl}} \right), \quad (2.3)$$

где

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

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

Тогда функции $F_{50}(z_5)$ и $\Phi_{k0}(z_k)$, голоморфные вне контуров отверстий L_{5l} и L_{kl} областей S_5 и S_k в областях переменных ζ_{5l} и ζ_{kl} будут голоморфными вне единичных кругов соответственно $|\zeta_{5l}| \geq 1$ $|\zeta_{kl}| \geq 1$, включая бесконечно удаленную точку, потому их можно разложить в ряды Лорана по отрицательным степеням соответственно ζ_{5l} и ζ_{kl} . Следовательно, для функций (1.4) и (1.6) получаем [6]

$$F_5(z_5) = c_5 + \sum_{l=-\infty}^{\infty} D_l \ln \zeta_{5l} + \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_{5ln} \Phi_{5ln}(z_5), \quad (2.4)$$

$$\Phi_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \sum_{l=-\infty}^{\infty} (A_{kl} z_k + B_{kl}) \ln \zeta_{kl} + \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi_{kln}(z_k), \quad (2.5)$$

где

$$\varphi_{kln}(z_k) = \zeta_{kl}^{-n}. \quad (2.6)$$

В силу периодичности температурного поля потоки тепла в область S через все контуры будут одинаковыми, следовательно, на основании (1.5), (1.10) получим, что

$$D_l = 0, \quad A_{5l} = 0, \quad A_{kl} = 0. \quad (2.7)$$

Из периодичности температурного поля также следует, что периодическими будут функции температуры, напряжения, индукции и напряженности электрического и магнитного поля, т. е. в точках z и $z + h_x$ будут одинаковыми значения функции $F_5(z_5)$ и производных $\Phi'_k(z_k)$:

$$F_5(z_5) = F_5(z_5 + h_x), \quad \Phi'_k(z_k) = \Phi'_k(z_k + h_x). \quad (2.8)$$

Подставив в равенства (2.8) функции (2.4) и (2.5) с учетом равенств (2.7), находим

$$\begin{aligned} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_{5ln} \varphi_{5ln}(z) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_{5ln} \varphi_{5ln}(z + h_x), \\ \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z + h_x). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Из равенств (2.3) следует, что $\zeta_{kl}(z_k + h_x) = \zeta_{k,l+1}(z_k)$. Учитывая это, из зависимостей (2.6) получаем

$$\varphi_{5ln}(z_5 + h_x) = \varphi_{5,l+1,n}(z_5), \quad \varphi'_{kln}(z_k + h_x) = \varphi'_{k,l+1,n}(z_k). \quad (2.10)$$

Подставляя выражения (2.10) в (2.9) и переобозначая индексы суммирования, находим

$$\begin{aligned} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_{5ln} \varphi_{5ln}(z_5) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_{5ln} \varphi_{5,l+1,n}(z_5) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} c_{5,l-1,n} \varphi_{5ln}(z_5), \\ \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{k,l+1,n}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{k,l-1,n} \varphi'_{kln}(z_k), \end{aligned}$$

Сравнивая в этих равенствах коэффициенты при одинаковых функциях $\varphi_{5ln}(z_5)$ и $\varphi'_{kln}(z_k)$, будем иметь $c_{5ln} = c_{5,l-1,n} = c_{5n}$, $a_{kln} = a_{k,l-1,n} = a_{kn}$, а также $B_{kl} = B_{k,l-1} = B_k$. Тогда для комплексных потенциалов и их производных окончательно получим

$$\begin{aligned} F_5(z_5) &= c_5 + \sum_{n=1}^{\infty} c_{5n} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \varphi_{5ln}(z_5), \\ \Phi_k(z_k) &= \Gamma_k z_k + B_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} \ln \zeta_{kl} + \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \varphi_{kln}(z_k), \end{aligned}$$

$$\Phi'_k(z_k) = \Gamma_k + B_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\zeta'_{kl}}{\zeta_{kl}} + \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Phi'_{kln}(z_k),$$

или

$$F_5(z_5) = c_5 + \sum_{n=1}^{\infty} c_{5n} \Psi_{5n}(z_5), \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \Phi_k(z_k) &= \Gamma_k z_k + B_k \omega_k(z_k) + \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} \Psi_{kn}(z_k), \\ \Phi'_k(z_k) &= \Gamma_k + B_k \omega'_k(z_k) + \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} \Psi'_{kn}(z_k), \end{aligned} \quad (2.12)$$

где

$$\omega_k(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \ln \zeta_{kl}, \quad \Psi_{kn}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Phi_{kln}(z_k). \quad (2.13)$$

Теперь в силу учтенной периодичности температурного поля и напряженно-деформированного состояния пластинки достаточно удовлетворить граничным условиям только на одном из контуров, например, на контуре L_0 . Тогда граничные условия на остальных контурах будут удовлетворены автоматически.

В задаче теплопроводности, на контуре L_0 функция $F_5(z_5)$ должна удовлетворять граничному условию [15]

$$2 \operatorname{Re} d_{50} F_5(t_5) = f_0(t), \quad (2.14)$$

в котором

$$d_{50} = 1, \quad f_0(t) = T_0 - T^*(x, y)$$

в случае заданных значений температуры T_0 , и

$$d_{50} = i \alpha_T, \quad f_0(t) = \int_0^s (q_n^* - q_{0n}(t)) ds + c_0$$

в случае задания на L_0 плотности потока тепла $q_{0n}(t)$.

Подставляя функцию (2.11) в граничное условие (2.14), для определения неизвестных постоянных c_5 , c_{5n} получим систему линейных алгебраических уравнений

$$2 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} d_{50} \Psi_{5n}(t_{50m}) c_{5n} + 2 \operatorname{Re} d_{50} c_5 = f_0(t_{0m}) \quad (m = \overline{1, M_0}). \quad (2.15)$$

где $t_{50m} = x_{0m} + \mu_5 y_{0m}$, $t_{0m} = t_{0m}(x_{0m}, y_{0m})$. Систему (2.15) будем решать методом сингулярного разложения [16, 17]. После решения этой системы постоянные c_5 , c_{5n} , а следовательно, комплексный потенциал теплопроводности (2.11) будут известны. По известной функции можно в любой точке найти температуру

$$T(x, y) = T^*(x, y) + 2 \operatorname{Re} F_5(z_5), \quad (2.16)$$

а также плотность потока тепла

$$q_n = q_n^* - 2 \operatorname{Re} [i \alpha_T \delta_5 F_5'(t_5)]$$

на площадке с нормалью n , где $\delta_5 = dz_5/dn$.

В задаче термоэлектромагнитоупругости, на контуре L_0 функции $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 4}$) должны удовлетворять граничным условиям [15]

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 d_{k0i} \Phi_k(t_k) = f_{0i}(t) \quad (i = \overline{1, 4}), \quad (2.17)$$

в которых для свободных от усилий контуров

$$(d_{k01}, d_{k02}, d_{k03}, d_{k04}) = (1, \mu_k, \nu_k, \rho_k), \quad (f_{01}, f_{02}, f_{03}, f_{04}) = (c_{01}, c_{02}, c_{03}, c_{04}),$$

для жестко подкрепленных контуров

$$(d_{k01}, d_{k02}, d_{k03}, d_{k04}) = (p_k, q_k, \nu_k, \rho_k), \quad (f_{01}, f_{02}, f_{03}, f_{04}) = (-u^*, -v^*, c_{03}, c_{04}),$$

причем для жестко подкрепленных контуров должны выполняться также условия

$$\sum_{k=1}^5 (\beta_{k01} - \bar{\beta}_{k01}) = 0, \quad (2.18)$$

β_{k01} – вычеты функций $\Phi_{k0}(z_k)$ в точках z_{k0} , соответствующих при аффинных преобразованиях (1.3) произвольным точкам внутри контуров L_0 . Этим граничным условиям удобнее удовлетворить в дифференциальной форме, чтобы не заниматься определением функции $\Phi_5(z_5)$ (коэффициентов a_{5n}) и неизвестных постоянных c_{0i} , входящих в граничные условия. Дифференцируя равенство (2.17) по дуге контура s и учитывая, что $\Phi_5'(t_5) = r_5 F_5'(t_5)$, получим

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 d_{k0i} \delta_{k,s} \Phi_k'(t_k) = \frac{df_{0i}}{ds} - 2 \operatorname{Re} d_{50i} \delta_{5,s} r_5 F_5'(t_5) \quad (i = \overline{1, 4}), \quad (2.19)$$

где $\delta_{k,s} = dz_k/ds$.

Подставляя в условия (2.19) функции (2.11), (2.12), для определения неизвестных постоянных a_{kn} найдем следующую систему линейных алгебраических уравнений

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 \sum_{n=1}^{\infty} d_{k0i} \delta_{k,s} \Psi'_{kn}(t_{k0m}) a_{kn} = \frac{df_{0i}(t_{0m})}{ds} - 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 d_{k0i} \delta_{k,s} (\Gamma_k + B_k \omega_k'(t_{k0m})) - \\ - 2 \operatorname{Re} d_{50i} \delta_{5,s} r_5 F_5'(t_{50m}) \quad (m = \overline{1, M_0}; i = \overline{1, 4}), \quad (2.20)$$

где $t_{k0m} = x_{0m} + \mu_k y_{0m}$.

После решения с использованием сингулярных разложений системы (2.20), дополненной (в случае жесткого подкрепления контуров отверстий) уравнением (2.18),

станут известными постоянные a_{kn} , а следовательно, комплексные потенциалы (2.12) и по ним можно находить напряжения и электромагнитные индукции [6, 7]:

$$\begin{aligned} (\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (\lambda_{1k}, \lambda_{2k}, \lambda_{6k}) \Phi'_k(z_k), \\ (D_x, D_y, B_x, B_y) &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (\lambda_{7k}, \lambda_{8k}, \lambda_{9k}, \lambda_{10k}) \Phi'_k(z_k), \end{aligned} \quad (2.21)$$

Если эллипс L_0 является прямолинейным разрезом ($b = 0$), то можно вычислить и КИНИН по формулам [18]

$$\begin{aligned} k_1^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 (\lambda_{1k} \sin^2 \varphi + \lambda_{2k} \cos^2 \varphi - 2\lambda_{6k} \sin \varphi \cos \varphi) M_k^\pm, \\ k_2^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 ((\lambda_{2k} - \lambda_{1k}) \sin \varphi \cos \varphi + \lambda_{6k} (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)) M_k^\pm, \\ k_D^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 (\lambda_{8k} \cos \varphi - \lambda_{7k} \sin \varphi) M_k^\pm, \quad k_E^\pm = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 (r_k^0 \mu_k \cos \varphi - r_k^0 \sin \varphi) M_k^\pm, \\ k_B^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 (\lambda_{10k} \cos \varphi - \lambda_{9k} \sin \varphi) M_k^\pm, \quad k_H^\pm = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^4 (r_k^0 \mu_k \cos \varphi - r_k^0 \sin \varphi) M_k^\pm, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где

$$M_k^\pm = \pm \frac{1}{\sqrt{a}} \left(B_k - \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^n n a_{kn} \right). \quad (2.23)$$

3. Описание результатов численных исследований. Численные исследования были проведены для пластинки с различными отверстиями или трещинами. При проведении расчетов количество членов в рядах Лорана (2.4) и (2.5) и «коллокационных точек» M_{0m} на контуре L_0 , для которых составлялись линейные алгебраические уравнения (2.15), (2.20), увеличивались до тех пор, пока граничные условия на контурах не удовлетворялись с достаточно высокой степенью точности. Для такого удовлетворения граничным условиям, как показали численные исследования, в решаемых задачах, в зависимости от геометрических и упругих характеристик пластинок необходимо было в указанных рядах оставлять от 10 до 40 членов, на каждом из контуров брать от 120 до 400 «коллокационных точек». Численные исследования были проведены для пластинки из материалов: 1) композит на основе титаната бария-феррита (II) кобальта $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$ (материал М1) [19]; 2) композит, упругие, пьезоэлектрические и электрические постоянные которого соответствуют селениду кадмия $CdSe$, а пьезомагнитные и магнитные – $BaTiO_3$ (М2) [20]; 3) композит, упругие, пьезоэлектрические и электрические постоянные которого соответствуют $PZT - 4$, а пьезомагнитные и магнитные – $CoFe_2O_4$ (М3) [20].

В табл. 1 для пластинки с круговыми отверстиями радиуса a , на контурах которых поддерживается нулевая температура ($T_0 = 0$) либо теплоизолированных ($q_{0n} = 0$), с точностью до плотности потока q , в зависимости от отношения c/a расстояния c между контурами отверстий к радиусу отверстий, приведены значения

Таблица 1

Материал	Тип задачи	c/a	θ , рад.						
			$\pi/6$	$\pi/3$	$\pi/2$	$\pi/6$	$\pi/3$	$\pi/2$	
			$T_0 = 0$			$q_{0n} = 0$			
М1	ТУ	∞	0,102	0,327	0,476	-0,102	-0,327	-0,476	
		10,0	0,076	0,332	0,512	-0,079	-0,348	-0,535	
		2,0	-0,049	0,365	0,676	0,076	-0,555	-1,024	
		1,0	-0,071	0,360	0,715	0,156	-0,783	-1,536	
		0,5	-0,065	0,338	0,721	0,217	-1,130	-2,349	
		0,1	-0,038	0,302	0,716	0,328	-2,798	-6,288	
	ТЭМУ	∞	-0,357	-0,330	0,476	0,357	0,330	-0,476	
		10,0	-0,371	-0,267	0,550	0,388	0,279	-0,575	
		2,0	-0,327	0,031	0,775	0,502	-0,059	-1,165	
		1,0	-0,224	0,119	0,795	0,503	-0,314	-1,681	
		0,5	-0,140	0,148	0,788	0,494	-0,657	-2,497	
		0,1	-0,055	0,152	0,770	0,510	-2,227	-6,474	
	М3	ТУ	∞	-0,046	-0,103	-0,094	0,051	0,116	0,105
			10,0	-0,038	-0,104	-0,098	0,045	0,121	0,114
2,0			0,005	-0,108	-0,120	0,008	0,177	0,197	
1,0			0,019	-0,110	-0,129	-0,045	0,252	0,294	
0,5			0,020	-0,107	-0,132	-0,070	0,370	0,447	
0,1			0,016	-0,099	-0,132	-0,144	0,932	1,182	
ТЭМУ		∞	-0,073	-0,116	-0,091	0,081	0,129	0,101	
		10,0	-0,066	-0,113	-0,096	0,077	0,132	0,112	
		2,0	-0,023	-0,100	-0,128	0,039	0,163	0,210	
		1,0	-0,005	-0,091	-0,139	0,013	0,205	0,320	
		0,5	0,003	-0,082	-0,143	-0,007	0,270	0,493	
		0,1	0,004	-0,072	-0,144	-0,033	0,592	1,324	

нормальных напряжений σ_x в точках контура отверстий на площадках, перпендикулярных к контуру для задач теории термоупругости (ТУ), когда не учитываются электрические и магнитные свойства материала, и термоэлектромагнитоупругости (ТЭМУ), когда учитываются все свойства. Значения, соответствующие $c/a = \infty$, относятся к случаю пластинки с одним отверстием [8, 9].

На рис. 2 изображены графики распределения указанных напряжений в пластинке из материала М1 при некоторых значениях c/a в зависимости от центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox против часовой стрелки.

Из данных табл. 1, рис. 2 и других полученных результатов следует, что при уменьшении расстояния между отверстиями (отношения c/a) значения напряжений около контуров и в зонах между ними значительно возрастают. Этот рост особенно велик в случае теплоизолированных контуров отверстий. При $c/a > 10$ влияние каждого отверстия на напряженное состояние около других незначительно и им можно пренебречь. Пренебрежение электромагнитными свойствами материала существенно искажает истинные значения напряжений. Поэтому при расчетах нельзя не учитывать эти свойства.

Как показывают расчеты, при уменьшении отношения полуосей b/a значения напряжений в окрестности концов большой оси эллипса возрастают, стремясь к бесконечности. При $b/a < 10^{-3}$ эллиптическое отверстие можно считать трещиной и для него считать КИНИН. В табл. 2 для ряда вертикальных трещин одинаковой длины $2a$, когда на берегах температура $T_0 = 0$, в зависимости от отношения c/a , где c –

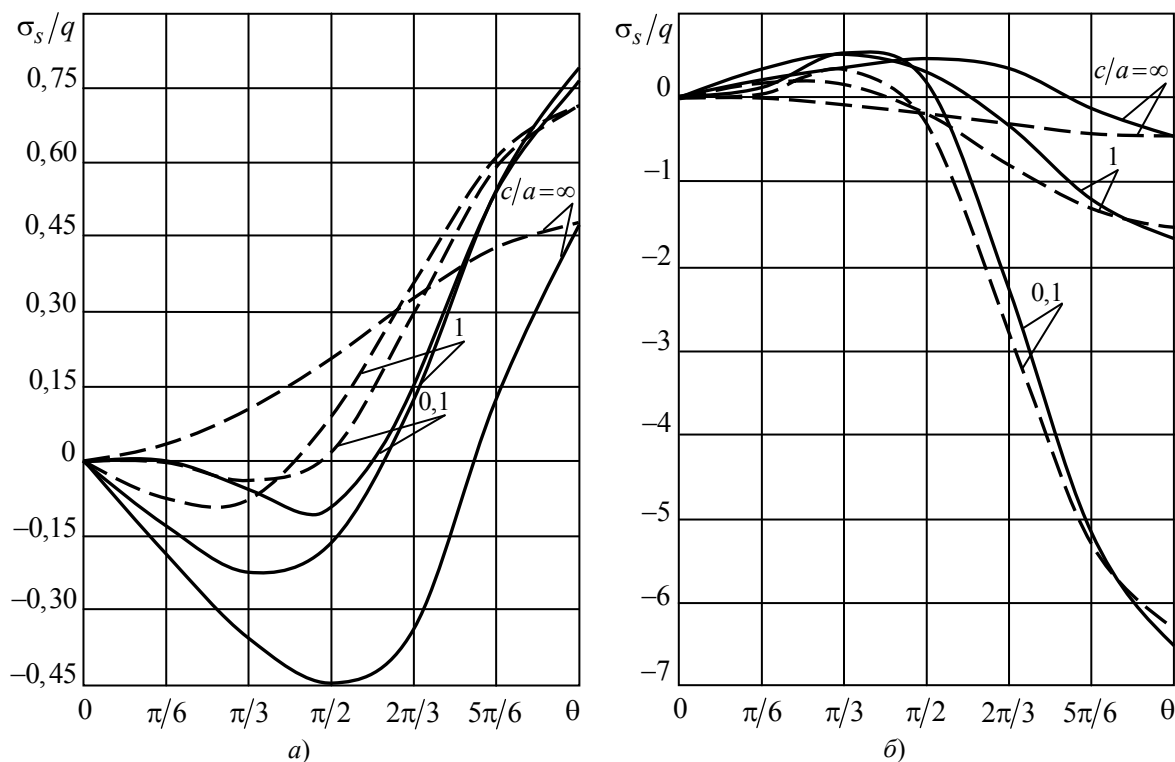


Рис. 2. Графики распределения напряжений σ_s вблизи контура центрального отверстия в пластинке из материала М1 для случаев заданной нулевой температуры на контурах (рис. а) или теплоизолированных контуров (рис. б) в задачах ТУ (штриховые линии) и ТЭМУ (сплошные линии) и некоторых значений c/a .

расстояние между трещинами, приведены значения КИН k_1^-/q для нижнего конца центральной трещины (для верхнего конца трещины $k_1^+ = -k_1^-$). Как видно,

Таблица 2

Материал	Тип задачи	c/a					
		∞	10	2	1	0,5	0,1
М1	ТУ	-9,5325	-10,0608	-14,7610	-14,4943	-11,7872	-5,7783
	ТЭМУ	3,9728	2,0669	-11,4150	-13,1022	-11,0780	-5,3790
М3	ТУ	2,5205	2,5649	3,3007	3,4716	2,8874	1,4457
	ТЭМУ	2,8662	2,8880	3,1149	2,9266	2,3706	1,1698

закономерности изменения КИН в зависимости от расстояния между трещинами такие же, как и описанные выше закономерности для напряжений в случае отверстий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлинкур Д. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях / Д. Берлинкур, Д. Керран, Г Жаффе // Физическая акустика. – М.: Мир, 1966. – Т. 1, ч. А. – С. 204–326.
2. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков / И. С. Желудев. – М.: Наука, 1968. – 463 с.
3. Ландау Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
4. Можен Ж. Механика электромагнитных сплошных сред / Ж. Можен. – М.: Мир, 1991. – 560 с.
5. Партон В. З. Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел / В. З. Партон, Б. А. Кудрявцев. – М.: Наука, 1988. – 472 с.
6. Калоеров С. А. Плоская задача термоэлектромагнитоупругости для многосвязных сред / С. А. Калоеров, О. А. Сорочан // Прикладная механика. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 81–91.

7. Калоеров С. А. Потенциальные электромагнитные поля в пьезопластинах при механических, электромагнитных и тепловых воздействиях / С. А. Калоеров // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2016. – № 4. – С. 19–34.
8. Калоеров С. А. Действие линейного потока тепла в пьезопластинах / С. А. Калоеров, Е. С. Глушанков // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2017. – № 1. – С. 12–25.
9. Калоеров С. А. Действие линейного потока тепла в пьезопластинках с отверстиями и трещинами / С. А. Калоеров, Е. С. Глушанков // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2018. – № 1. – С. 15–26.
10. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела / С. Г. Лехницкий. – М.: Наука, 1977. – 416 с.
11. Космодамианский А. С. Температурные напряжения в многосвязных пластинках / А. С. Космодамианский, С. А. Калоеров. – К., Донецк: Вища шк., 1983. – 160 с.
12. Уздалев А. И. Некоторые задачи термоупругости анизотропного тела / А. И. Уздалев. – Саратов: Изд-во СГУ, 1967. – 167 с.
13. Калоеров С. А. Двумерные задачи электромагнитоупругости для многосвязных тел / С. А. Калоеров, А. В. Петренко. – Донецк: Юго-Восток, 2011. – 232 с.
14. Калоеров С. А. Представление комплексных потенциалов С. Г. Лехницкого в задачах термоупругости многосвязных анизотропных пластин / С. А. Калоеров, А. С. Космодамианский // Теорет. и прикладная механика. – 1977. – Вып. 8. – С. 8–13.
15. Калоеров С. А. Термоупругое состояние анизотропной пластинки с отверстиями и трещинами при действии линейного потока тепла и температуры на контурах / С. А. Калоеров, Ю. С. Антонов // Теорет. и прикладная механика. – 2005. – Вып. 40. – С. 102–116.
16. Воеводин В. В. Вычислительные основы линейной алгебры / В. В. Воеводин. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
17. Форсайт Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
18. Калоеров С. А. Определение коэффициентов интенсивности напряжений, индукции и напряженности для многосвязных электроупругих многосвязных сред / С. А. Калоеров // Прикладная механика. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 56–62.
19. Tian W.-Y. Multiple crack interaction problem in magneto-electroelastic solids / W.-Y. Tian, U. Gabbert // Europ. J. Mech. Part A. – 2004. – Vol. 23. – P. 599–614.
20. Hou P.-F. Three-dimensional Green's function for a point heat source in two-phase transversely isotropic magneto-electro-thermo-elastic material / P.-F. Hou, G.-H. Teng, H.-R. Chen // Mech. Mat. – 2009. – Vol. 41. – P. 329–338.

Поступила в редакцию 03.05.2018 г.

THE PERIODIC THERMOELECTROMAGNETOELASTICITY PROBLEM FOR THE PIEZOPLATE WITH ELLIPTIC HOLES OR CRACKS

E.S. Glushankov

The problem of evaluation of the thermoelectromagnetoelastic state of a piezoplate with the periodic row of elliptic holes or cracks under the linear heat flow action is solved. With applying the complex potentials and generalized least squares the problem is reduced to solving the overdetermined systems of linear algebraic equations for the Laurent series expansions unknown coefficients. The influence of plate's geometric characteristics and material's physico-mechanical and electromagnetic properties is investigated with the numerical studies.

Keywords: linear heat flow, piezoplate, thermal stress, stress, inductions and tensions intensity factors, generalized least squares.

Глушанков Евгений Сергеевич

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, аспирант кафедры теории упругости и
вычислительной математики
E-mail: evgenij.glushankov@gmail.com

Glushankov Eugene Sergeevich

Donetsk National University, Donetsk
Postgraduate at the Department of Elasticity Theory
and Computational Mathematics

УДК 539.3

**ОБЩИЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ДЛЯ МНОГОСВЯЗНЫХ
АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛУПЛОСКОСТИ И ПОЛОСЫ**

© 2018. С.А. Калоеров

Приведены решения задач для полуплоскости и полосы с отверстиями и трещинами при любом их сочетании и расположении, в том числе с контурами, пересекающимися друг с другом и с прямолинейными границами. На основе конформных отображений, разложений голоморфных функций в ряды Лорана и использования метода интегралов типа Коши получены общие представления обобщенных комплексных потенциалов для полуплоскости и полосы с произвольными эллиптическими отверстиями. Обобщенным методом наименьших квадратов решения задач сведены к переопределенным системам линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов рядов.

Ключевые слова: полуплоскость, полоса, отверстия и трещины, комплексные потенциалы, интегралы типа Коши, сингулярные разложения.

В различных областях современной науки и техники широкое распространение в качестве элементов конструкций получили тонкие пластинки из композиционных материалов с отверстиями. В процессе эксплуатации таких конструкций около отверстий, которые в частном случае могут переходить в трещины, возникают большие концентрации напряжений. Особенно высокие концентрации напряжений возникают в случаях, когда эти отверстия и трещины находятся вблизи внешнего края пластинки из материалов, обладающих сильно выраженными анизотропными свойствами. Поэтому до сих пор остаются актуальными вопросы разработки эффективных методов определения напряженного состояния анизотропных полуплоскости и полосы с отверстиями и трещинами вблизи их прямолинейных границ или даже выходящими на эти границы. Наиболее важные результаты в этом направлении получены с помощью обобщенных комплексных потенциалов, разработанных и впервые использованных для решения задач С. Г. Лехницким [1]. Для решения различных задач в случае многосвязных областей комплексные потенциалы широко использовались в работах А. С. Космодамианского [2] и его учеников.

Для анизотропной многосвязной полуплоскости эти функции впервые были использованы и нашли широкое применение при решении разнообразных задач в наших работах [см., например, 3–5]. В этих работах из граничных условий на незагруженной прямолинейной границе методами интегралов типа Коши получены общие представления комплексных потенциалов, точно удовлетворяющие граничным условиям на этой границе, а затем для определения неизвестных коэффициентов рядов Лорана из граничных условий на контурах отверстий методом рядов найдены квазирегулярные системы линейных алгебраических уравнений. Но использование метода рядов не позволяло получать результаты достаточной степени точности при весьма близких расстояниях между прямолинейной границей и контурами отверстий, между контурами отверстий, а для случаев, когда в полуплоскости имеются трещины и когда отверстия или трещины выходят на прямолинейную границу или пересекаются между собой, решение задач удовлетворением граничным условиям на контурах отверстий методом рядов невозможно. Для решения задач в этих случаях в работах [6–8] предложен и использован дискретный метод наименьших квадратов, когда составлялся функционал невязок граничных значений комбинаций комплексных потенциалов и известных значений правых

частей граничных условий и находился минимум этого функционала. Это приводило к системам линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов разложений комплексных потенциалов в ряды Лорана. Такой подход позволял рассматривать случаи любых конфигураций и расположений контуров отверстий в пластинке и полуплоскости и давал возможность решать задачи для многосвязной полуплоскости с отверстиями и трещинами при любом их расположении, в том числе выходящими на прямолинейную границу отверстиями и трещинами [9, 10]. В частности, дискретный метод наименьших квадратов был использован в статье [11] при решении задачи о полуплоскости с отверстиями, выходящими на прямолинейную границу. В работах [12, 13] при решении задач по определению напряженного состояния анизотропной пластинки впервые был применен обобщенный метод наименьших квадратов (ОМНК), что приводит рассматриваемые задачи к переопределенным системам линейных алгебраических уравнений, решаемых методами сингулярных разложений. Использование ОМНК значительно упрощает организацию вычислительных работ с сохранением преимуществ дискретного метода наименьших квадратов и улучшением точности получаемых результатов.

Из-за наличия значительных математических трудностей гораздо меньше исследований выполнено для полосы с отверстиями. В работе [14] при решении задачи для полосы с эллиптическим отверстием были использованы методы коллокаций (при удовлетворении граничным условиям на прямолинейных границах) и рядов (при удовлетворении граничным условиям на контуре отверстия). В работе [15] решение этой же задачи получено методом последовательных приближений, а в [16] при решении для многосвязной полосы задачи электроупругости использован дискретный метод наименьших квадратов, распространенный в [17] на задачу теории упругости для анизотропной полосы. Как и в задачах для полуплоскости, прямолинейные границы полосы считались незагруженными, главные векторы внешних усилий на контурах отверстий и трещин считались равными нулю, сосредоточенные силы отсутствовали.

В данной статье построены решения задач для общего нагружения многосвязных полуплоскости и полосы, включая общие случаи нагружения контуров отверстий и прямолинейных границ, а также действие сосредоточенных сил. Методом интегралов типа Коши получены общие представления комплексных с неизвестными коэффициентами рядов разложений функций, голоморфных вне исходных эллиптических отверстий и воображаемых отверстий вне полуплоскости (полосы). Для нахождения неизвестных коэффициентов используется обобщенный метод наименьших квадратов. Получены и точные аналитические решения задач для сплошной полуплоскости под действием усилий на прямолинейной границе и сосредоточенных сил, внутренних или на границе полуплоскости.

1. Решение задачи для многосвязной полуплоскости с точным удовлетворением граничным условиям на прямолинейной границе. Рассмотрим вначале находящуюся в обобщенном плоском напряженном состоянии нижнюю полуплоскость с эллиптическими отверстиями с контурами L_l и полюсами a_l, b_l ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$) (рис. 1). Выберем основную систему координат Oxy с началом в произвольной точке внутри полуплоскости и осью Ox , параллельной прямолинейной границе. Имея в виду дальнейшее использование получаемых

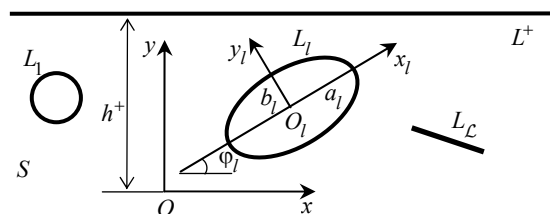


Рис. 1

результатов в задачах для полосы, обозначим рассматриваемую многосвязную полуплоскость через S , ее прямолинейную границу – через L^+ , расстояние от начала основной системы координат до прямолинейной границы – через h^+ . На конечной части $[c^+, d^+]$ границы L^+ действуют распределенные внешние усилия. Контуры отверстий L_l загружены распределенными усилиями или жестко подкреплены. На бесконечности полуплоскость не загружена или находится под действием растягивающих усилий $\sigma_x^\infty = p$, и в силу незагруженности прямолинейной границы $\sigma_y^\infty = \tau_{xy}^\infty = 0$, а также $\omega_3^\infty = 0$. Кроме того, во внутренних точках $z_r^0(x_r^0, y_r^0)$ ($r = \overline{1, R}$) полуплоскости действуют сосредоточенные силы $P_r^0(X_r^0, Y_r^0)$.

Отнесем эллипсы L_l к локальным системам координат $O_l x_l y_l$ с началами в их центрах и направлениями осей $O_l x_l$ вдоль полуосей a_l так, что в системе $O_l x_l y_l$ параметрическое уравнение эллипса L_l будет таким:

$$x_l = a_l \cos \theta, \quad y_l = b_l \sin \theta, \quad (1.1)$$

а в основной системе координат Oxy оно имеет вид

$$\begin{aligned} x &= x_{0l} + x_l \cos \varphi_l - y_l \sin \varphi_l, \\ y &= y_{0l} + x_l \sin \varphi_l + y_l \cos \varphi_l, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где θ – параметр параметрического задания эллипса, изменяющийся от 0 до 2π ; x_{0l}, y_{0l} – координаты начала локальной системы координат $O_l x_l y_l$ в основной системе координат Oxy ; φ_l – угол между направлениями осей Ox и $O_l x_l$, отсчитываемый от оси Ox против часовой стрелки. Некоторые из эллипсов могут быть прямолинейными разрезами. При наличии отверстий с криволинейными контурами эти контуры можно аппроксимировать совокупностями дуг эллипсов или берегов разрезов.

Решение рассматриваемой задачи при использовании комплексных потенциалов сводится к нахождению функций $\Phi_k(z_k)$ обобщенных комплексных переменных [1]

$$z_k = x + \mu_k y; \quad (1.3)$$

где μ_k – корни известного характеристического уравнения

$$a_{11}\mu^4 - 2a_{16}\mu^3 + (2a_{12} + a_{66})\mu^2 - a_{26}\mu + a_{22} = 0, \quad (1.4)$$

a_{ij} – коэффициенты деформаций, из граничных условий

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{kpi} \Phi_k(t_k) = f_{pi}(t) \quad (i = \overline{1, 2}), \quad (1.5)$$

в которых

$$g_{kp1} = 1, \quad g_{kp2} = \mu_k, \quad f_{p1}(t) = \mp \int_0^s Y_{pn} ds, \quad f_{p2}(t) = \pm \int_0^s X_{pn} ds$$

в случае первой основной задачи для нагруженного внешними усилиями X_{pn}, Y_{pn} контура L_p ,

$$g_{kp1} = p_k, \quad g_{kp2} = q_k, \quad f_{p1}(t) = 0, \quad f_{p2}(t) = 0,$$

если контур жестко подкреплён. В приведенных формулах верхние знаки относятся к случаю положительного обхода области, нижние – к случаю отрицательного ее обхода.

Исходя из общих представлений комплексных потенциалов для многосвязной пластинки [8], эти функции в данном случае запишем в виде

$$\Phi_k(z_k) = \Gamma_k z_k + N_k(z_k) + \Phi_{k0}(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \Phi_{kl}(z_k), \quad (1.6)$$

в котором

$$N_k(z_k) = \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} A_{kl} \ln(z_k - z_{kl}) + \sum_{r=1}^R A_{kr}^0 \ln(z_k - z_{kr}^0); \quad (1.7)$$

Γ_k , A_{kl} и A_{kr}^0 – постоянные, определяемые решениями систем

$$2\operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, \frac{1}{\mu_k} \right) \Gamma_k = \left(0, 0, p, \frac{a_{16} p}{2a_{22}} \right); \quad (1.8)$$

$$2\operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, \frac{1}{\mu_k} \right) i A_{kl} = \left(\frac{Y_l}{2\pi}, -\frac{X_l}{2\pi}, -\frac{a_{12} Y_l}{a_{11} 2\pi} - \frac{a_{16} X_l}{a_{11} 2\pi}, \frac{a_{12} X_l}{a_{22} 2\pi} + \frac{a_{26} Y_l}{a_{22} 2\pi} \right), \quad (1.9)$$

$$2\operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(1, \mu_k, \mu_k^2, \frac{1}{\mu_k} \right) i A_{kr}^0 = \left(\frac{Y_r^0}{2\pi}, -\frac{X_r^0}{2\pi}, -\frac{a_{16} X_r^0}{a_{11} 2\pi} - \frac{a_{12} Y_r^0}{a_{11} 2\pi}, \frac{a_{12} X_r^0}{a_{22} 2\pi} + \frac{a_{26} Y_r^0}{a_{22} 2\pi} \right); \quad (1.10)$$

$\Phi_{k0}(z_k)$ – функции, голоморфные в нижних полуплоскостях S_k , получаемых из заданной области S аффинными преобразованиями (1.3); $\Phi_{kl}(z_k)$ – функции, голоморфные вне эллиптических контуров L_{kl} областей S_k , соответствующих контурам L_l области S при аффинных преобразованиях (1.3), для которых после конформных отображений внешностей единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешности эллипсов L_{kl} и разложения функций в ряды Лорана получаем

$$\Phi_{kl}(z_k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kn} \ln}{\zeta_{kl}^n}; \quad (1.11)$$

$a_{kn} \ln$ – неизвестные коэффициенты; ζ_{kl} – переменные, определяемые из конформных отображений [7]

$$z_k = z_{kl} + R_{kl} \left(\zeta_{kl} + \frac{m_{kl}}{\zeta_{kl}} \right) \quad (1.12)$$

внешности единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешности эллипсов L_{kl} ;

$$\begin{aligned} z_{kl} &= x_{0l} + \mu_k y_{0l}, \\ R_{kl} &= \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) + i b_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2}, \\ m_{kl} &= \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) - i b_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2R_{kl}}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

В случае прямолинейных границ условия (1.5) удобнее использовать в другом виде. Учитывая, что нижнюю полуплоскость S по границе L^+ будем обходить по направлению оси Ox и такой обход для S является отрицательным, граничные условия (1.5) на L^+ запишем так

$$\begin{aligned} \Phi_k(t_k) + \overline{\Phi_k(t_k)} + \Phi_{k+1}(t_{k+1}) + \overline{\Phi_{k+1}(t_{k+1})} &= \int_0^s Y_n^+ ds + c_1, \\ \mu_k \Phi_k(t_k) + \overline{\mu_k \Phi_k(t_k)} + \mu_{k+1} \Phi_{k+1}(t_{k+1}) + \overline{\mu_{k+1} \Phi_{k+1}(t_{k+1})} &= - \int_0^s X_n^+ ds + c_2 \end{aligned}$$

или

$$\Phi_k(t_k) + \overline{r_k \Phi_k(t_k)} + \overline{s_{k+1} \Phi_{k+1}(t_{k+1})} = f_k(t) + c, \quad (1.14)$$

где

$$\overline{r_k} = \frac{\overline{\mu_k} - \mu_{k+1}}{\mu_k - \mu_{k+1}}, \quad \overline{s_{k+1}} = \frac{\overline{\mu_{k+1}} - \mu_{k+1}}{\mu_k - \mu_{k+1}}, \quad f_k(t) = - \frac{1}{\mu_k - \mu_{k+1}} \int_0^t (X_n^+ + \mu_{k+1} Y_n^+) dt + c; \quad (1.15)$$

k – индекс, принимающий значения 1, 2, причем значение индекса $k+1$ при $k=2$ формально полагается равным 1.

Для точек прямолинейной границы L^+ имеем

$$\begin{aligned} x = t, \quad y = h^+, \quad z = x + iy = t + ih^+, \quad z_k = t_k = x + \mu_k y = t + \mu_k h^+, \\ \overline{t_k} = x + \overline{\mu_k} y = t + \overline{\mu_k} h^+ = t + \mu_k h^+ + (\overline{\mu_k} - \mu_k) h^+ = t_k + (\overline{\mu_k} - \mu_k) h^+, \\ \overline{t_{k+1}} = x + \overline{\mu_{k+1}} y = t + \overline{\mu_{k+1}} h^+ = t + \mu_k h^+ + (\overline{\mu_{k+1}} - \mu_k) h^+ = t_k + (\overline{\mu_{k+1}} - \mu_k) h^+. \end{aligned}$$

Последние два соотношения запишем в виде

$$\overline{t_{k+j}} = t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k) h^+ \quad (j=0, 1). \quad (1.16)$$

Подставив функции (1.6) в граничные условия (1.14) на прямолинейной границе L^+ , получим равенства

$$\begin{aligned} \Phi_{k0}(t_k) + \overline{r_k \Phi_{k0}(t_k)} + \overline{s_{k+1,0} \Phi_{k+1,0}(t_k + (\overline{\mu_{k+1}} - \mu_k) h^+)} = f_k^+(t) - \\ - N_k(t_k) - \overline{r_k N_k^+(t_k)} - \overline{s_{k+1} N_{k+1}^+(t_k)} - \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \left[\Phi_{kl}(t_k) + \overline{r_k \Phi_{kl}^+(t_k)} + \overline{s_{k+1} \Phi_{k+1,l}^+(t_k)} \right], \quad (1.17) \end{aligned}$$

в которых

$$f_k^+(t) = - \frac{1}{\mu_k - \mu_{k+1}} \int_{[c^+, d^+]} (X_n^+ + \mu_{k+1} Y_n^+) dt + c,$$

$[c^+, d^+]$ – отрезок линии L^+ , на котором заданы все внешние усилия. При этом учтены равенства $\overline{r_k} \overline{\Gamma_k} + \overline{s_{k+1}} \overline{\Gamma_{k+1}} = -\Gamma_k$, легко доказываемые подстановкой в них значений $\sigma_x^\infty = p$, $\sigma_y^\infty = \tau_{xy}^\infty = \omega_3^\infty = 0$ и группированием слагаемых в соответствии с уравнениями (1.8).

Для граничных значений сопряженных величин имеем

$$\begin{aligned}
 \overline{\Phi_{k+j0}(t_{k+j})} &= \overline{\Phi_{k+j0}}\left(t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+\right), \\
 \overline{N_{k+j}(t_{k+j})} &= \overline{N_{k+j}}\left(t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+\right) = \\
 = N_{k+j}^+(t_k) &= \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \overline{A_{k+jl}} \ln\left(t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+ - \overline{z_{kl}}\right) + \sum_{r=1}^R \overline{A_{kr}^0} \ln\left(t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+ - \overline{z_{kr}^0}\right), \\
 \overline{\Phi_{k+jl}(t_{k+j})} &= \overline{\Phi_{k+jl}}\left(t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+\right) = \\
 = \Phi_{k+jl}^+(t_k) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\overline{a_{k+jl} \ln}}{\left[\zeta_{k+jl}^+\left(t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+\right)\right]^n}. \quad (1.18)
 \end{aligned}$$

При этом переменные ζ_{k+jl}^+ получаются на основе перехода в конформных отображениях (1.12) к сопряженным величинам и замены граничных значений по формулам (1.16). На этой основе из равенств (1.12), переходя в них к сопряженным величинам, для граничных значений переменных найдем

$$\overline{z_{k+j}} = t_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+ = \overline{z_{k+j,l} + \overline{R_{k+jl}}} \left(\zeta_{k+jl}^+ + \frac{\overline{m_{k+jl}}}{\zeta_{k+jl}^+} \right) \quad (j = 0, 1). \quad (1.19)$$

Заменяя в этих соотношениях граничные значения t_k переменными z_k областей S_k , получаем

$$z_k = -(\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+ + \overline{z_{k+j,l} + \overline{R_{k+jl}}} \left(\zeta_{k+jl}^+ + \frac{\overline{m_{k+jl}}}{\zeta_{k+jl}^+} \right) \quad (j = 0, 1), \quad (1.20)$$

где переменная $\overline{\zeta}$ для лучшего восприятия заменена на ζ^+ , что подчеркивает ее происхождение от условий на границе L^+ .

Можно показать, что равенства (1.20) представляет из себя конформные отображения внешности единичных кругов $|\zeta_{k+jl}^+| \geq 1$ на внешности эллипсов L_{k+jl}^+ верхней (относительно L^+) полуплоскости S_k^+ переменной z_k . Например, в случае ортотропной полуплоскости, когда комплексные параметры являются чисто мнимыми ($\mu_k = i\beta_k$), эллипсы L_{k+jl}^+ симметричны эллипсам L_{k+jl} полуплоскостей S_k , где заданы исходные комплексные потенциалы $\Phi_k(z_k)$. Следовательно, функции $\Phi_{k+jl}^+(z_k)$ являются функциями, голоморфными вне эллипсов L_{k+jl}^+ верхних полуплоскостей S_k^+ , а следовательно, голоморфными и в нижних полуплоскостях S_k .

На основе вышесказанного заключаем, что функции $\Phi_{k0}(t_k)$, $N_k^+(t_k)$, $N_{k+1}^+(t_k)$, $\Phi_{kl}^+(t_k)$, $\Phi_{k+1l}^+(t_k)$ являются граничными значениями соответствующих функций (1.18), голоморфных в нижних полуплоскостях S_k . Поэтому при умножении обеих частей равенств (1.17) на ядро Коши и вычислении интегралов типа Коши от этих граничных значений, получаем значения этих функций в нижних полуплоскостях S_k , с противоположным знаком. В то же время функции $\overline{\Phi_{k0}}\left(t_k + (\overline{\mu_k} - \mu_k)h^+\right)$, $\overline{\Phi_{k+1,0}}\left(t_k + (\overline{\mu_{k+1}} - \mu_k)h^+\right)$, $N_k(t_k)$,

$\Phi_{kl}(t_k)$ являются граничными значениями функций, голоморфных в верхней полуплоскости S_k^+ , а в нижней полуплоскости S_k имеют особенности, поэтому интегралы типа Коши от них равны нулю. Учитывая указанное и применяя к граничным условиям (1.17) метод интегралов типа Коши, получаем

$$\Phi_{k0}(z_k) = F_k^+(z_k) - \bar{r}_k N_k^+(z_k) - \bar{s}_{k+1} N_{k+1}^+(z_k) - \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \left[\bar{r}_k \Phi_{kl}^+(z_k) + \bar{s}_{k+1} \Phi_{k+1l}^+(z_k) \right],$$

с учетом чего из (1.6) найдем окончательные выражения комплексных потенциалов

$$\begin{aligned} \Phi_k(z_k) = & F_k^+(z_k) + \Gamma_k z_k + N_k(z_k) - \bar{r}_k N_k^+(z_k) - \bar{s}_{k+1} N_{k+1}^+(z_k) + \\ & + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\varphi_{k \ln}(z_k) a_{k \ln} - \bar{r}_k \varphi_{k \ln}^+(z_k) \bar{a}_{k \ln} - \bar{s}_{k+1} \varphi_{k+1 \ln}^+(z_k) \bar{a}_{k+1 \ln} \right), \end{aligned} \quad (1.21)$$

в котором

$$\begin{aligned} F_k^+(z_k) = & -\frac{1}{2\pi i} \int_{L^+} \frac{f_k^+(t) dt}{t - z_k}, \\ N_{k+j}^+(z_k) = & \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \overline{A_{k+jl}} \ln \left(z_k + (\overline{\mu_{k+j} - \mu_k}) h^+ - z_{kl} \right) + \sum_{r=1}^R \overline{A_{kr}^0} \ln \left(z_k + (\overline{\mu_{k+j} - \mu_k}) h^+ - z_{kr}^0 \right) \\ \varphi_{k \ln} = & \frac{1}{\zeta_{kl}^n}, \quad \varphi_{k+jl}^+ = \frac{1}{\left(\zeta_{k+jl}^+ \right)^n} \quad (j=0, 1). \end{aligned} \quad (1.22)$$

Функции (1.21) точно удовлетворяют граничным условиям на прямолинейной границе L^+ . Граничные же условия (1.5) на контурах отверстий L_l ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$) будем использовать для определения неизвестных постоянных $a_{k \ln}$ ($k = 1, 2; l = \overline{1, \mathcal{L}}, n = 1, 2, \dots$). Для многосвязных областей эти условия удобнее использовать в дифференциальной форме, которые не будут содержать постоянных слагаемых, входящих в граничные условия. Следовательно, нужно найти производные комплексных потенциалов. Имеем

$$\Phi'_k(z_k) = f_{k0}^{l+}(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\varphi'_{k \ln}(z_k) a_{k \ln} - \bar{r}_k \varphi_{k \ln}^{l+}(z_k) \bar{a}_{k \ln} - \bar{s}_{k+1} \varphi_{k+1 \ln}^{l+}(z_k) \bar{a}_{k+1 \ln} \right], \quad (1.23)$$

где

$$\begin{aligned} f_{k0}^{l+}(z_k) = & F_k^{l+}(z_k) + \Gamma_k + N'_k(z_k) - \bar{r}_k N_k^{l+}(z_k) - \bar{s}_{k+1} N_{k+1}^{l+}(z_k); \\ F_k^{l+}(z_k) = & -\frac{1}{2\pi i} \int_{L^+} \frac{f_k^{l+}(t) dt}{t - z_k}; \quad N'_k(z_k) = \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \frac{A_{kl}}{z_k - z_{kl}} + \sum_{r=1}^R \frac{A_{kr}^0}{z_k - z_{kr}^0} \\ N_{k+j}^{l+}(z_k) = & \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \frac{\overline{A_{k+jl}}}{z_k + (\overline{\mu_{k+j} - \mu_k}) h^+ - z_{kl}} + \sum_{r=1}^R \frac{\overline{A_{kr}^0}}{z_k + (\overline{\mu_{k+j} - \mu_k}) h^+ - z_{kr}^0}, \\ \varphi'_{k \ln}(z_k) = & -\frac{n}{R_{kl} \zeta_{kl}^{n-1} (\zeta_{kl}^2 - m_{kl})}, \quad \varphi_{k \ln}^{l+}(z_k) = -\frac{n}{\bar{R}_{kl} (\zeta_{k+jl}^+)^{n-1} \left((\zeta_{k+jl}^+)^2 - \bar{m}_{kl} \right)}, \end{aligned} \quad (1.24)$$

$$\varphi_{k+j\ln}^+(z_k) = -\frac{n}{\bar{R}_{kl} \left(\zeta_{k+jl}^+ \right)^{n-1} \left(\left(\zeta_{k+jl}^+ \right)^2 - \bar{m}_{kl} \right)} \quad (j=0, 1). \quad (1.25)$$

Граничным условиям (1.5) на контурах отверстий будем удовлетворять обобщенным методом наименьших квадратов. Для этого выберем на каждом из контуров L_p области S систему точек $M_{pm}(x_{pm}, y_{pm})$ ($p = \overline{1, \mathcal{L}}, m = \overline{1, M_p}$), в которых удовлетворим соответствующим граничным условиям, подставив в них функции (1.23). Тогда для определения неизвестных постоянных a_{kln} получим следующую систему линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} g_{kpi} \delta_{k,s} \left[\varphi'_{k\ln}(t_{kpm}) a_{kln} - \bar{r}_k \varphi_{k\ln}^+(t_{kpm}) \bar{a}_{kln} - \bar{s}_{k+1} \varphi_{k+1\ln}^+(t_{kpm}) \bar{a}_{k+1ln} \right] = \\ = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 f_{k0}^+(t_{kpm}) \quad (p = \overline{1, \mathcal{L}}; m = \overline{1, M_p}; i = \overline{1, 2}). \end{aligned} \quad (1.26)$$

Систему (1.26) можно решать с использованием сингулярных разложений [12, 13, 18, 19]. После нахождения псевдорешений этой системы постоянные a_{kln} , а следовательно и функции $\Phi'_k(z_k)$, будут известными и по ним можно вычислять в любой точке пластинки основные напряжения

$$(\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 (\mu_k^2, 1, -\mu_k) \Phi'_k(z_k) \quad (1.27)$$

и напряжения

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \sigma_x \cos^2(nx) + \sigma_y \cos^2(ny) + 2\tau_{xy} \cos(nx) \cos(ny), \\ \sigma_s &= \sigma_x \cos^2(ny) + \sigma_y \cos^2(nx) - 2\tau_{xy} \cos(nx) \cos(ny), \\ \tau_{ns} &= (\sigma_y - \sigma_x) \cos(nx) \cos(ny) + \tau_{xy} (\cos^2(nx) - \cos^2(ny)) \end{aligned} \quad (1.28)$$

на произвольных площадках с нормалью n и касательной τ . При этом, если некоторый эллипс L_l переходит в прямолинейный разрез (трещину или жесткое линейное включение), то для его концов можно вычислять и коэффициенты интенсивности напряжений (КИН) [20]

$$\begin{aligned} k_1^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left[\mu_k^2 \sin^2 \varphi_l + \cos^2 \varphi_l + 2\mu_k \sin \varphi_l \cos \varphi_l \right] M_{kl}, \\ k_2^\pm &= 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left[(1 - \mu_k^2) \cos \varphi_l \sin \varphi_l - \mu_k (\cos^2 \varphi_l - \sin^2 \varphi_l) \right] M_{kl}, \end{aligned} \quad (1.29)$$

где

$$M_{kl} = \pm \frac{\sqrt{a_l}}{2R_{kl}} \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^{n-1} n a_{kln}, \quad (1.30)$$

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

В качестве примера приведем решения некоторых частных задач для полуплоскости.

Действие равномерного давления на отрезке границы полуплоскости. Пусть на отрезке $[c^+, d^+]$ границы полуплоскости L^+ действует нормальное давление интенсивности p (рис. 2). В этом случае

$$X_n = 0, \quad Y_n = -p \text{ на } [c^+, d^+], \quad N_k(z_k) = 0. \quad (1.31)$$

Тогда функции (1.23) примут вид

$$\Phi'_k(z_k) = \frac{\mu_{k+1}p}{2\pi i(\mu_k - \mu_{k+1})} \int_{[c^+, d^+]} \frac{dt}{t - z_k}.$$

Вычислив последний интеграл, получим

$$\Phi'_k(z_k) = \frac{\mu_{k+1}p}{2\pi i(\mu_k - \mu_{k+1})} \ln \frac{z_k - d^+}{z_k - c^+}. \quad (1.32)$$

Действие сосредоточенной силы. Пусть в точке z_1^0 нижней полуплоскости действует сосредоточенная сила с компонентами X_1^0, Y_1^0 (рис. 3). В этом случае

$$\Phi_k(z_k) = A_{k1}^0 \ln(z_k - z_{k1}^0) - \bar{r}_k \overline{A_{k1}^0} \ln(z_k - \overline{z_{k1}^0}) - \bar{s}_{k+1} \overline{A_{k+1,1}^0} \ln(z_k - \overline{z_{k+1,1}^0}). \quad (1.33)$$

Если $z_1^0 = 0$ (сила приложена в начале координат, рис. 4), то получим решение задачи Фламана для анизотропной полуплоскости:

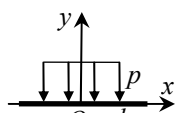


Рис. 2

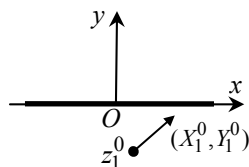


Рис. 3

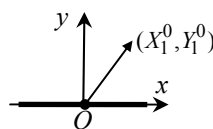


Рис. 4

$$\Phi_k(z_k) = \left(A_{k1}^0 - \bar{r}_k \overline{A_{k1}^0} - \bar{s}_{k+1} \overline{A_{k+1,1}^0} \right) \ln z_k. \quad (1.34)$$

Из первых 2 уравнений системы (1.10) имеем

$$A_{k1}^0 - \overline{A_{k1}^0} + A_{k+1,1}^0 - \overline{A_{k+1,1}^0} = \frac{Y_1^0}{2\pi i}, \quad \mu_k A_{k1}^0 - \bar{\mu}_k \overline{A_{k1}^0} + \mu_{k+1} A_{k+1,1}^0 - \bar{\mu}_{k+1} \overline{A_{k+1,1}^0} = -\frac{X_1^0}{2\pi i}$$

Умножая первое из этих равенств на μ_{k+1} и отнимая от второго, получаем

$$A_{k1}^0 - \bar{r}_k \overline{A_{k1}^0} - \bar{s}_{k+1} \overline{A_{k+1,1}^0} = -\frac{1}{\mu_k - \mu_{k+1}} \frac{X_1^0 + \mu_{k+1} Y_1^0}{2\pi i}.$$

Следовательно,

$$\Phi_k(z_k) = -\frac{X_1^0 + \mu_{k+1} Y_1^0}{2\pi i(\mu_k - \mu_{k+1})} \ln z_k. \quad (1.35)$$

Зная функции (1.35), по формулам (1.27) найдем напряжения

$$(\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(\mu_k^2, 1, -\mu_k \right) \frac{X_1^0 + \mu_{k+1} Y_1^0}{2\pi(\mu_k - \mu_{k+1})} \frac{1}{x + \mu_k y}. \quad (1.36)$$

Для нормальной сосредоточенной силы $Y_1^0 = -iP$ в точке $z_1^0 = 0$ имеем

$$(\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(\mu_k^2, 1, -\mu_k \right) \frac{\mu_{k+1} P}{2\pi(\mu_k - \mu_{k+1})} \frac{1}{x + \mu_k y}. \quad (1.37)$$

При $\mu_k = i$ получим известные формулы Фламана.

2. Решение задачи для многосвязной полуплоскости с удовлетворением граничным условиям на прямолинейной границе обобщенным методом наименьших квадратов. Как уже подчеркивалось, приведенное выше решение задачи точно удовлетворяет граничным условиям на прямолинейной границе L^+ . Оно справедливо, если контуры отверстий L_l не пересекают и не касаются границы полуплоскости L^+ . Но, если хотя бы один из контуров L_l пересекает границу полуплоскости или касается ее (рис. 5), то воспользоваться методом интегралов типа Коши, а следовательно и приведенным выше решением, невозможно, т.к. интегрируемые функции будут иметь особые точки на линии интегрирования. Но, тем не менее, можно сохранить вид комплексных потенциалов (1.23), разлагая функции $\Phi_{k+j_1}^+(z_k)$ в соответствующие ряды с коэффициентами, не зависящими от коэффициентов разложений функций $\Phi_{k1}(z_k)$. Обозначая коэффициенты разложения $\Phi_{k+j_1}^+(z_k)$ через новые постоянные \bar{b}_{kln} (а не через \bar{a}_{kln} , где a_{kln} – коэффициенты разложения функций $\Phi'_{k1}(z_k)$), комплексные потенциалы (1.23) запишем в виде

$$\Phi'_k(z_k) = F'_k(z_k) + \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_{kln} \Phi'_{kln}(z_k) - \bar{r}_k \Phi_{kln}^+(z_k) b_{kln} - \bar{s}_{k+1} \Phi_{k+1,ln}^+(z_k) b_{k+1,ln} \right]. \quad (2.1)$$

Но в отличие от (1.23) функции (2.1) не удовлетворяют граничным условиям на прямолинейной границе автоматически. Этим условиям теперь нужно удовлетворять. Это можно сделать приближенно, обобщенным методом наименьших квадратов. Последнее означает, что коллокационные точки будем выбирать не только на контурах отверстий L_l , но и на прямолинейной границе L^+ . Таким образом, из системы (1.26) получаем

$$\begin{aligned} 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} g_{kpi} \delta_{k,s} \left[\Phi'_{kln}(t_{kpm}) a_{kln} - \bar{r}_k \Phi_{kln}^+(t_{kpm}) b_{kln} - \bar{s}_{k+1} \Phi_{k+1,ln}^+(t_{kpm}) b_{k+1,ln} \right] = \\ = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 f'_{k0}(t_{kpm}) \left(p = \overline{1, \mathcal{L}}, L^+; m = \overline{1, M_p}; i = \overline{1, 2} \right), \end{aligned} \quad (2.2)$$

где к коллокационным точкам добавились точки на прямолинейной границе L^+ .

Заметим, что при удовлетворении граничным условиям (2.2) в правых частях $f'_{k0}(t_k)$ в точках границы L^+ будет давать тождественно нуль.

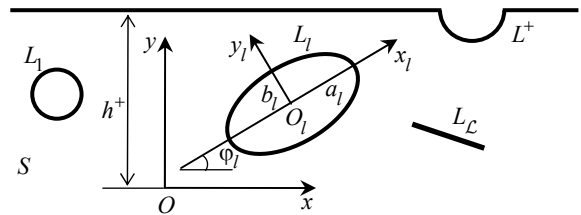


Рис.5

3. Решение задачи для многосвязной полосы. Рассмотрим находящуюся в обобщенном плоском напряженном состоянии анизотропную полосу, ограниченную двумя прямолинейными границами и ослабленную эллиптическими отверстиями с контурами L_l и полуосями a_l, b_l ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$) (рис. 6). Выберем основную систему координат Oxy с началом в произвольной точке внутри полосы и осью Ox , параллельной прямолинейным границам. Обозначим область, занимаемую многосвязной полосой через S , ограничивающие ее прямые – через L^+ и L^- , расстояния от начала координат до прямолинейных границ – через h^+ и h^- . Распределенные внешние усилия действуют на участках $[c^+, d^+]$ и $[c^-, d^-]$ конечных частей границ L^+ и L^- , а также на контурах отверстий L_l . На бесконечности полуплоскость не нагружена или находится под действием растягивающих усилий $\sigma_x^\infty = p$, и в силу незагруженности прямолинейной границы $\sigma_y^\infty = \tau_{xy}^\infty = 0$, а также $\omega_3^\infty = 0$. Кроме того, во внутренних точках $z_r^0(x_r^0, y_r^0)$ ($r = \overline{1, R}$) полуплоскости действуют сосредоточенные силы $P_r^0(X_r^0, Y_r^0)$.

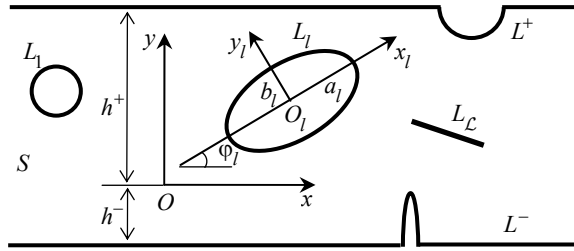


Рис.6

Комплексные потенциалы в данном случае имеют вид

$$\Phi_k(z_k) = \Gamma_k z_k + N_k(z_k) + \Phi_{k0}^+(z_k) + \Phi_{k0}^-(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \Phi_{kl}(z_k), \quad (3.1)$$

где $\Phi_{k0}^+(z_k)$ – функции, голоморфные в нижних полуплоскостях S_k с границей L^+ и имеющие особенности в верхних полуплоскостях S_k^+ ; $\Phi_{k0}^-(z_k)$ – функции, голоморфные в верхних полуплоскостях S_k с границей L^- и имеющие особенности в нижних полуплоскостях S_k^- . Поступая таким же образом, как это сделано для полуплоскости, из граничных условий на линиях L^+ и L^- найдем общий вид комплексных потенциалов. Для производных этих функций получаются формулы

$$\begin{aligned} \Phi'_k(z_k) = f'_{k0}(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} & \left[\Phi'_{kln}(z_k) a_{kln} - \bar{r}_k \Phi'_{kln}(z_k) b_{kln} - \right. \\ & \left. - \bar{s}_{k+1} \Phi'_{k+1,ln}(z_k) b_{k+1,ln} - \bar{r}_k \Phi'_{kln}(z_k) c_{kln} - \bar{s}_{k+1} \Phi'_{k+1,ln}(z_k) c_{k+1,ln} \right], \quad (3.2) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} f'_{k0}(z_k) = \Gamma_k + N'_k(z_k) + F_k'^+(z_k) - \bar{r}_k N_k'^+(z_k) - \bar{s}_{k+1} N_{k+1}'^+(z_k) + \\ + F_k'^-(z_k) - \bar{r}_k N_k'^-(z_k) - \bar{s}_{k+1} N_{k+1}'^-(z_k) \\ F_k'^+(z_k) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{L^+} \frac{f_k^+(t) dt}{t - z_k}, \quad F_k'^-(z_k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L^-} \frac{f_k^-(t) dt}{t - z_k}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N'_k(z_k) &= \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \frac{A_{kl}}{z_k - z_{kl}} + \sum_{r=1}^R \frac{A_{kr}^0}{z_k - z_{kr}^0}, \\
 N'_{k+j}(z_k) &= \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \frac{\overline{A_{k+j,l}}}{z_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+ - z_{kl}} + \sum_{r=1}^R \frac{\overline{A_{kr}^0}}{z_k + (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+ - z_{kr}^0}, \\
 N'_{k+j}(z_k) &= \sum_{r=1}^{\mathcal{L}} \frac{\overline{A_{k+j,l}}}{z_k - (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^- - z_{kl}} + \sum_{r=1}^R \frac{\overline{A_{kr}^0}}{z_k - (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^- - z_{kr}^0}, \\
 \Phi'_{kln}(z_k) &= -\frac{n}{R_{kl}\zeta_{kl}^{n-1}(\zeta_{kl}^2 - m_{kl})}, \\
 \Phi'_{k+j,ln}(z_k) &= -\frac{n}{\overline{R}_{kl}(\zeta_{k+j,l}^+)^{n-1}\left((\zeta_{k+j,l}^+)^2 - \overline{m}_{kl}\right)}, \\
 \Phi'_{k+j,ln}(z_k) &= -\frac{n}{\overline{R}_{kl}(\zeta_{k+j,l}^-)^{n-1}\left((\zeta_{k+j,l}^-)^2 - \overline{m}_{kl}\right)} \quad (j=0, 1); \tag{3.3}
 \end{aligned}$$

Γ_k – постоянные, определяемые из системы (1.8); $\overline{r}_k, \overline{s}_{k+1}$ – величины, вычисляемые по формулам (1.15); в индексах остальных величин знак «+» соответствует границе L^+ , знак «-» – границе L^- ; $\zeta_{k+j,l}^+, \zeta_{k+j,l}^-$ – переменные, вычисляемые из конформных отображений внешности единичного круга на внешности эллипсов L_{kl}^+ и L_{kl}^- , «симметричных относительно прямых» L^+, L^- и удовлетворяющих равенствам

$$\begin{aligned}
 z_k &= -(\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^+ + \overline{z}_{k+j,l} + \overline{R}_{k+j,l} \left(\zeta_{k+j,l}^+ + \frac{\overline{m}_{k+j,l}}{\zeta_{k+j,l}^+} \right), \\
 z_k &= (\overline{\mu_{k+j}} - \mu_k)h^- + \overline{z}_{k+j,l} + \overline{R}_{k+j,l} \left(\zeta_{k+j,l}^- + \frac{\overline{m}_{k+j,l}}{\zeta_{k+j,l}^-} \right) \quad (j=0, 1), \tag{3.4}
 \end{aligned}$$

$a_{kln}, b_{kln}, c_{kln}$ – неизвестные постоянные, определяемые из граничных условий (2.13) на контурах отверстий и на прямолинейных границах обобщенным методом наименьших квадратов. Выберем на каждом контуре области L_p ($p=1, \mathcal{L}$) и на прямолинейных границах L^+, L^- систему точек $M_{pm}(x_{pm}, y_{pm})$, в которых удовлетворим соответствующим граничным условиям, подставив в них функции (1.23). Тогда для определения неизвестных постоянных a_{kln} получим следующую систему линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned}
 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=g}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} g_{kpi} \delta_{k,s} \left[\Phi'_{kln}(t_{kpm}) a_{kln} - \overline{r}_k \Phi'_{kln}(t_{kpm}) \overline{b_{kln}} - \overline{s}_{k+1} \Phi'_{k+1,ln}(t_{kpm}) \overline{b_{k+1,ln}} - \right. \\
 \left. - \overline{r}_k \Phi'_{kln}(t_{kpm}) \overline{c_{kln}} - \overline{s}_{k+1} \Phi'_{k+1,ln}(t_{kpm}) \overline{c_{k+1,ln}} \right] = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 f'_{k0}(t_{kpm})
 \end{aligned}$$

$$\left(p = \overline{1, \mathcal{L}}, L^+, L^+; \quad m = \overline{1, M_p}; \quad i = \overline{1, 2} \right). \quad (3.5)$$

Систему (3.5) можно решать с использованием сингулярных разложений [12, 13, 18, 19]. После нахождения псевдорешений этой системы постоянные a_{kln} , b_{kln} , c_{kln} , а следовательно и функции (3.2), будут известными и по ним можно вычислять в любой точке пластинки основные напряжения (1.27) и напряжения (1.28) на произвольных площадках с нормалью n и касательной τ . При этом, если некоторый эллипс L_l переходит в прямолинейный разрез (трещину или жесткое линейное включение), то для его концов можно вычислять и КИН (1.29).

Заметим, что при удовлетворении граничным условиям (2.2) в правых частях $f_{k0}(t_k)$ в точках границы L^+ будет давать тождественно нуль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела / С. Г. Лехницкий. – М.: Наука, 1977. – 416 с.
2. Космодамианский А. С. Напряженное состояние анизотропных сред с отверстиями или полостями / А. С. Космодамианский. – К.–Донецк: Вища шк., 1976. – 200 с.
3. Калоеров С.А. Напряженное состояние анизотропной полуплоскости с конечным числом эллиптических отверстий / С.А. Калоеров // Прикладная механика.– 1966.– Т.2, № 10.– С.75–82.
4. Калоеров С.А. Напряженное состояние анизотропной полуплоскости с эллиптическим отверстием, близко расположенным от границы / С.А. Калоеров, А. С. Космодамианский // Некогор. задачи теор. упругости о концен. напряж. и деформации упруг. тел.– Саратов, 1967.– Вып. 3.– С. 51–66.
5. Калоеров С.А. Концентрация напряжений в анизотропной полуплоскости с двумя эллиптическими отверстиями / С.А. Калоеров // Прикладная механика. – 1968. – Т. 4, № 7. – С. 83–89.
6. Калоеров С.А. Антиплоская деформация тел с трещиной и эллиптической полостью / С.А. Калоеров, Е.Ф. Косилова, В.А. Лапко // Прикладная механика. – 1989. – Т. 25, № 7. – С.92–99.
7. Калоеров С.А. Двумерное напряженное состояние многосвязного анизотропного тела с полостями и трещинами / С.А. Калоеров, Е.С. Горянская // Теорет. и прикладная механика. – 1995. – Вып.25. – С. 45–56.
8. Калоеров С.А. Двумерное напряженно-деформированное состояние многосвязного анизотропного тела / С.А. Калоеров, Е.С. Горянская // В кн.: Концентрация напряжений. – 1998. – С. 8–26. – (Механика композитов. В 12 т. Т. 7).
9. Калоеров С.А. Концентрация напряжений в анизотропной полуплоскости с отверстиями и трещинами / С.А. Калоеров, Е.В. Авдюшина // Теорет. и прикладная механика. – 1997. – Вып. 27. – С. 63–72.
10. Калоеров С.А. Основные задачи для полуплоскости и полосы / С.А. Калоеров, Е.В. Авдюшина // В кн.: Концентрация напряжений. – 1998. – С. 92–113.– (Механика композитов. В 12 т. Т.7)
11. Калоеров С.А.. Приближенный метод определения электроупругого состояния анизотропного полупространства с полостями и трещинами / С.А. Калоеров, Ю.А. Глуценко // Вісник Донец. ун-ту, Сер. А: Природничі наук. – 2003. – Вип.1. – С.60–65.
12. Калоеров С.А. Термоупругое состояние кусочно-однородной анизотропной пластинки / С.А. Калоеров, Д.А. Добряк // Вісн. Донец. ун-ту. Сер.А, Природ. науки.– 2006.– Вип.2.– С.77–88.
13. Калоеров С.А. Термоупругое состояние анизотропной пластинки с упругими кольцами / С.А. Калоеров, Д.А. Добряк // Теорет. и прикладная механика. – 2009. – Вып. 46. – С. 155-168.
14. Калоеров С.А. Напряженное состояние полосы с эллиптическим отверстием / С.А. Калоеров // Механика твердого тела. – 1974. – Вып. 7. – С. 127–133.
15. Калоеров С.А. Метод последовательных приближений для анизотропной полосы с эллиптическим отверстием / С.А. Калоеров // Прикладная механика. – 1977. – Т. 13, вып. 9. – С. 73–79.
16. Калоеров С.А. Приближенный метод определения электроупругого состояния слоя и полосы с отверстиями и трещинами / С.А. Калоеров, Ю.А. Глуценко // Теорет. и прикладная механика. – 2004. – Вып. 39. – С.115–126.
17. Калоеров С.А. Приближенный метод определения напряженного состояния анизотропных слоя и полосы с отверстиями и трещинами / С.А. Калоеров, Е.В. Авдюшина, К.Г. Хорошев // Теорет. и прикладная механика. – 2003. – Вып. 38. – С.44–52.
18. Воеводин В. В. Вычислительные основы линейной алгебры / В. В. Воеводин. – М.: Наука, 1977.– 304 с.

19. Форсайт Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1969. – 280 с.
20. Калоеров С.А. Определение коэффициентов интенсивности напряжений, индукции и напряженности для многосвязных сред / С.А. Калоеров // Прикладная механика. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 56–62.

Поступила в редакцию 01.06.2018 г.

THE GENERAL SOLUTIONS FOR THE PROBLEMS FOR MULTIPLY CONNECTED ANISOTROPIC SEMI-INFINITE PLATE AND STRIP

S.A. Kaloerov

The solutions of the problem are given for the cases semi-infinite plate and strip with holes and cracks of arbitrary disposition, including the ones which intersect each other and rectilinear bounds. The general representations of the generalized complex potentials for the semi-infinite plate and strip with arbitrary elliptical holes are obtained based on conformal mapping, holomorphic functions' Laurent series expansions and Cauchy-type integrals. The solutions are reduced to overdetermined systems of linear algebraic equations for the series expansions' unknown coefficients with applying generalized least squares.

Keywords: semi-infinite plate, strip, holes and cracks, complex potentials, Cauchy-type integrals, singular value decomposition.

Калоеров Стефан Алексеевич

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

Kaloerov Stefan Alekseevich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Full Professor;
Donetsk National University, Donetsk;
Professor at the Department of Elasticity Theory and Computational Mathematics

УДК 539.3:534.1

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛН В АНИЗОТРОПНЫХ НЕОДНОРОДНЫХ
ЦИЛИНДРАХ СЕКТОРНОГО СЕЧЕНИЯ СО СВОБОДНОЙ ИЛИ ЖЕСТКО
ЗАКРЕПЛЕННОЙ ГРАНИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**© 2018. *И.А. Моисеенко, Е.С. Кисель*

Процесс распространения волн описывается полной системой уравнений линейной динамической теории упругости. Модули упругости и плотность материала задаются экспоненциально-степенной функцией от радиальной координаты. Базисные решения системы дифференциальных уравнений строятся в аналитическом виде и матричной форме. Для кратных корней строится дополнительное базисное решение, содержащее логарифмическую функцию радиальной координаты. Ставятся и решаются вспомогательные спектральные задачи для клиновидной области. Ставятся дисперсионные задачи. Полученные дисперсионные соотношения описывают спектры гармоник двух типов симметрии нормальных волн относительно биссекторной полуплоскости для случаев жестко закрепленной и свободной граничной поверхности. Изучены эффекты влияния параметров радиальной неоднородности на топологию дисперсионных спектров и кинематические характеристики бегущих нормальных волн.

Ключевые слова: функционально-градиентные материалы; трансверсально изотропный; нормальные волны; секторное сечение; аналитические решения; спектральная задача; дисперсионные соотношения.

Введение. Обзор результатов различных исследований, проведенных в последние годы с конструкциями в виде плит и цилиндров из функционально градиентных материалов, представлен в [1–3]. Всесторонний обзор результатов по качественным и количественным оценкам сингулярности в статическом поле напряжений, возникающей в линейных упругих элементах с негладкой границей представлен в [4, 5]. Анализ состояния проблемы учета факторов сложных физико-механических свойств материала и наличия негладких участков граничной поверхности в задачах статики, вибрационного деформирования и распространения волн дается в [6].

Решение задачи о распространении нормальных упругих волн в трансверсально-изотропных цилиндрах секторного поперечного сечения сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами. В случае однородного цилиндра эти уравнения разрешимы через цилиндрические функции, что становится невозможным при переходе к рассмотрению функционально-градиентных материалов. Для построения общих аналитических решений системы дифференциальных уравнений в этом случае плодотворным оказался подход, основанный на задании специального вида функционального закона радиального изменения физико-механических характеристик материала волновода. Таким способом построены в аналитическом виде общие решения, с помощью которых в случае экспоненциально степенного закона радиальной неоднородности для трансверсально-изотропных [7] и цилиндрически ортотропных [8] волноводов с абсолютно гибкими микропанцирными покрытиями на радиальных участках граничной поверхности исследованы эффекты влияния угловой меры секторного сечения и параметров неоднородности материала на топологию дисперсионных спектров, фазовых и групповых скоростей бегущих нормальных волн.

В данной статье указанная методика построения общих аналитических решений внутреннего типа системы дифференциальных уравнений в клиновидной области

применена для построения решений вспомогательных спектральных задач, линейная комбинация которых обеспечивает постановку и решение дисперсионной задачи.

Постановка задачи. Рассматривается изготовленный из трансверсально изотропного материала протяженный волновод, поперечное сечение которого имеет форму сектора радиуса R и угловой меры 2α ($0 < \alpha < \pi$). Ось анизотропии материала совпадает с ребром волновода в вершине сектора. Волновод в отнесенных к параметру $R_* = R$ безразмерных цилиндрических координатах занимает область V с границей G

$$V = \{r \in [0,1], \theta \in [-\alpha, \alpha], z \in (-\infty, \infty)\}, \quad G = G^{(\pm)} \cup G^{(1)},$$

$$G^{(\pm)} = \{r \in [0,1], \theta = \pm\alpha, z \in (-\infty, \infty)\}, \quad G^{(1)} = \{r = 1, \theta \in [-\alpha, \alpha], z \in (-\infty, \infty)\}.$$

Математическая модель динамического напряженно-деформированного состояния упругих тел включает систему дифференциальных уравнений движения, соотношения обобщенного линейного закона Гука и уравнения связи деформаций с перемещениями. В цилиндрической системе координат эти уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \partial_r \sigma_{rr} + r^{-1} \partial_\theta \sigma_{r\theta} + \partial_z \sigma_{rz} + r^{-1} (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) - (\rho R_*^2 / c_*) \partial_t^2 u_r &= 0, \\ \partial_r \sigma_{r\theta} + r^{-1} \partial_\theta \sigma_{\theta\theta} + \partial_z \sigma_{\theta z} + 2r^{-1} \sigma_{r\theta} - (\rho R_*^2 / c_*) \partial_t^2 u_\theta &= 0, \\ \partial_r \sigma_{rz} + r^{-1} \partial_\theta \sigma_{\theta z} + \partial_z \sigma_{zz} + r^{-1} \sigma_{rz} - (\rho R_*^2 / c_*) \partial_t^2 u_z &= 0; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = c_{11} \varepsilon_{rr} + c_{12} \varepsilon_{\theta\theta} + c_{13} \varepsilon_{zz}, \quad \sigma_{\theta\theta} = c_{12} \varepsilon_{rr} + c_{11} \varepsilon_{\theta\theta} + c_{13} \varepsilon_{zz}, \\ \sigma_{zz} = c_{13} \varepsilon_{rr} + c_{13} \varepsilon_{\theta\theta} + c_{33} \varepsilon_{zz}, \quad \sigma_{\theta z} = c_{44} \varepsilon_{\theta z}, \quad \sigma_{rz} = c_{44} \varepsilon_{rz}, \quad \sigma_{r\theta} = c_{66} \varepsilon_{r\theta}; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr} = \partial_r u_r, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = r^{-1} u_r + r^{-1} \partial_\theta u_\theta, \quad \varepsilon_{zz} = \partial_z u_z, \\ \varepsilon_{\theta z} = \partial_z u_\theta + r^{-1} \partial_\theta u_z, \quad \varepsilon_{rz} = \partial_z u_r + \partial_r u_z, \quad \varepsilon_{r\theta} = r^{-1} \partial_\theta u_r + (\partial_r - r^{-1}) u_\theta. \end{aligned} \quad (3)$$

Во введенных представлениях напряжения и модули упругости ($c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$) отнесены к нормирующему параметру c_* . Здесь ρ – плотность материала волновода; t – время; $\partial_j = \partial/\partial j$ ($j = r, \theta, z, t$). Представленная модель включает также граничные условия свободной

$$\sigma_{rj} \Big|_{(r,\theta,z) \in G^{(1)}} = 0, \quad \sigma_{\theta j} \Big|_{(r,\theta,z) \in G^{(\pm)}} = 0 \quad (j = r, \theta, z), \quad (4)$$

либо жестко закрепленной

$$u_j \Big|_{(r,\theta,z) \in G^{(1)}} = 0, \quad u_j \Big|_{(r,\theta,z) \in G^{(\pm)}} = 0 \quad (j = r, \theta, z), \quad (5)$$

поверхности. В поставленной задаче полагается, что материал волновода в радиальном направлении является функционально-неоднородным

$$\rho = \tilde{\rho} \exp(f_{\lambda,q}(r)), \quad c_{jp} = \tilde{c}_{jp} \exp(f_{\lambda,q}(r)), \quad f_{\lambda,q}(r) = \lambda r^q. \quad (6)$$

Здесь λ ($\lambda \in \mathbb{R}$) и q ($q \in \mathbb{N} \cup \{0\} \setminus \{1\}$) – параметры, характеризующие неоднородность материала; $\tilde{\rho}$ и \tilde{c}_{jp} соответственно плотность и нормированные модули упругости однородного материала. Случай $q = 1$ в представлениях (6) исключается, поскольку, в

рамках рассматриваемой модели построение решения для $q = 1$ возможно только при одном фиксированном значении параметра разделения переменных $\tau = 1$ [9].

Постановка и решение вспомогательных спектральных задач. В работе [9] в аналитическом виде построен набор из трех линейно независимых частных решений уравнений (1) - (3). Каждое частное решение записано в матричной форме в виде абсолютно сходящихся обобщенно-степенных рядов с определяемыми из явных рекуррентных соотношений векторными коэффициентами и зависит от четырех параметров. Двух параметров, связанных соотношениями

$$\tau_1 = \eta_1 + 2, \quad \tau_2 = \eta_2, \quad \tau_3 = \eta_3, \quad (7)$$

где τ_j ($\tau_j \in \mathbb{C}$) – азимутальные волновые числа; η_j ($\eta_j \in \mathbb{C}$) – показатели степени переменной r в первом члене разложения компоненты u_z . Параметра β ($\beta = 0, \pi/2$), задающего независимый тип волновых движений, а именно, условно симметричные относительно биссекторной полуплоскости $\{r \in [0, \infty], \theta = 0, z \in (-\infty, \infty)\}$ при $\beta = 0$

$$u_r(r, -\theta, z, t) = u_r(r, \theta, z, t), \quad u_\theta(r, -\theta, z, t) = -u_\theta(r, \theta, z, t), \quad u_z(r, -\theta, z, t) = u_z(r, \theta, z, t)$$

и условно антисимметричные относительно указанной полуплоскости при $\beta = \pi/2$

$$u_r(r, -\theta, z, t) = -u_r(r, \theta, z, t), \quad u_\theta(r, -\theta, z, t) = u_\theta(r, \theta, z, t), \quad u_z(r, -\theta, z, t) = -u_z(r, \theta, z, t).$$

Параметра δ ($\delta \in \mathbb{C}$), влияющего на скорость сходимости матричных рядов в представлениях для частных решений [9].

Ставятся четыре спектральные задачи – построить отдельно для каждого типа симметрии волновых движений $\beta \in \{0, \pi/2\}$ множества решений уравнений (1)–(3), удовлетворяющие однородным условиям на радиальных участках $G^{(\pm)}$ граничной поверхности (4) (спектральные задачи $\Upsilon^{(\beta, \sigma)}$) либо (5) (спектральные задачи $\Upsilon^{(\beta, u)}$).

На первом этапе с использованием построенных в [9] трех линейно независимых векторных частных решений определяются матричные базисные решения, на основе которых далее строятся искомые векторные решения поставленных спектральных задач. С этой целью соотношения связи (7) между η_j и τ_j ($j = \overline{1, 3}$) записываются в параметрическом виде

$$\eta_j(\xi) = \xi \quad (j = \overline{1, 3}), \quad \tau_1(\xi) = \xi + 2, \quad \tau_2(\xi) = \xi, \quad \tau_3(\xi) = \xi, \quad (8)$$

а указанные частные решения переписываются в таком виде

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(\xi, j)}(r, \theta, z, t) &= \exp(-\delta f_{\lambda, p}(r) - i\omega t + i\tilde{k}z) \tilde{\mathbf{U}}^{(\xi, j)}(r, \theta), \\ \mathbf{S}^{(\xi, j)}(r, \theta, z, t) &= \exp((1 - \delta) f_{\lambda, p}(r) - i\omega t + i\tilde{k}z) \tilde{\mathbf{S}}^{(\xi, j)}(r, \theta) \quad (j = \overline{1, 3}). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь используются амплитудные составляющие частных решений

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{U}}^{(\xi, j)}(r, \theta) &= \mathbf{T}_1^{(\tau_j(\xi))}(\theta) \mathbf{A}_1(r) \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\xi} \mathbf{X}_m^{(\tau_j(\xi), \xi)}, \\ \tilde{\mathbf{S}}^{(\xi, j)}(r, \theta) &= \mathbf{T}_2^{(\tau_j(\xi))}(\theta) \mathbf{A}_2(r) \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\xi} \mathbf{H}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2)}(r) \mathbf{X}_m^{(\tau_j(\xi), \xi)} \quad (j = \overline{1, 3}). \end{aligned} \quad (10)$$

В приведенных соотношениях сохранены обозначения и определения, сделанные в работе [9]: ω – круговая частота; \tilde{k} – нормированное параметром R_* волновое число; $\mathbf{U}^{(\xi,j)}(r,\theta,z,t)$, $\mathbf{S}^{(\xi,j)}(r,\theta,z,t)$ – вектора с компонентами соответственно вектора перемещений и тензора напряжений; $\mathbf{T}_p^{(\tau_j(\xi))}(\theta)$ и $\mathbf{A}_p(r)$ ($p=\overline{1,2}$) – квадратные матричные функции соответственно третьего ($p=1$) и шестого ($p=2$) порядка; $\mathbf{H}_m^{(\tau_j(\xi),\xi,2)}(r)$ матричные функции порядка 6×3 ; \mathbf{O} – в зависимости от контекста нулевая квадратная матрица либо нулевой вектор третьего порядка; $\mathbf{X}_m^{(\tau_j(\xi),\xi)}$ – векторные коэффициенты третьего порядка, которые вычисляются из явных рекуррентных соотношений с начальными значениями

$$\mathbf{X}_0^{(\tau_1(\xi),\xi)} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_0^{(\tau_2(\xi),\xi)} = \begin{bmatrix} (\xi+2)\tilde{c}_{66} - \xi\tilde{c}_{11} \\ (\xi+2)\tilde{c}_{11} - \xi\tilde{c}_{66} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_0^{(\tau_3(\xi),\xi)} = \begin{bmatrix} \tilde{k}(\tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{44}) \\ -\tilde{k}(\tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{44}) \\ 2(\tilde{c}_{11} + \tilde{c}_{66}) \end{bmatrix}. \quad (11)$$

На основании частных решений (9), (10) определяются базисные матричные решения

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(\xi,B)}(r,\theta,z,t) &= \exp(-\delta f_{\lambda,p}(r) - i\omega t + i\tilde{k}z) \tilde{\mathbf{U}}^{(\xi,B)}(r,\theta), \\ \mathbf{S}^{(\xi,B)}(r,\theta,z,t) &= \exp((1-\delta)f_{\lambda,p}(r) - i\omega t + i\tilde{k}z) \tilde{\mathbf{S}}^{(\xi,B)}(r,\theta), \\ \tilde{\mathbf{U}}^{(\xi,B)}(r,\theta) &= \mathbf{A}_1(r) \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\xi} \mathbf{Z}_m^{(\xi,0)}(\theta), \quad \tilde{\mathbf{S}}^{(\xi,B)}(r,\theta) = \mathbf{A}_2(r) \sum_{m=0}^{\infty} r^{m+\xi} \mathbf{Z}_m^{(\xi,2)}(r,\theta). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $\mathbf{Z}_m^{(\xi,j)}(\theta)$ – матричные функции порядка 3×3 ($j=0$) и 6×3 ($j=2$) такого вида

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_m^{(\xi,0)}(\theta) &= \left[\mathbf{T}_1^{(\tau_1(\xi))}(\theta) \mathbf{X}_m^{(\tau_1(\xi),\xi)}, \mathbf{T}_1^{(\tau_2(\xi))}(\theta) \mathbf{X}_m^{(\tau_2(\xi),\xi)}, \mathbf{T}_1^{(\tau_3(\xi))}(\theta) \mathbf{X}_m^{(\tau_3(\xi),\xi)} \right], \\ \mathbf{Z}_m^{(\xi,2)}(r,\theta) &= \left[\mathbf{T}_2^{(\tau_1(\xi))}(\theta) \mathbf{H}_m^{(\tau_1(\xi),\xi,2)}(r) \mathbf{X}_m^{(\tau_1(\xi),\xi)}, \mathbf{T}_2^{(\tau_2(\xi))}(\theta) \mathbf{H}_m^{(\tau_2(\xi),\xi,2)}(r) \mathbf{X}_m^{(\tau_2(\xi),\xi)}, \right. \\ &\quad \left. \mathbf{T}_2^{(\tau_3(\xi))}(\theta) \mathbf{H}_m^{(\tau_3(\xi),\xi,2)}(r) \mathbf{X}_m^{(\tau_3(\xi),\xi)} \right] \quad (j=\overline{1,2}). \end{aligned} \quad (13)$$

Искомые решения поставленных спектральных задач строятся в виде линейных комбинаций базисных решений (12) с произвольными векторными коэффициентами. Вводятся следующие представления

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(\gamma,S)}(r,\theta,z,t) &= \exp(-\delta f_{\lambda,p}(r) - i\omega t + i\tilde{k}z) \tilde{\mathbf{U}}^{(\gamma,S)}(r,\theta), \\ \mathbf{S}^{(\gamma,S)}(r,\theta,z,t) &= \exp((1-\delta)f_{\lambda,p}(r) - i\omega t + i\tilde{k}z) \tilde{\mathbf{S}}^{(\gamma,B)}(r,\theta), \\ \tilde{\mathbf{U}}^{(\gamma,S)}(r,\theta) &= \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{\mathbf{U}}^{(\gamma+n,B)}(r,\theta) \mathbf{B}_n^{(\gamma)}, \quad \tilde{\mathbf{S}}^{(\gamma,B)}(r,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{\mathbf{S}}^{(\gamma+n,B)}(r,\theta) \mathbf{B}_n^{(\gamma)}. \end{aligned} \quad (14)$$

В приведенных соотношениях γ ($\gamma \in \mathbb{C}$) и $\{\mathbf{B}_n^{(\gamma)}\}_{n=0}^{\infty}$ – подлежащие определению из соответствующих спектральной задаче однородных граничных условий собственное значение и отвечающий ему набор векторных коэффициентов в разложениях (14)

амплитудных составляющих векторных собственных функций. Ограничения на собственные значения γ с учетом (8), (10)–(14) принимают такой вид

$$\begin{aligned} \gamma = -1 \text{ или } \Re(\gamma) > -1, \text{ если } \left[\mathbf{B}_0^{(\gamma)} \right]_3 = 0 \\ \gamma = 0 \text{ или } \Re(\gamma) > 0, \text{ если } \left[\mathbf{B}_0^{(\gamma)} \right]_3 \neq 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Далее полагается, что ряды в соотношениях(14) сходятся абсолютно и равномерно на любом отрезке $r \in [r_1, 1]$ ($0 < r_1 < 1$).

Первыми рассматриваются две спектральные задачи $\Upsilon^{(\beta, \sigma)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$). Из однородных условий на радиальных участках $G^{(\pm)}$ граничной поверхности (4) на основании соотношений (14) получается функциональное уравнение

$$\sum_{n=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+n, B)}(r, \alpha) \mathbf{B}_n^{(\gamma)} = \mathbf{O} \quad (r \in (0, 1]), \quad (16)$$

где $\tilde{\mathbf{S}}_*^{(\xi, B)}(r, \alpha) = \left[\tilde{\mathbf{S}}^{(\xi, B)}(r, \alpha) \right]_{(6,2,4), (1,2,3)}$. С учетом представлений для матричных функций $\mathbf{H}_m^{(\tau, \eta, 2)}(r)$ [9] получается

$$\left[\mathbf{H}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2)}(r) \right]_{(6,2,4), (1,2,3)} = \hat{\mathbf{H}}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2, 0)} + r^2 \hat{\mathbf{H}}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2, 1)} + r^q \hat{\mathbf{H}}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2, 2)} \quad (j = \overline{1, 3}; m = \overline{0, \infty}).$$

Здесь $\hat{\mathbf{H}}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2, s)}$ ($s = \overline{0, 2}$) – квадратные матрицы размерности 3. Тогда с учетом соотношений (12), (13) уравнение (16) переписывается так

$$\sum_{p=0}^{\infty} r^p \sum_{n=0}^p \left(\hat{\mathbf{Z}}_{p-n}^{(\gamma+n, 2, 0)}(\alpha) + \hat{\mathbf{Z}}_{p-n-2}^{(\gamma+n, 2, 1)}(\alpha) + \hat{\mathbf{Z}}_{p-n-q}^{(\gamma+n, 2, 2)}(\alpha) \right) \mathbf{B}_n^{(\gamma)} = \mathbf{O} \quad (r \in [0, 1]), \quad (17)$$

где $\hat{\mathbf{Z}}_m^{(\xi, 2, s)}(\alpha)$ ($s = \overline{0, 2}$) – квадратные матрицы размерности 3. В (17) полагается, что

$$\hat{\mathbf{Z}}_m^{(\xi, 2, s)}(\theta) = \mathbf{O} \quad (s = \overline{0, 2}; m < 0).$$

Требование выполнения (17) на ребре $r = 0$ порождает однородное уравнение

$$\hat{\mathbf{Z}}_0^{(\gamma, 2, 0)}(\alpha) \mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \mathbf{O}, \quad (18)$$

определяющее, во-первых, уравнение для искомого множества собственных значений γ

$$\det(\hat{\mathbf{Z}}_0^{(\gamma, 2, 0)}(\alpha)) = 0, \quad (19)$$

во-вторых, с точностью до произвольного скалярного множителя соответствующий каждому собственному значению γ векторный коэффициент $\mathbf{B}_0^{(\gamma)}$.

В начале рассматривается случай $\alpha = \pi/2$. При $\gamma = -1$ и $\gamma = 0$ ранг матрицы в однородном уравнении (18) равен 1. Следовательно, уравнение (18) имеет два линейно независимых нетривиальных решения. Установлено, что собственные векторные функции, соответствующие этим решениям являются нетривиальными и в случаях

$\beta \in \{0, \pi/2\}$ при $\gamma = -1$, а также $\beta = \pi/2$ при $\gamma = 0$ линейно зависимыми. Окончательно представления для коэффициентов $\mathbf{B}_0^{(\gamma)}$ записываются в таком виде

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{66})(\gamma \sin(\beta + \pi\gamma/2) + (\gamma + 2)\cos(\beta + \pi\gamma/2)) \\ -\sin(\beta + \pi\gamma/2) - \cos(\beta + \pi\gamma/2) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_1^{(\pi/2, \beta)}),$$

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \tilde{k}(((2 + \gamma)\tilde{c}_{13} + (1 + \gamma)\tilde{c}_{44})\tilde{c}_{66} - \tilde{c}_{11}\tilde{c}_{44}) \\ (1 + \gamma)(2 + \gamma)\tilde{c}_{66}(\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{66})(\tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{44}) \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_2^{(\pi/2, \beta)}).$$

Здесь

$$\Xi_1^{(\pi/2, \beta)} = \{-1\} \cup \Xi^{(\sin)} \cup \Xi^{(\cos)},$$

$$\Xi_2^{(\pi/2, 0)} = \Xi^{(\sin)} \quad \text{при } \beta = 0 \quad \text{и} \quad \Xi_2^{(\pi/2, \pi/2)} = \Xi^{(\cos)} \quad \text{при } \beta = \pi/2,$$

$$\Xi^{(\sin)} = \{2(j-1)\}_{j=1}^{\infty}, \quad \Xi^{(\cos)} = \{-1 + 2j\}_{j=1}^{\infty}.$$

Следующим рассматривается случай $\alpha \neq \pi/2$. Уравнение (19) распадается на два независимых уравнения следующего вида

$$(1 + \gamma)^2((1 + \gamma)\sin(2\alpha) + \sin((1 + \gamma)2\alpha + 2\beta)) = 0 \quad (\gamma = -1 \text{ или } \Re(\gamma) > -1) \quad (20)$$

$$\gamma \sin(\gamma\alpha + \beta) = 0 \quad (\gamma \geq 0). \quad (21)$$

Для корня $\gamma = -1$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) уравнения (20), а также для общего корня $\gamma = 0$ ($\beta = \pi/2$) уравнений (20), (21) ранг матрицы в уравнении (18) равен 1. Установлено, что собственные векторные функции, соответствующие нетривиальным попарно линейно независимым решениям уравнения (18) в этих случаях являются нетривиальными и попарно линейно зависимыми. Окончательно для спектральных задач $\Upsilon^{(\beta, \sigma)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) множество собственных значений определяется так: $\Xi^{(\alpha, \beta, \sigma)} = \Xi_1^{(\alpha, \beta)} \cup \Xi_2^{(\alpha, \beta)}$. Здесь $\Xi_1^{(\alpha, \beta)}$ множества корней уравнения

$$(1 + \gamma)\sin(2\alpha) + \sin((1 + \gamma)2\alpha + 2\beta) = 0 \quad (\gamma = -1 \text{ или } \Re(\gamma) > -1), \quad (22)$$

а $\Xi_2^{(\alpha, \beta)} = \{(\beta + (j-1)\pi)/\alpha\}_{j=1}^{\infty}$ – множество решений уравнения $\sin(\gamma\alpha + \beta) = 0$.

Установлено, что $\Xi_1^{(\alpha, \beta)} \cap \Xi_2^{(\alpha, \beta)} = \emptyset$ ($\alpha \neq \pi/2, \beta \in \{0, \pi/2\}$). Соответствующие собственным значениям $\gamma \in \Xi^{(\alpha, \beta, \sigma)}$ решения уравнения (18) с точностью до произвольного скалярного множителя записываются так

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} \gamma(\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{66})\sin(\gamma\alpha + \beta) \\ \sin((2 + \gamma)\alpha + \beta) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_1^{(\alpha, \beta)}), \quad (23)$$

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \tilde{k}(((2 + \gamma)\tilde{c}_{13} + (1 + \gamma)\tilde{c}_{44})\tilde{c}_{66} - \tilde{c}_{11}\tilde{c}_{44}) \\ (1 + \gamma)(2 + \gamma)\tilde{c}_{66}(\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{66})(\tilde{c}_{13} + \tilde{c}_{44}) \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_2^{(\alpha, \beta)}). \quad (24)$$

Установлена справедливость трех утверждений. Во-первых, уравнение (22) совпадает с уравнением для определения собственных значений в задаче статики при плоской деформации свободного на радиальных полуплоскостях изотропного клина [5]. Во-вторых, корень $\gamma = -1$ уравнения (22), в отличие от задач статики для аналогичной модели представления частных решений в виде линейных комбинаций произведений тригонометрических и обобщенно степенных функций, определяет нетривиальные собственные векторные функции, порождающие отличные от нуля значения компонент вектора перемещений u_r и u_θ на ребре. В-третьих, для множества собственных значений $\Xi_2^{(\alpha, \pi/2)}$ и определяемого им множество собственных векторных функций в условно антисимметричном случае ($\beta = \pi/2$) соответствующий аналог в статическом случае не обнаруживается.

Уравнение (22) подробно исследовалось при решении задач статики для клиновидных областей [5]. Это уравнение в области $\Re(\gamma) > -1$ имеет конечное число вещественных и счетное множество пар комплексно сопряженных корней. При этом для рассматриваемого диапазона изменения угловой меры клина $\alpha \in (0, \pi)$ в области $-1 < \Re(\gamma) \leq 1/2$ уравнение (22) вообще не имеет корней, а в области $-1/2 < \Re(\gamma) < 0$ может иметь не более одного вещественного корня. Условия наличия такого корня выглядят так [5]

$$\pi/2 < \alpha < \pi, \text{ если } \beta = 0; \quad \alpha_* < \alpha < \pi, \text{ если } \beta = \pi/2. \quad (25)$$

Здесь $\alpha_* \approx 2.2467$ – первый положительный корень уравнения $\tan(2\alpha) = 2\alpha$.

Следует отметить, что при $\alpha = \alpha_*$, $\beta = \pi/2$ корень $\gamma = 0$ уравнения (22) имеет кратность 2. Однако в рамках рассматриваемой модели представления амплитудных составляющих частных решений в виде линейных комбинаций произведений тригонометрических и обобщенно-степенных функций, как и в задачах статики, второго линейно независимого решения построить невозможно. Согласно [4] для построения указанного решения необходимо привлекать дополнительно модель представления амплитудных составляющих частных решений в виде линейных комбинаций произведений тригонометрических, обобщенно-степенных и логарифмических функций. В основу указанной модели положен тот факт, что уравнения (1)–(3) не зависят от параметра ξ , следовательно, частная производная по этому параметру от любого частного решения также является решением указанных уравнений [4]. На основании соотношений (9), (10) получается вторая группа частных решений в следующем виде

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(\xi, j, \ln)}(r, \theta, z, t) &= \exp(-\delta f_{\lambda, p}(r) - i\omega t + ikz) \tilde{\mathbf{U}}^{(\xi, j, \ln)}(r, \theta), \\ \mathbf{S}^{(\xi, j, \ln)}(r, \theta, z, t) &= \exp((1 - \delta) f_{\lambda, p}(r) - i\omega t + ikz) \tilde{\mathbf{S}}^{(\xi, j, \ln)}(r, \theta) \quad (j = \overline{1, 3}). \end{aligned} \quad (26)$$

В соотношениях (26) используются амплитудные составляющие частных решений

$$\tilde{U}^{(\xi,j,\ln)}(r,\theta) = \partial/\partial\xi \tilde{U}^{(\xi,j)}(r,\theta), \quad \tilde{S}^{(\xi,j,\ln)}(r,\theta) = \partial/\partial\xi \tilde{S}^{(\xi,j)}(r,\theta). \quad (27)$$

Здесь и далее полагается что применение скалярного оператора к матрице или вектору эквивалентно его применению к каждому элементу матрицы или вектора. В соотношения (27) наряду с $X_m^{(\tau_j(\xi),\xi)}$ входят также $X_m^{(\tau_j(\xi),\xi)} = \partial/\partial\xi X_m^{(\tau_j(\xi),\xi)}$. Поскольку вычисление $X_m^{(\tau_j(\xi),\xi)}$ в аналитическом виде на основании полученных в [9] явных рекуррентных соотношений даже для небольших значений m является чрезвычайно трудоемким, ставится задача построения методики непосредственного вычисления $X_m^{(\tau_j(\xi),\xi)}$ для любого m . С этой целью система дифференциальных уравнений движения (1) с учетом соотношений (26), (27) преобразуется в матричное функциональное уравнение, которое в свою очередь преобразуется в рекуррентную последовательность матричных алгебраических уравнений для независимого определения векторных коэффициентов $X_m^{(\tau_j(\xi),\xi)}$ и $X_m^{(\tau_j(\xi),\xi)}$ ($j = \overline{1,3}$; $m = \overline{0,\infty}$).

Указанные уравнения имеют следующий вид

$$\begin{aligned} & Q_m^{(\tau_j(\xi),\xi,1,\ln)} X_m^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} + Q_m^{(\tau_j(\xi),\xi,2,\ln)} X_{m-2}^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} + Q_m^{(\tau_j(\xi),\xi,3,\ln)} X_{m-q}^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} + \\ & + Q_m^{(\tau_j(\xi),\xi,4,\ln)} X_{m-2-q}^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} + Q_m^{(\tau_j(\xi),\xi,5,\ln)} X_{m-2q}^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} = \mathbf{O} \quad (m = 0,1,\dots; j = \overline{1,3}). \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь

$$\begin{aligned} & X_n^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} = \mathbf{O} \quad (n < 0), \\ & Q_n^{(\tau_j(\xi),\xi,p,\ln)} = \begin{bmatrix} Q_n^{(\tau_j(\xi),\xi,p)} & \frac{\partial}{\partial\xi} Q_n^{(\tau_j(\xi),\xi,p)} \\ \mathbf{O} & Q_n^{(\tau_j(\xi),\xi,p)} \end{bmatrix} \quad (p = \overline{1,5}; n \geq 0), \quad (j = \overline{1,3}). \end{aligned} \quad (29)$$

В соотношениях (29) $Q_n^{(\tau_j(\xi),\xi,p)}$ – определенные в [9] квадратные матрицы третьего порядка. Из уравнений (28) при $m=0$ получается условие разрешимости $\det(Q_0^{(\tau_j(\xi),\xi,1,\ln)}) = 0$, которое определяет уже известное множество корней (8), при этом каждый корень из указанного множества имеет кратность 2. С учетом этого вводится расширенное множество допустимых значений параметров η_j и τ_j ($j = \overline{1,6}$)

$$\eta_j(\xi) = \xi \quad (j = \overline{1,6}), \quad \tau_1(\xi) = \tau_4(\xi) = \xi + 2, \quad \tau_j(\xi) = \tau_{j+3}(\xi) = \xi \quad (j = 2,3), \quad (30)$$

а уравнения (28) и соотношения (29) распространяются на шесть векторных коэффициентов, соответствующих расширенному множеству параметров (30). Тогда из (28) при $m=0$ получается уравнение $Q_0^{(\tau_j(\xi),\xi,1,\ln)} X_0^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} = \mathbf{O}$, с точностью до произвольного скалярного множителя определяющее шесть линейно независимых начальных векторных коэффициентов

$$X_0^{(\tau_j(\xi),\xi,\ln)} = \begin{bmatrix} X_0^{(\tau_j(\xi),\xi)} \\ \mathbf{O} \end{bmatrix}, \quad X_0^{(\tau_{j+3}(\xi),\xi,\ln)} = \begin{bmatrix} X_0^{(\tau_j(\xi),\xi)} \\ X_0^{(\tau_j(\xi),\xi)} \end{bmatrix} \quad (j = \overline{1,3}). \quad (31)$$

Здесь вектора $\mathbf{X}_0^{(\tau_j(\xi), \xi)}$ и $\mathbf{X}_0^{(\tau_j(\xi), \xi)}$ определяется непосредственно соотношениями (11). Не трудно проверить, что первые три начальных векторных коэффициента в соотношениях (31) определяют уже известные частные решения, не содержащие логарифмического сомножителя. В случае $\tau_j(\xi) = \xi$ ($j = 2, 3, 5, 6$) рекуррентные уравнения (28) с учетом того, что

$$\det\left(\mathbf{Q}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 1, \ln)}\right) = \left(m^2(m+2)(m+2\xi)^2(m+2(\xi+1))\tilde{c}_{11}\tilde{c}_{44}\tilde{c}_{66}\right)^2 \neq 0 \quad (m \geq 1)$$

совместно с (29), (30) и дополнительным условием $\mathbf{X}_n^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} = \mathbf{O}$ ($n < 0$) преобразуются в явные рекуррентные представления для определения последующих векторных коэффициентов $\mathbf{X}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, j, \ln)}$

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} &= \mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 1, \ln)}\mathbf{X}_{m-2}^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} + \mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2, \ln)}\mathbf{X}_{m-q}^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} + \\ &+ \mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 3, \ln)}\mathbf{X}_{m-2-q}^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} + \mathbf{W}_m^{(\tau, \eta_j, 4, \ln)}\mathbf{X}_{m-2q}^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} \quad (m = 1, 2, \dots), \\ \mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, p, \ln)} &= -\left(\mathbf{Q}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 1, \ln)}\right)^{-1}\mathbf{Q}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, p+1, \ln)} \quad (p = \overline{1, 4}; m = \overline{1, \infty}). \end{aligned} \quad (32)$$

В случае $\tau_j = \xi + 2$ ($j = 1, 4$)

$$\det\left(\mathbf{Q}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 1, \ln)}\right) = \left(m(m-2)^2(m+2(\xi+2))(m+2(\xi+1))^2\tilde{c}_{11}\tilde{c}_{44}\tilde{c}_{66}\right)^2.$$

Значит, при $m = 2$ определитель неоднородной системы линейных уравнений, порождаемой рекуррентными уравнениями (28), обращается в нуль. Следовательно, требуется отдельное рассмотрение случаев $m = 1$, $m = 2$ и $m \geq 3$. Поскольку полагается, что $q \neq 1$, при $m = 1$ сразу получается $\mathbf{X}_1^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} = \mathbf{O}$ ($j = 1, 4$). При $m = 2$ ранги матрицы $\mathbf{Q}_2^{(\tau_j(\xi), \xi, 1, \ln)}$ ($j = 1, 4$) и расширенной матрицы

$$\left[\mathbf{Q}_2^{(\tau_j(\xi), \xi, 1, \ln)}, \mathbf{Q}_2^{(\tau_j(\xi), \xi, 2, \ln)}\mathbf{X}_0^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)} + \mathbf{Q}_2^{(\tau_j(\xi), \xi, 3, \ln)}\mathbf{X}_{2-q}^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)}\right] \quad (j = 1, 4)$$

совпадают. Следовательно, указанная система имеет нетривиальное решение, которое может быть записано так

$$\mathbf{X}_2^{(\tau_1(\xi), \xi, \ln)} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_2^{(\tau_1(\xi), \xi)} \\ \mathbf{O} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_2^{(\tau_4(\xi), \xi, \ln)} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_2^{(\tau_1(\xi), \xi)} \\ \mathbf{X}_2^{(\tau_1(\xi), \xi)} \end{bmatrix}. \quad (33)$$

Здесь вектора $\mathbf{X}_2^{(\tau_1, \eta)}$ определены в явном виде в [9]. При $m \geq 3$ для вычисления $\mathbf{X}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, \ln)}$ ($j = 1, 4$) используются явные рекуррентные соотношения (32). Справедливость следующих асимптотических оценок при $m \rightarrow \infty$ ($j = \overline{1, 3}$) для норм матричных коэффициентов в соотношениях (32)

$$\left\|\mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 1, \ln)}\right\| \approx m^{-1}\sqrt{2}|\tilde{k}|(1 + \tilde{c}_{13}/\tilde{c}_{44}), \quad \left\|\mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 2, \ln)}\right\| \approx m^{-1}q\sqrt{6}|\lambda(1 - 2\delta)|,$$

$$\left\| \mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 3, \ln)} \right\| \approx m^{-2} q \sqrt{2} \left| \lambda \tilde{k} (\delta (1 + \tilde{c}_{13} / \tilde{c}_{44}) - 1) \right|, \quad \left\| \mathbf{W}_m^{(\tau_j(\xi), \xi, 4, \ln)} \right\| \approx m^{-2} \lambda^2 q^2 \sqrt{6} \left| \delta (1 - \delta) \right|$$

обеспечивает абсолютную и равномерную сходимость разложений в (27) на любом конечном отрезке $r \in [r_0, r_1]$ ($0 < r_0 < r_1 < \infty$) [10].

Таким образом, соотношения (26), (27) с учетом (31)–(33) определяют шесть линейно независимых частных решений уравнений (1)–(3) для интегрированной модели, включающей частные решения, как не содержащие логарифмического сомножителя ($j = \overline{1, 3}$), так и содержащие логарифмический сомножитель ($j = \overline{4, 6}$). На основе этих решений по аналогии с (12)–(14) определяются сначала базисные решения, а потом – искомые решения спектральных задач. При этом векторные коэффициенты $\mathbf{B}_n^{(\gamma, \ln)}$ имеют размерность шесть. В рассматриваемом случае $\gamma = 0$ ($\alpha = \alpha_*$, $\beta = \pi/2$) ранг матрицы однородной системы линейных уравнений для определения начального векторного коэффициента $\mathbf{B}_0^{(0, \ln)}$ в разложении собственной векторной функции равен 3. Два нетривиальных решения указанной системы определяют линейно зависимые собственные векторные функции, совпадающие с точностью до произвольного скалярного множителя с уже известной, соответствующей начальному векторному коэффициенту в соотношениях (23). Третье решение имеет вид

$$\mathbf{B}_0^{(0, \ln)} = \begin{bmatrix} \left(\partial_\xi \mathbf{B}_0^{(\xi)} \right) \Big|_{\xi=0} \\ \mathbf{B}_0^{(0)} \end{bmatrix}$$

и определяет второе линейно независимое решение спектральной задачи для кратного корня $\gamma = 0$. Здесь $\mathbf{B}_0^{(\xi)}$ определяется соотношением (23).

Утверждение 1. Для $\gamma \in \Xi_1^{(\alpha, \beta)}$ ($\alpha \neq \pi/2$) решение уравнения (17) можно построить в области $r \in [0, \infty)$.

Установлено, что $\det(\hat{\mathbf{Z}}_0^{(\gamma+n, 2, 0)}(\alpha)) \neq 0$ ($n = \overline{1, \infty}$). Следовательно, уравнение (17) для заданных соотношением (23) значениях коэффициента $\mathbf{B}_0^{(\gamma)}$ преобразуется в рекуррентную последовательность неоднородных алгебраических уравнений

$$\sum_{p=0}^n \left(\hat{\mathbf{Z}}_{n-p}^{(\gamma+p, 2, 0)}(\alpha) + \hat{\mathbf{Z}}_{n-p-2}^{(\gamma+p, 2, 1)}(\alpha) + \hat{\mathbf{Z}}_{n-p-q}^{(\gamma+p, 2, 2)}(\alpha) \right) \mathbf{B}_p^{(\gamma)} = \mathbf{O} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (34)$$

из которой получаются явные рекуррентные соотношения для определения искомых коэффициентов $\mathbf{B}_n^{(\gamma)}$ в виде

$$\mathbf{B}_n^{(\gamma)} = \left(\hat{\mathbf{Z}}_0^{(\gamma+n, 2, 0)}(\alpha) \right)^{-1} \sum_{p=0}^{n-1} \left(\hat{\mathbf{Z}}_{n-p}^{(\gamma+p, 2, 0)}(\alpha) + \hat{\mathbf{Z}}_{n-p-2}^{(\gamma+p, 2, 1)}(\alpha) + \hat{\mathbf{Z}}_{n-p-q}^{(\gamma+p, 2, 2)}(\alpha) \right) \mathbf{B}_p^{(\gamma)} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Утверждение 2. Для $\gamma \in \Xi_2^{(\alpha, \beta)}$ ($\alpha \neq \pi/2$) построить решение уравнения (17) в области $r \in [0, \infty)$ не представляется возможным.

Справедливость сделанного утверждения доказывается отдельно для случаев α/π рациональное и иррациональное число. В первом случае показывается, что в последовательности рекуррентных уравнений (34) существует период $s \in \mathbb{N}$ такой, что

$$\det(\hat{\mathbf{Z}}_0^{(\gamma+n,2,0)}(\alpha)) = 0 \quad (n = sj; j = \overline{1, \infty}).$$

Во втором случае на основании теоремы Гурвица [11] показывается, что в последовательности рекуррентных уравнений (34) выделяется подпоследовательность $n_j = sj$ ($j = \overline{1, \infty}$) для членов которой справедливо $\left| \det(\hat{\mathbf{Z}}_0^{(\gamma+n_j,2,0)}(\alpha)) \right| \xrightarrow{j \rightarrow \infty} 0$.

В случае $\gamma \in \Xi_2^{(\alpha, \beta)}$ для построения решения неоднородного функционального уравнения (16) при заданных соотношением (24) значениях коэффициента $\mathbf{B}_0^{(\gamma)}$ применяется интегральный метод наименьших квадратов. В разложениях (14) и, соответственно, (16) ограничивается числом N верхний предел суммирования. Тогда из уравнения (16) с учетом (24) получается неоднородная система линейных алгебраических уравнений для определения элементов искомым векторных коэффициентов $\mathbf{B}_n^{(\gamma)}$ ($n = \overline{1, N}$) следующего вида

$$\mathbf{J}^{(\gamma)} \mathbf{Y}^{(\gamma)} = \mathbf{K}^{(\gamma)}. \tag{35}$$

Здесь $\mathbf{J}^{(\gamma)}$ и $\mathbf{Y}^{(\gamma)}$, $\mathbf{K}^{(\gamma)}$ – соответственно матрица и вектор-столбцы клеточной структуры

$$\mathbf{J}^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} \left\langle (\tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+1,B)}(r, \alpha))^T \tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+1,B)}(r, \alpha) \right\rangle & \dots & \left\langle (\tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+1,B)}(r, \alpha))^T \tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+N,B)}(r, \alpha) \right\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left\langle (\tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+N,B)}(r, \alpha))^T \tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+1,B)}(r, \alpha) \right\rangle & \dots & \left\langle (\tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+N,B)}(r, \alpha))^T \tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+N,B)}(r, \alpha) \right\rangle \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{Y}^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1^{(\gamma)} \\ \vdots \\ \mathbf{B}_N^{(\gamma)} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{K}^{(\gamma)} = - \begin{bmatrix} \left\langle (\tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+1,B)}(r, \alpha))^T \tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma,B)}(r, \alpha) \right\rangle \mathbf{B}_0^{(\gamma)} \\ \vdots \\ \left\langle (\tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma+N,B)}(r, \alpha))^T \tilde{\mathbf{S}}_*^{(\gamma,B)}(r, \alpha) \right\rangle \mathbf{B}_0^{(\gamma)} \end{bmatrix}. \tag{36}$$

В приведенных соотношениях $\langle f(r) \rangle = \int_0^1 f(r) dr$.

Следующими рассматриваются две спектральные задачи $\Upsilon^{(\beta, u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$). Из однородных условий на радиальных участках $G^{(\pm)}$ граничной поверхности (5) на основании соотношений (14) получается функциональное уравнение

$$\sum_{n=0}^{\infty} \tilde{\mathbf{U}}^{(\gamma+n,B)}(r, \theta) \mathbf{B}_n^{(\gamma)} = \mathbf{O} \quad (r \in [0, 1]), \tag{37}$$

которое с учетом соотношений (13) переписывается в таком виде

$$\sum_{p=0}^{\infty} r^p \sum_{n=0}^p \mathbf{Z}_{p-n}^{(\gamma+n,0)}(\alpha) \mathbf{B}_n^{(\gamma)} = \mathbf{O} \quad (r \in [0,1]). \quad (38)$$

Как в случае спектральных задач $\Upsilon^{(\beta,\sigma)}$ из условия выполнения (38) на ребре $r = 0$ получается однородное уравнение

$$\mathbf{Z}_0^{(\gamma,0)}(\alpha) \mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \mathbf{O}, \quad (39)$$

определяющее, во-первых, уравнение для нахождения множества собственных значений γ

$$\det(\mathbf{Z}_0^{(\gamma,0)}(\alpha)) = 0, \quad (40)$$

во-вторых, с точностью до произвольного скалярного множителя соответствующий каждому собственному значению γ начальный векторный коэффициент $\mathbf{B}_0^{(\gamma)}$.

В случае $\alpha = \pi/2$ при $\gamma = -1$ ранг матрицы в уравнении (39) равен 1. Установлено, что с учетом ограничений (15) уравнение (39) имеет в этом случае только одно допустимое нетривиальное решение, которому соответствует тривиальная собственная векторная функция. При $\gamma = 0$ и $\beta = \pi/2$ ранг указанной матрицы также равен 1. Уравнение (39) имеет два допустимых линейно независимых решения, которые с точностью до произвольного скалярного множителя записываются так

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma_1)} = [2 \tilde{c}_{11}, -1, 0]^T, \quad \mathbf{B}_0^{(\gamma_2)} = [\tilde{k}, 0, 1]^T \quad (\gamma_1 = \gamma_2 = 0).$$

Установлено, что соответствующая второму начальному коэффициенту собственная векторная функция является тривиальной. Окончательно, с точностью до произвольного скалярного множителя решения уравнения (39) в случае $\alpha = \pi/2$ определяются так

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} ((2+\gamma)\tilde{c}_{66} - \gamma\tilde{c}_{11})\cos(\gamma\pi/2 + \beta) + ((2+\gamma)\tilde{c}_{11} - \gamma\tilde{c}_{66})\sin(\gamma\pi/2 + \beta) \\ \cos(\gamma\pi/2 + \beta) - \sin(\gamma\pi/2 + \beta) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_1^{(\pi/2,\beta)}),$$

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \tilde{k} \\ ((2+\gamma)\tilde{c}_{11} - \gamma\tilde{c}_{66}) \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_2^{(\pi/2,\beta)}).$$

Здесь $\Xi_1^{(\pi/2,\beta)} = \{0\} \cup \Xi^{(\sin)} \cup \Xi^{(\cos)}$, $\Xi_2^{(\pi/2,0)} = \Xi^{(\cos)}$ при $\beta = 0$ и $\Xi_2^{(\pi/2,\pi/2)} = \Xi^{(\sin)}$ при $\beta = \pi/2$, $\Xi^{(\sin)} = \{2j\}_{j=1}^{\infty}$, $\Xi^{(\cos)} = \{-1+2j\}_{j=1}^{\infty}$.

В случае $\alpha \neq \pi/2$ уравнение (40) распадается на два независимых уравнения

$$\chi(1+\gamma)\sin(2\alpha) - \sin((1+\gamma)2\alpha + 2\beta) = 0, \\ \chi = (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{66})/(\tilde{c}_{11} + \tilde{c}_{66}) \quad (\Re(\gamma) > -1); \quad (41)$$

$$\cos(\gamma\alpha + \beta) = 0 \quad (\gamma > 0). \quad (42)$$

В уравнениях (41) и (42) исключены корни соответственно $\gamma = -1$ и $\gamma = 0$, поскольку установлено, что соответствующие им собственные векторные функции тривиальны. Здесь также учтены ограничения (15) и полученные значения для начальных векторных коэффициентов $\mathbf{B}_0^{(\gamma)}$

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} ((2 + \gamma)\tilde{c}_{66} - \gamma\tilde{c}_{11})\cos(\gamma\alpha + \beta) \\ -\cos((2 + \gamma)\alpha + \beta) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_1^{(\alpha, \beta)}), \quad (43)$$

$$\mathbf{B}_0^{(\gamma)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \tilde{k} \\ ((2 + \gamma)\tilde{c}_{11} - \gamma\tilde{c}_{66}) \end{bmatrix} \quad (\gamma \in \Xi_2^{(\alpha, \beta)}). \quad (44)$$

Представления для $\mathbf{B}_0^{(\gamma)}$ приведены с точностью до произвольного скалярного множителя. В соотношениях (43), (44) используются два, определяемые из уравнений (41) и (42) множества собственных значений соответственно $\Xi_1^{(\alpha, \beta)}$ и $\Xi_2^{(\alpha, \beta)} = \{(\beta - \pi/2 + \pi j)/\alpha\}_{j=1}^{\infty}$. Таким образом, для спектральных задач $\Upsilon^{(\beta, u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) множество собственных значений окончательно определяется так $\Xi^{(\alpha, \beta, u)} = \Xi_1^{(\alpha, \beta)} \cup \Xi_2^{(\alpha, \beta)}$. Установлено, что $\Xi_1^{(\alpha, \beta)} \cap \Xi_2^{(\alpha, \beta)} = \emptyset$ ($\alpha \neq \pi/2$, $\beta \in \{0, \pi/2\}$).

Установлено, что уравнение (41) совпадает с уравнением для определения собственных значений в задаче статики при плоской деформации жестко закрепленного на радиальных полуплоскостях клина ($\chi \in [1/3, 1]$) [5], а для множества собственных значений $\Xi_2^{(\alpha, 0)}$ и соответствующего ему набора собственных векторных функций в случае условно симметричных волновых движений ($\beta = 0$) соответствующий аналог в статическом случае не обнаруживается.

Уравнение (41) для $\chi \in (0, 1]$ также подробно исследовалось при решении задач статики для клиновидных областей. Это уравнение для указанного диапазона изменения параметра χ в области $\Re(\gamma) > -1$ имеет конечное число вещественных и счетное множество пар комплексно сопряженных корней. При этом в рассматриваемом диапазоне угловой меры клина $\alpha \in (0, \pi)$ в области $-1 < \Re(\gamma) \leq 1/2$ уравнение (41) корней вообще не имеет, а в области $-1/2 < \Re(\gamma) < 0$ может иметь не более одного вещественного корня. Условия наличия указанного корня выглядят так [5]

$$\begin{aligned} \pi/2 < \alpha < \pi, \text{ если } \beta = 0 \text{ и } \chi \in (0, 1), \text{ либо } \beta \in \pi/2 \text{ и } \chi \in (0, 1], \\ \alpha_* < \alpha < \pi, \text{ если } \beta = 0 \text{ и } \chi = 1. \end{aligned} \quad (45)$$

Параметр α_* определяется ассоциировано с соотношениями (25). Следует отметить, что при $\alpha = \alpha_*$, $\beta = 0$ и $\chi = 1$ корень $\gamma = 0$ уравнения (41) имеет кратность 2. Для построения второго линейно независимого решения спектральной задачи в этом случае, как и для спектральной задачи $\Upsilon^{(\pi/2, \sigma)}$ ($\alpha = \alpha_*$), также необходимо привлечь

определяемую соотношениями (26)–(33) интегрированную модель представления амплитудных составляющих частных решений в виде линейных комбинаций произведений тригонометрических, обобщенно-степенных и логарифмических функций.

Для спектральных задач $\Upsilon^{(\beta,u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) также установлена справедливость сделанных выше утверждений 1 и 2. В рамках утверждения 1 аналогичным образом строятся явные рекуррентные соотношения для определения искомым векторных коэффициентов $\mathbf{B}_n^{(\gamma)}$, а в рамках утверждения 2 – на основании (37) неоднородная система линейных алгебраических уравнений структурного вида (35), (36).

Постановка дисперсионных задач и получение дисперсионных соотношений.

Рассмотренные математические модели волновых процессов, наряду с выполненными для построенных решений четырех спектральных задач соответствующих однородных граничных условий на радиальных участках граничной поверхности, включают также однородные условия на цилиндрическом участке граничной поверхности. Поскольку множества решений каждой спектральной задачи $\Upsilon^{(\beta,\sigma)}$ и $\Upsilon^{(\beta,u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) построены независимо для двух типов симметрии волновых движений относительно биссекторной полуплоскости, следовательно, и постановка дисперсионных задач реализуется независимо для указанных типов симметрии.

Известно [12], что определяемые бесконечными множествами собственных значений $\Xi^{(\alpha,\beta,\sigma)}$ либо $\Xi^{(\alpha,\beta,u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) наборы решений спектральных задач эллиптического типа соответственно $\Upsilon^{(\beta,\sigma)}$ либо $\Upsilon^{(\beta,u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) обладают трехкратной полнотой, обеспечивающей возможность удовлетворить любым трем граничным условиям на цилиндрическом участке граничной поверхности волновода. Исходя из этого, ставятся четыре независимые дисперсионные задачи $D^{(\beta,\sigma)}$ и $D^{(\beta,u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$): на множестве решений соответствующей спектральной задачи $\Upsilon^{(\beta,\sigma)}$ либо $\Upsilon^{(\beta,u)}$ ($\beta \in \{0, \pi/2\}$) в виде их линейной комбинации с произвольными скалярными коэффициентами построить решения, удовлетворяющие однородным граничным условиям на цилиндрическом участке $G^{(1)}$ граничной поверхности соответственно (4) либо (5) (далее дисперсионные решения). На основании соотношений (25) и (45) можно сделать вывод об отсутствии сингулярности в поле напряжений в окрестности ребер волновода ($r=1, \theta=\pm\alpha$). Этот факт позволяет утверждать, что любую заданную точность удовлетворения дисперсионными решениями граничных условий на цилиндрическом участке $G^{(1)}$ граничной поверхности можно обеспечить конечным подмножеством входящих в них решений соответствующей спектральной задачи. Исходя из этого и ограничиваясь случаем бегущих нормальных волн ($\tilde{k} \in \mathbb{R}$) при решении четырех поставленных дисперсионных задач ($\beta \in \{0, \pi/2\}; l \in \{\sigma, u\}$) для амплитудных составляющих искомым дисперсионных решений вводится следующее представление

$$\tilde{\Phi}^{(D)}(r, \theta) = \sum_{m=1}^M b_m \tilde{F}_m^{(S)}(r, \theta),$$

где

$$\tilde{\mathbf{F}}_m^{(S)}(r, \theta) = \tilde{\Phi}^{(\gamma_m^{(1)}, S)}(r, \theta) \quad (m = \overline{1, p_1}), \quad \tilde{\mathbf{F}}_{p_1+m}^{(S)}(r, \theta) = \Re \left(\tilde{\Phi}^{(\gamma_{p_1+m}^{(1)}, S)}(r, \theta) \right) \quad (m = \overline{1, p_2}),$$

$$\tilde{\mathbf{F}}_{p_1+p_2+m}^{(S)}(r, \theta) = \Im \left(\tilde{\Phi}^{(\gamma_{p_1+m}^{(1)}, S)}(r, \theta) \right) \quad (m = \overline{1, p_2}), \quad \tilde{\mathbf{F}}_{p+m}^{(S)}(r, \theta) = \tilde{\Phi}^{(\gamma_m^{(2)}, S)}(r, \theta) \quad (m = \overline{1, p_3}).$$

В приведенных соотношениях $\tilde{\Phi} = \tilde{\mathbf{U}}, \tilde{\mathbf{S}}$ – унифицированное имя соответствующей амплитудной составляющей; $b_m \in \mathbb{R} \quad (m = \overline{1, M})$ – искомые коэффициенты; $\gamma_m^{(1)} \in \mathbb{R} \quad (m = \overline{1, p_1})$ и $\gamma_{p_1+m}^{(1)} \in \mathbb{C} \quad (m = \overline{1, p_2})$ – лежащие в первой четверти корни из множества $\Xi_1^{(\alpha, \beta, l)}$; $\gamma_m^{(2)} \in \mathbb{R} \quad (m = \overline{1, p_3})$ – корни из множества $\Xi_2^{(\alpha, \beta, l)}$; p_1 и p_2 – количество соответственно вещественных и используемых комплексных (из первой четверти) корней множества $\Xi_1^{(\alpha, \beta, l)}$; p_3 – количество используемых корней множества $\Xi_2^{(\alpha, \beta, l)}$; $M = P + p_3 \quad (P = p_1 + 2p_2)$ – общее количество решений соответствующей спектральной задачи, используемых в искомом дисперсионном решении. Здесь также учитывается, что при $\tilde{k} \in \mathbb{R}$ для любых $\gamma \in \mathbb{C}$ справедливым является соотношение $\tilde{\Phi}^{(\bar{\gamma}, S)}(r, \theta) = \overline{\tilde{\Phi}^{(\gamma, S)}(r, \theta)}$.

Для решения поставленных дисперсионных задач применяется интегральный метод наименьших квадратов. Получается однородная система линейных алгебраических уравнений

$$\mathbf{J}\mathbf{B} = \mathbf{O}. \quad (46)$$

Здесь \mathbf{B} – вектор-столбец с элементами $[\mathbf{B}]_m = b_m \quad (m = \overline{1, M})$; \mathbf{J} квадратная матрица, элементы которой определяются так

$$[\mathbf{J}]_{m,n} = \int_0^\alpha \left(\sum_{j=1}^3 [\tilde{\Psi}_m^{(S)}(1, \theta)]_j [\tilde{\Psi}_n^{(S)}(1, \theta)]_j \right) d\theta \quad (m, n = \overline{1, M}),$$

$$\tilde{\Psi}_m^{(S)}(1, \theta) \in \left\{ \tilde{\mathbf{U}}^{(\gamma_m^{(1)}, S)}(r, \theta), [\tilde{\mathbf{S}}^{(\gamma_m^{(1)}, S)}(r, \theta)]_{(1,6,5)} \right\} \quad (m = \overline{1, M}).$$

Условие нетривиальной разрешимости однородного алгебраического уравнения (46) определяет искомое дисперсионное соотношение

$$\min_{(\tilde{k}, \Omega) \in \Theta} \left(\chi^{(\min)}(\tilde{k}, \Omega) / \chi^{(\max)}(\tilde{k}, \Omega) \right), \quad (47)$$

где $\Theta = \{ \tilde{k} \in (0, \infty), \Omega \in (0, \infty) \}$. В соотношениях (47) $\Omega^2 = \tilde{\rho} \omega^2 R_*^2 / c_*$; $\chi^{(\min)}$ и $\chi^{(\max)}$ – соответственно наименьшее и наибольшее сингулярное значение матрицы \mathbf{J} .

Анализ результатов численных экспериментов. При численных экспериментах значение параметра δ бралось фиксированным $\delta = 1/2$, а в качестве однородного $(\lambda, q) = (0, 0)$ материала волновода был выбран Zn [9]. Расчет фрагментов спектров бегущих нормальных волн проводился при $\alpha = 97\pi/113$ для дисперсионной задачи $D^{(0, \sigma)}$ в диапазонах изменения нормализованной частоты $\omega a c_t^{-1} \in [0; 9]$ и

нормализованного волнового числа $ka \in [0; 2,5]$, а также для дисперсионной задачи $D^{(0,u)}$ соответственно $\omega a c_t^{-1} \in [0; 12]$ и $ka \in [0; 3]$. Нормирующие параметры a и c_t с размерностью соответственно длины и скорости для всех рисунков имеют фиксированное значение $a = R_*$ и $c_t = \sqrt{c_*/\tilde{\rho}}$.

Ниже представлены спектры бегущих нормальных волн в свободных ($D^{(0,\sigma)}$) однородном $(\lambda, q) = (0, 0)$ рис. 1 и неоднородном $(\lambda, q) = (\ln(3/2), 2)$ рис. 2 волноводах.

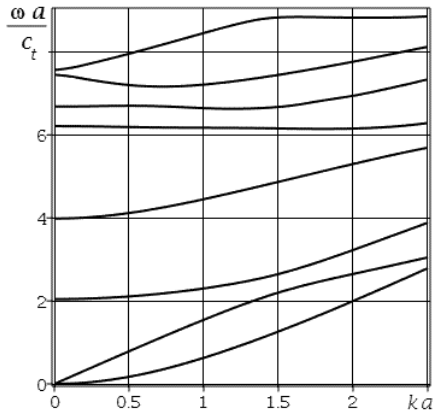


Рис. 1.

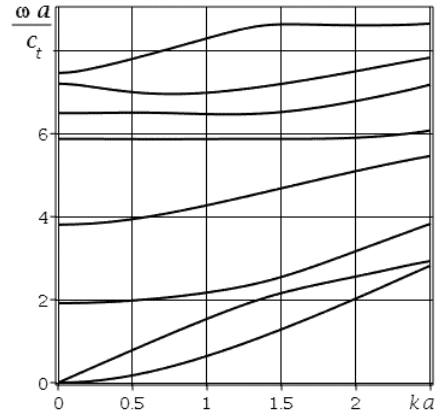


Рис. 2.

В качестве общих закономерностей, выявленных в представленных дисперсионных спектрах, отмечаются такие. В низкочастотном длинноволновом пределе первая мода ведет себя как первая изгибная волна, а вторая мода – как первая продольно-сдвиговая волна (бездисперсионная с одинаковыми значениями фазовой и групповой скоростей) в волноводе кругового сечения. Отмечается также общность качественной топологической картины мод в однородном и неоднородном волноводе. Для анализа локальных количественных различий в поведении отдельных мод полученных спектров используется функция сравнения парных по номеру в соответствующих спектрах мод $\Delta\Omega(ka) = (\omega_{\lambda,q}(ka) - \omega_{0,0}(ka))a/c_t$. Результаты для участвующих в сравнении пар волноводов "неоднородный – однородный цилиндр" представлены рис. 3 и рис. 4. Порядковый номер сопоставляемых мод визуализировался уникальным в рамках рисунка типом линии.

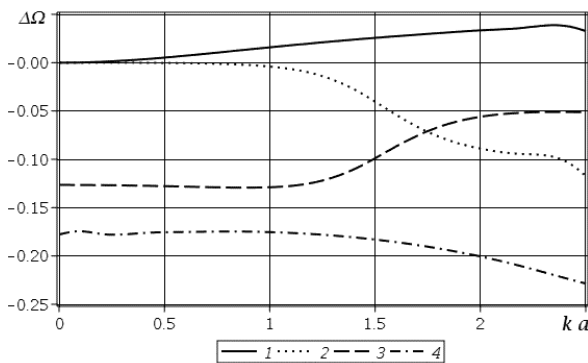


Рис. 3

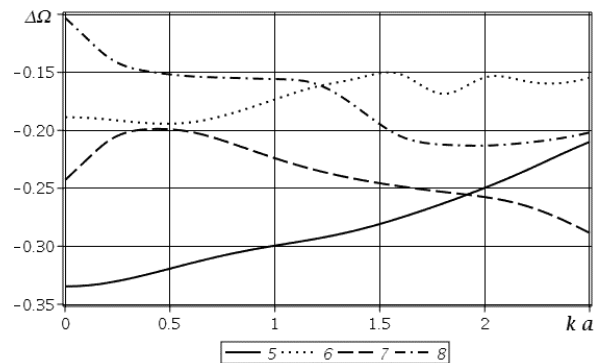


Рис. 4

В качестве общей тенденции отмечается системное смещение первой моды неоднородного волновода в область более высоких частот, а для мод начиная со второй – в область более низких частот. Характерным также является влияние участков сближения мод в спектре на сравнительное поведение этих мод в случае однородного и неоднородного материала, например, первая и вторая моды на участке $ka \in [2,4;2,5]$, вторая и третья моды на участке $ka \in [1,7;1,8]$.

Ниже представлены графики амплитудных составляющих вектора перемещений (рис. 5–7) для первой бегущих нормальной волны в жестко закрепленном $(D^{(0,u)})$ неоднородном $(\lambda, q) = (\ln(3/2), 2)$ волноводе. Расчет проводился при значениях волновых параметров $\tilde{k} = 0.2$, $\Omega \approx 6.59678366$. Графики компонент вектора перемещений масштабировались значением $[\tilde{U}^{(D)}(0.7,1)]_1$.

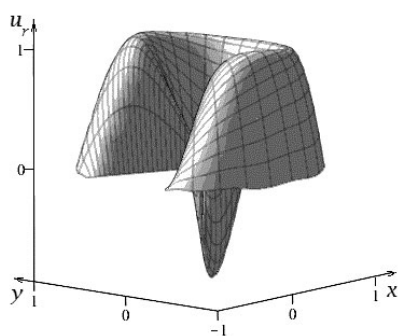


Рис. 5

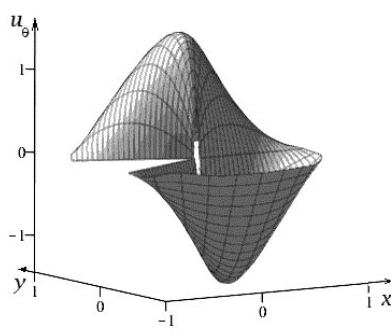


Рис. 6

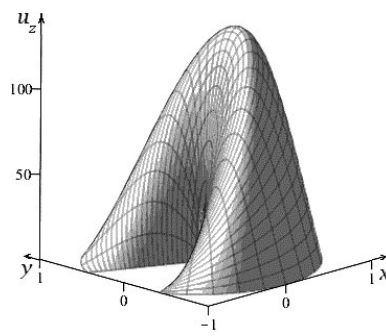


Рис. 7

Выводы. В аналитическом виде в матричной форме построены два типа внутренних базисных решений полной системы уравнений линейной динамической теории упругости для нормальных волн, распространяющихся вдоль ребра радиально неоднородного трансверсально изотропного клина – содержащих и не содержащих логарифмическую функцию радиальной координаты. Поставлены и решены четыре вспомогательные спектральные задачи, построены их решения, удовлетворяющие однородным условиям свободных либо жестко закрепленных примыкающих к ребру конечных участков граней клина. Установлено наличие решений указанных задач, не имеющих предельного аналога в соответствующих задачах статики. Поставлены и решены дисперсионные задачи для двух типов симметрии волн в случаях свободной и жестко закрепленной граничной поверхности. Изучены эффекты влияния параметров неоднородности на топологию дисперсионных спектров и кинематические характеристики бегущих нормальных волн в свободном и жестко закрепленном волноводе. Для свободного волновода установлены тенденции системного характера в общей топологии спектров, а также в поведении первой и второй моды.

Полученные результаты могут быть использованы в прикладных исследованиях, связанных с расчетами характеристик волноводных компонентов акустоэлектронных устройств, анализа моделей ультразвуковой диагностики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Swaminathan K. Stress, vibration and buckling analyses of FGM plates – A state-of-the-art review / K. Swaminathan, D.T. Naveenkumar, A.M. Zenkour, E. Carrera. // Composite Structures. – 2015. – № 120. – P. 10-31.

2. Dai H.-L. A review of recent researches on FGM cylindrical structures under coupled physical interactions, 2000–2015 / H.-L. Dai, Y.-N. Rao, T. Dai // *Composite Structures*. – 2016. – № 152. – P. 199–225.
3. Алтухов Е.В. Равновесие и установившиеся колебания изотропных пластин: Монография. / Е.В. Алтухов, М.В. Фоменко. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2014. – 436 с.
4. Sinclair G.B. Stress singularities in classical elasticity–I: Removal, interpretation, and analysis. / G.B. Sinclair // *Appl. Mech. Rev.* – 2004. – Vol. 57. – P. 251–298.
5. Sinclair G.B. Stress singularities in classical elasticity–II: Asymptotic identification. / G.B. Sinclair. // *Applied Mechanics Reviews*. – Vol. 57. – 2004. – P. 385–439.
6. Вовк Л. П. Проблемы анализа прочности неоднородных деталей сложной внутренней структуры / Л.П. Вовк // *Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник*. – 2013. – № 1(16). – С. 13–66.
7. Моисеенко И.А. Спектры нормальных упругих волн в трансверсально изотропных волноводах секторного сечения с функционально-градиентной радиальной неоднородностью / И.А. Моисеенко. // *Труды ИПММ*. – 2015. – Т. 11. – С. 100–113.
8. Моисеенко И.А. Нормальные волны вдоль ортотропных функционально-градиентных цилиндров секторного поперечного сечения / И.А. Моисеенко. // *Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки*. – 2017. – № 4. – С. 41–53.
9. Моисеенко И.А. Распространение нормальных волн вдоль трансверсально изотропных функционально градиентных цилиндров / И.А. Моисеенко // *Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки*. – 2018. – № 1. – С. XX–YY.
10. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц / Ф.Р. Гантмахер. – М.: Наука. – 1966. – 576 с.
11. Спринжук В.Г. Метрическая теория диофантовых приближений / В.Г. Спринжук. – М.: Наука, 1977. – 144 с.
12. Келдыш М.В. О полноте собственных функций некоторых классов несамосопряженных линейных операторов / М.В. Келдыш. // *Успехи мат. наук*. – 1971. – Т. 26, № 4. – С. 15–41.

Поступила в редакцию 15.02.2018 г.

PROPAGATION OF WAVES IN ANISOTROPIC INHOMOGENEOUS CYLINDERS OF SECTOR CROSS SECTION WITH A FREE OR RIGIDLY FIXED BOUNDARY SURFACE

I.A. Moiseyenko, K.S. Kisel

The process of wave propagation is described by the complete system of equations of the linear dynamic theory of elasticity. The elastic moduli and the density of the material are given by a exponentially-power function of the radial coordinate. The basic solutions of the system of differential equations are constructed in analytical view and matrix form. For multiple roots, an additional basic solution is constructed. This solution contains the logarithmic function of the radial coordinate. Auxiliary spectral problems for the wedge-shaped region are posed and solved. Dispersion problems are formulated. The dispersion relations obtained describe the harmonic spectra of the two types of symmetry of normal waves with respect to the bisector half-plane for cases of a rigidly fixed and free boundary surface. The effects of the influence of the radial inhomogeneity parameters on the topology of the dispersion spectra and the kinematic characteristics of traveling normal waves are studied.

Keywords: FGMs; transversally isotropic; normal waves; sectoral section; analytical solutions; spectral problem; dispersion relations.

Моисеенко Игорь Алексеевич

кандидат физико-математических наук, доцент;
Донецкий национальный университет, г. Донецк,
доцент кафедры теории упругости и вычислительной
математики
E-mail: mian@i.ua
Тел.: +38 (050) 0845402

Moiseyenko Igor Alekseyevich

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

Кисель Екатерина Сергеевна

Автомобильно-дорожный институт
ГОУВПО «Донецкий национальный технический
университет», г. Горловка, старший преподаватель
кафедры «Математическое моделирование»
E-mail: e.s.kisel@gmail.com, Тел.: +38 (066) 0539750

Kisel Katerina Sergeevna

Lecturer of the chair «Mathematical modeling»
Automobile and Highway Institute of State Higher
Educational Establishment «Donetsk National
Technical University», Horlivka

УДК 539.4:534.1

ДИНАМИКА ИЗГИБНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАГРУЖЕННЫХ СТЕРЖНЕЙ С КВАДРАТИЧНОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ ИЗГИБНОЙ ЖЕСТКОСТИ

© 2018. С.Н. Царенко

Рассматривается задача поперечных колебаний стержневых конструкций с осевой неоднородностью геометрических характеристик при динамических воздействиях. Математическая модель динамического деформирования представлена дифференциальным уравнением четвертого порядка в частных производных. Решение уравнения изгиба получено методом Фурье. Рассмотрена ортогональность собственных функций соответствующих граничных задач. Для произвольного вида граничных условий получено выражение квадрата нормы собственных функций. В качестве примера рассмотрены изгибные колебания и динамические нагрузки в упругом стержне, моделирующего конструкцию решетчатой башни. Исследовано влияние продольной нагрузки на значения первых собственных частот и выполнено сравнение с результатами, найденными альтернативным методом. Получены выражения для динамических коэффициентов для случая вынужденных колебаний от внезапного приложения поперечной силы.

Ключевые слова: упругий стержень; стержень переменной жесткости; изгибные колебания; метод Фурье; динамический коэффициент.

Введение. В ряде технических задач является актуальной проблема учета влияния продольных нагрузок на характеристики изгибных колебаний. Решение такой задачи в замкнутой форме известно для балок однородной структуры [1]. В статье [2] рассматривается упругий неоднородный стержень, нагруженный продольной нагрузкой, исследования проведены для случаев следящей и мертвой нагрузки на концах, получено аналитическое выражение для фундаментального решения задачи о свободных поперечных колебаниях однородного стержня и сформулирован метод последовательных приближений для стержня переменного поперечного сечения. Результаты численного исследования методом конечных элементов задачи о поперечных колебаниях прямого стержня при нагружении его продольной силой, которая гармонически изменяется со временем, представлены в работе [3]. В работе [4] для движущегося стержня под воздействием продольной нагрузки определены и проанализированы собственные частоты возможных мод колебаний, установлены свойства спектра в зависимости от скорости, продольной силы и номера моды. Продольно-поперечные колебания тонкостенных стержней рассмотрены в работе [5]. Исследованию возбуждения поперечных колебаний при кратковременном продольном ударе по стержню посвящена статья [6]. Методика интегрирования уравнения динамического изгиба сжатой балки с квадратичной неоднородностью изгибной жесткости рассмотрена в статье [7], но результаты исследования ограничиваются только спектральным анализом консольной конструкции.

Аналитическое решение задачи колебаний стержня с переменной структурой с учетом действия продольных нагрузок позволяет исследовать динамические характеристики целого ряда технических объектов, включая проблему динамической неустойчивости. На основе такой модели можно проводить верификацию результатов исследований, выполненных с использованием программных комплексов объектного и имитационного моделирования.

Постановка задачи. Рассматривается упругий стержень, у которого линейная плотность и изгибная жесткость определяются следующими зависимостями:

$$m = \gamma F, EJ = EJ_2 z^2; z = (1-k)\frac{x}{l} + k, k = \frac{h_1}{h_2} \quad (0 < k < 1),$$

здесь γ – плотность материала, E – модуль упругости, F – площадь поперечного сечения, J_2 – момент инерции основания стержня, h_1 и h_2 – радиусы инерции верхнего и нижнего сечений, l – длина стержня (рис. 1). Стержень с такими параметрами может моделировать конструкции буровых вышек, копров, решетчатых башен и пр.

Из условий равновесия элемента такого стержня следует уравнение для прогибов $y(x,t)$ [7]

$$z^2 \frac{d^4 y}{dz^4} + 4z \frac{d^3 y}{dz^3} + (2 - \tilde{N}) \frac{d^2 y}{dz^2} = \frac{p(z,t)l^4}{(1-k)^4 EJ_2} - \frac{\gamma Fl^4}{(1-k)^4 EJ_2} \ddot{y}, \quad (1)$$

где $\tilde{N} = \frac{Nl^2}{(1-k)^2 EJ_2}$ – безразмерная продольная нагрузка, $p(z,t)$ – интенсивность поперечной нагрузки.

Неоднородному уравнению (1) соответствует однородное уравнение

$$z^2 y'''' + 4z y''' + (2 - \tilde{N}) y'' = - \frac{\gamma Fl^4}{(1-k)^4 EJ_2} \ddot{y}. \quad (2)$$

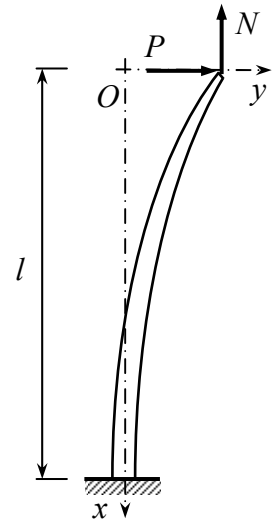


Рис. 1. Расчетная схема изгиба стержня

Следуя методу Фурье решение уравнения (2) ищем в виде ряда собственных функций

$$y(z,t) = \sum_{n=1}^{\infty} Z_n(z) w_n(t). \quad (3)$$

Подставляя решение (3) в уравнение (2) и разделив переменные, получаем два дифференциальных уравнения

$$\ddot{w}_n + \omega_n^2 w_n = 0; \quad (4)$$

$$z^2 Z_n'''' + 4z Z_n''' + (2 - \tilde{N}) Z_n'' - \frac{\lambda_n^4}{16} Z_n = 0, \quad \lambda_n^4 = \frac{16\omega_n^2 l^4 \gamma F}{(1-k)^4 EJ_2}. \quad (5)$$

где ω_n – собственная частота n -й формы колебаний.

Уравнение (4) представляет собой уравнение гармонических колебаний, решение которого известно [1]

$$w_n(t) = A_n \sin(\omega_n t + \mu_n),$$

где A_n, μ_n – амплитуда и фаза n -й формы колебаний, определяются из начальных условий.

Решение уравнения (5) для собственных функций получено в работе [7]

$$Z_n(z) = C_1 U_0(\lambda_n \sqrt{z}) + C_2 U_{1-\eta}(\lambda_n \sqrt{z}) + C_3 U_{1+\eta}(\lambda_n \sqrt{z}) + C_4 U_2(\lambda_n \sqrt{z}), \quad (6)$$

где

$$U_{\alpha}(\xi) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\xi/2)^{4m+\alpha}}{2^{2m} \Gamma\left(2m + \frac{\alpha}{2} + 1\right) \Gamma\left(m + \frac{\alpha - \eta}{4} + \frac{3}{4}\right) \Gamma\left(m + \frac{\alpha + \eta}{4} + \frac{3}{4}\right)}, \quad \eta = \sqrt{1 + 4\tilde{N}},$$

$\Gamma(z)$ – гамма функция, C_{1-4} – произвольные постоянные.

Исследование ортогональности собственных функций. При учете динамических воздействий по методу Фурье используется свойство ортогональности собственных функций. Непосредственное определение квадрата нормы собственных функций для стержней с рассматриваемыми параметрами весьма затруднительно, поэтому поступим аналогично, как в работе [8]. Рассмотрим уравнение (5) для двух разных гармоник n и m

$$\left(z^2 Z_m''\right)'' - \frac{1}{4}(\eta^2 - 1)Z_m'' = \frac{\lambda_m^4}{16} Z_m; \quad \left(z^2 Z_n''\right)'' - \frac{1}{4}(\eta^2 - 1)Z_n'' = \frac{\lambda_n^4}{16} Z_n.$$

Умножим левое и правое выражение соответственно на функции Z_m и Z_n , вычитаем из первого уравнения второе и полученную разность интегрируем по переменной z

$$\begin{aligned} & \frac{1}{16}(\lambda_n^4 - \lambda_m^4) \int_k^1 Z_n(z) Z_m(z) dz = \\ & = \int_k^1 \left(\left(z^2 Z_n''\right)'' Z_m - \left(z^2 Z_m''\right)'' Z_n - \frac{1}{4}(\eta^2 - 1)(Z_n'' Z_m - Z_m'' Z_n) \right) dz. \end{aligned}$$

Взяв интегралы по частям, получаем зависимость

$$\begin{aligned} & \frac{1}{16}(\lambda_n^4 - \lambda_m^4) \int_k^1 Z_n(z) Z_m(z) dz = \\ & = \left(\left(z^2 Z_n''\right)' Z_m - \left(z^2 Z_m''\right)' Z_n - z^2 Z_n'' Z_m' + z^2 Z_m'' Z_n' - \frac{1}{4}(\eta^2 - 1)(Z_n' Z_m - Z_m' Z_n) \right) \Big|_k^1. \end{aligned} \quad (7)$$

Зависимость (7) позволяет установить ортогональность собственных функций (6) при решении соответствующей граничной задачи (1).

В выражении (7) перейдем к пределу $m \rightarrow n$, т.е. $\lambda_m = \lambda_n + \delta\lambda$, а $Z_m = Z_n + \frac{\partial Z_n}{\partial \lambda} \delta\lambda$, пренебрегая величинами второго порядка малости, получим выражение для определения квадрата нормы собственных функций

$$\begin{aligned} \Delta_n^2 = \int_k^1 Z_n^2(z) dz = & \frac{4}{\lambda_n^3} \left(Z_n \frac{\partial(z^2 Z_n'')}{\partial \lambda_n} - (z^2 Z_n'')' \frac{\partial Z_n}{\partial \lambda_n} + z^2 Z_n'' \frac{\partial Z_n'}{\partial \lambda_n} - Z_n' \frac{\partial(z^2 Z_n'')}{\partial \lambda_n} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{4}(\eta^2 - 1) \left(Z_n \frac{\partial Z_n'}{\partial \lambda_n} - Z_n' \frac{\partial Z_n}{\partial \lambda_n} \right) \right) \Big|_k^1. \end{aligned} \quad (8)$$

Определив частные производные в выражении (9), получим квадрат нормы собственных функций в виде

$$\Delta_n^2 = \left(\frac{z}{2} Z_n'' + \frac{8}{\lambda_n^4} Z_n' (z^2 Z_n'') + \frac{8}{\lambda_n^4} (z^2 Z_n'')^2 + \frac{8}{\lambda_n^4} Z_n (z^2 Z_n'')' - \right. \\ \left. - \frac{16z}{\lambda_n^4} Z_n' (z^2 Z_n'')' - \frac{2}{\lambda_n^4} (\eta^2 - 1) (Z_n Z_n' - z Z_n'^2) \right) \Big|_k^1. \quad (9)$$

Для случая вынужденных колебаний требуется найти решение неоднородного уравнения (1)

$$(z^2 y'')'' + \beta \ddot{y} = \frac{\beta}{\gamma F_2} p(z, t), \quad \beta = \frac{\gamma F_2 l^4}{(1-k)^4 E J_2}. \quad (10)$$

Решение уравнения (10) представим в виде ряда по собственным функциям (3), подставив этот ряд в уравнение (10) и принимая во внимание соотношение $\frac{1}{16} \lambda_n^4 = \beta \omega_n^2$, получаем

$$\sum_{n=1}^{\infty} (\ddot{w}_n + \omega_n^2 w_n) Z_n = \frac{p(z, t)}{\gamma F_2}. \quad (11)$$

Применив метод Фурье к уравнению (11), при учете свойства ортогональности собственных функций, получим уравнение относительно коэффициентов w_n

$$\ddot{w}_n + \omega_n^2 w_n = \frac{1}{\gamma F_2 \Delta_n^2} \int_k^1 p(z, t) Z_n(z) dz. \quad (12)$$

Пример расчета конструкции на внезапное приложение нагрузки. Для оценки влияния продольных нагрузок на характеристики изгибных колебаний и параметры напряженно-деформированного состояния рассмотрим задачу динамического изгиба консольного стержня длиной l растянутого (сжатого) продольной силой N при внезапном приложении поперечной нагрузки P (рис. 1). Для этого решим граничную задачу (1) с условиями:

$$y(l, t) = 0; \quad y'(l, t) = 0; \quad M(0, t) = 0; \quad (13)$$

$$Q(0, t) - N y'(0, t) = 0. \quad (14)$$

Исходя из удовлетворения условий (13) введем следующие обозначения

$$A_n = U_2(\lambda_n) U'_{1-\eta}(\lambda_n) U''_{1+\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) - U_2(\lambda_n) U'_{1+\eta}(\lambda_n) U''_{1-\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) - \\ - U_{1-\eta}(\lambda_n) U'_2(\lambda_n) U''_{1+\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) + U_{1-\eta}(\lambda_n) U'_{1+\eta}(\lambda_n) U''_2(\lambda_n \sqrt{k}) + \\ + U_{1+\eta}(\lambda_n) U'_2(\lambda_n) U''_{1-\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) - U_{1+\eta}(\lambda_n) U'_{1-\eta}(\lambda_n) U''_2(\lambda_n \sqrt{k}); \\ B_n = U_0(\lambda_n) U'_{1-\eta}(\lambda_n) U''_{1+\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) - U_0(\lambda_n) U'_{1+\eta}(\lambda_n) U''_{1-\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) - \\ - U_{1-\eta}(\lambda_n) U'_0(\lambda_n) U''_{1+\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) + U_{1-\eta}(\lambda_n) U'_{1+\eta}(\lambda_n) U''_0(\lambda_n \sqrt{k}) + \\ + U_{1+\eta}(\lambda_n) U'_0(\lambda_n) U''_{1-\eta}(\lambda_n \sqrt{k}) - U_{1+\eta}(\lambda_n) U'_{1-\eta}(\lambda_n) U''_0(\lambda_n \sqrt{k});$$

$$\begin{aligned}
 C_n &= U_0(\lambda_n)U_2'(\lambda_n)U_{1+\eta}''(\lambda_n\sqrt{k}) - U_0(\lambda_n)U_{1+\eta}'(\lambda_n)U_2''(\lambda_n\sqrt{k}) - \\
 &\quad - U_2(\lambda_n)U_0'(\lambda_n)U_{1+\eta}''(\lambda_n\sqrt{k}) + U_2(\lambda_n)U_{1+\eta}'(\lambda_n)U_0''(\lambda_n\sqrt{k}) + \\
 &\quad + U_{1+\eta}(\lambda_n)U_0'(\lambda_n)U_2''(\lambda_n\sqrt{k}) - U_{1+\eta}(\lambda_n)U_2'(\lambda_n)U_0''(\lambda_n\sqrt{k}) \} \\
 D_n &= U_0(\lambda_n)U_2'(\lambda_n)U_{1-\eta}''(\lambda_n\sqrt{k}) - U_0(\lambda_n)U_{1-\eta}'(\lambda_n)U_2''(\lambda_n\sqrt{k}) - \\
 &\quad - U_2(\lambda_n)U_0'(\lambda_n)U_{1-\eta}''(\lambda_n\sqrt{k}) + U_2(\lambda_n)U_{1-\eta}'(\lambda_n)U_0''(\lambda_n\sqrt{k}) + \\
 &\quad + U_{1-\eta}(\lambda_n)U_0'(\lambda_n)U_2''(\lambda_n\sqrt{k}) - U_{1-\eta}(\lambda_n)U_2'(\lambda_n)U_0''(\lambda_n\sqrt{k})
 \end{aligned}$$

С учетом принятых обозначений, выражение собственных функций (6) для консольного стержня получим в виде

$$Z_n(z) = A_n U_0(\lambda_n \sqrt{z}) - B_n U_{1-\eta}(\lambda_n \sqrt{z}) + C_n U_{1+\eta}(\lambda_n \sqrt{z}) - D_n U_2(\lambda_n \sqrt{z}). \quad (15)$$

Определив производные от собственных функций (15), из условия (14) получаем уравнение для нахождения собственных значений

$$\left(z^2 Z_n''(\lambda_n \sqrt{z}) \right)' \Big|_{z=k} - \frac{1}{4} (\eta^2 - 1) Z_n'(\lambda_n \sqrt{k}) = 0. \quad (16)$$

Оценим влияние продольной нагрузки \tilde{N} на значения первых собственных чисел уравнения (16) (собственных частот)

$$\omega_n = \frac{\tilde{\lambda}_n^2}{l^2} \sqrt{\frac{EJ_2}{\gamma F}}, \quad \tilde{\lambda}_n = \frac{\lambda_n}{2} (1-k),$$

аналогичным образом определяются частоты стержней постоянной жесткости [1].

На рис. 2 представлены графики зависимостей трех первых собственных значений частотного уравнения (16) от величины безразмерной продольной нагрузки \tilde{N} для стержня с отношением радиусов инерции торцевых сечений $k = 0,1$ и соответствующие им формы колебаний при величине продольной нагрузки $\tilde{N} = 1$. Штрихпунктирными

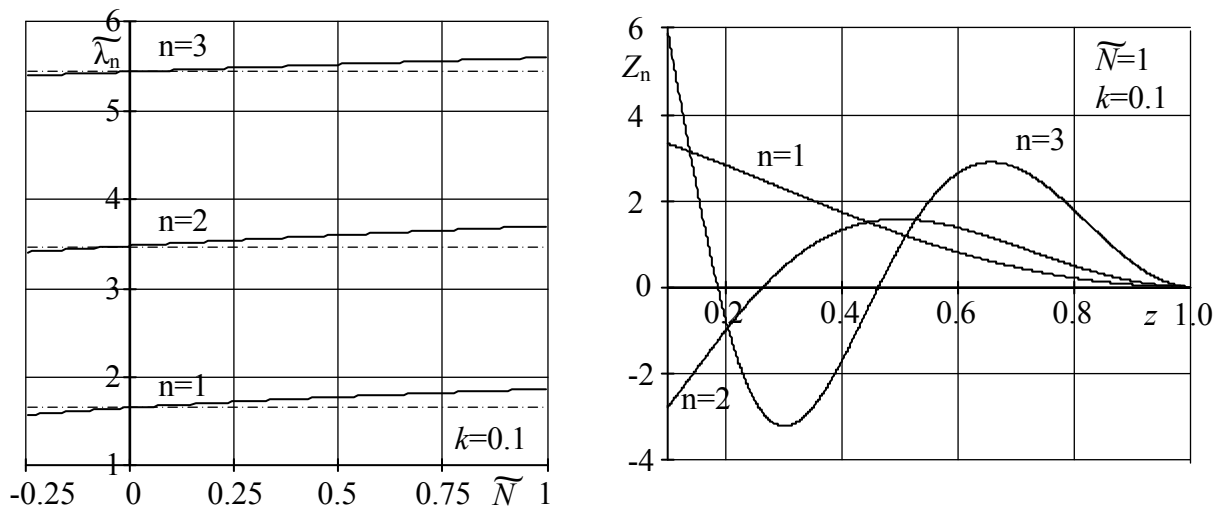


Рис. 2. Зависимости собственных значений от величины безразмерной продольной нагрузки \tilde{N} и графики соответствующих им форм колебаний

линиями показаны собственные значения для аналогичного типа конструкции без учета продольной нагрузки, полученные из решения задачи в функциях Бесселя [9].

Собственные функции рассматриваемой граничной задачи ортогональны. Из выражения (9) квадрат нормы собственных функций для рассматриваемой задачи будет иметь вид

$$\Delta_n^2 = \frac{8}{\lambda_n^4} (Z_n''(1))^2 - \frac{k}{2} Z_n^2(k) + \frac{2k}{\lambda_n^4} (\eta^2 - 1) (Z_n'(k))^2.$$

Теперь рассмотрим случай вынужденных колебаний, для этого требуется найти решение неоднородного уравнения (10) с однородными начальными условиями

$$y(z,0) = \dot{y}(z,0) = 0.$$

Для случая внезапного приложения силы P уравнение (12) примет вид

$$\ddot{w}_n + \omega_n^2 w_n = P Z_n(k) \frac{1-k}{l \gamma F_2 \Delta_n^2},$$

а его решением будет

$$w_n(t) = \tilde{y}_0 \frac{16 Z_n(k)}{\Delta_n^2 \lambda_n^4} (1 - \cos \omega_n t); \quad \tilde{y}_0 = \frac{Pl^3}{(1-k)^3 EJ_2}.$$

В окончательном виде уравнения прогибов и изгибающих моментов будут

$$y(z,t) = 16 \tilde{y}_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n(k)}{\Delta_n^2 \lambda_n^4} Z_n(z) (1 - \cos \omega_n t); \quad (17)$$

$$M(z,t) = 16 \frac{Pl}{1-k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n(k)}{\Delta_n^2 \lambda_n^4} z^2 Z_n''(z) (1 - \cos \omega_n t). \quad (18)$$

В случае статического приложения силы P , поперечные перемещения изогнутой оси стержня будут определяться зависимостью

$$f(z) = \tilde{y}_0 ((z+k) \ln z + (1-z)(1+k)).$$

Введем обозначение для безразмерного времени

$$\tau = \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{EJ_2}{\gamma F_2}}.$$

Тогда выражения для динамических коэффициентов по максимальному прогибу и изгибающему моменту в заделке получим в виде

$$K_y(\tau) = \frac{y(k,\tau)}{f(k)} = \frac{16(1-k)^4}{2k \ln k + 1 - k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n^2(k)}{\Delta_n^2 \tilde{\lambda}_n^4} (1 - \cos \tilde{\lambda}_n^2 \tau); \quad (19)$$

$$K_M(\tau) = \frac{M(1,\tau)}{Pl} = 16(1-k)^3 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n(k)}{\Delta_n^2 \tilde{\lambda}_n^4} Z_n''(1) (1 - \cos \tilde{\lambda}_n^2 \tau). \quad (20)$$

На рис. 3 показаны зависимости от τ значений коэффициентов (19) и (20) для конструкции с отношением радиусов инерции торцевых сечений $k = 0,01$ при действии растягивающей нагрузки $\tilde{N} = 0,2$. Максимальные значения коэффициентов в случае

растяжения составляют: по прогибам – $K_y = 1,4$; по изгибающим моментам – $K_M = 2,77$.

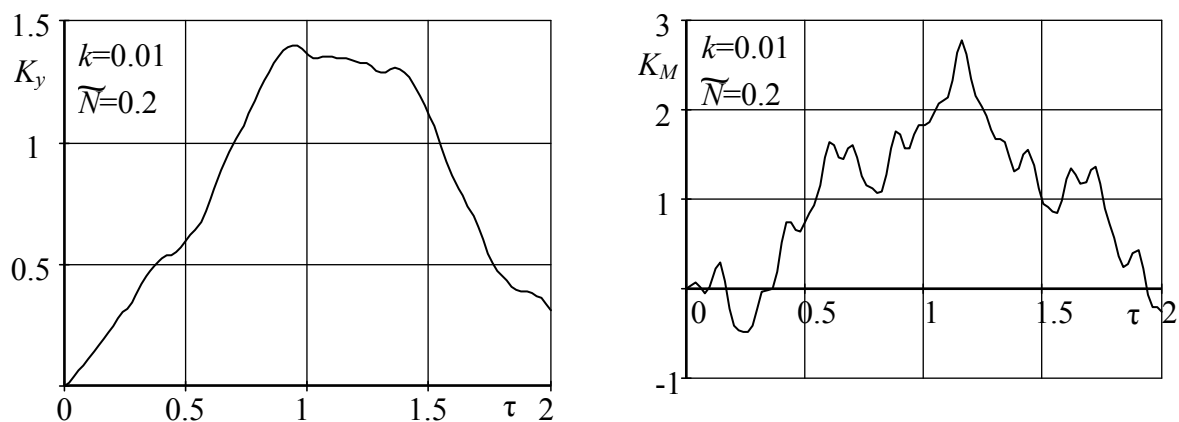


Рис. 3. Динамические коэффициенты по максимальному прогибу и изгибающему моменту в основании растянутого стержня

На рис. 4 показаны зависимости от τ значений коэффициентов (19), (20) для сжатой конструкции ($\tilde{N} = -0,2$). В этом случае максимальные значения коэффициентов будут: $K_y = 2,89$; $K_M = 3,47$. Следует отметить, что при отсутствии продольных сил соответствующие динамические коэффициенты составят: $K_y = 1,82$; $K_M = 3,01$.

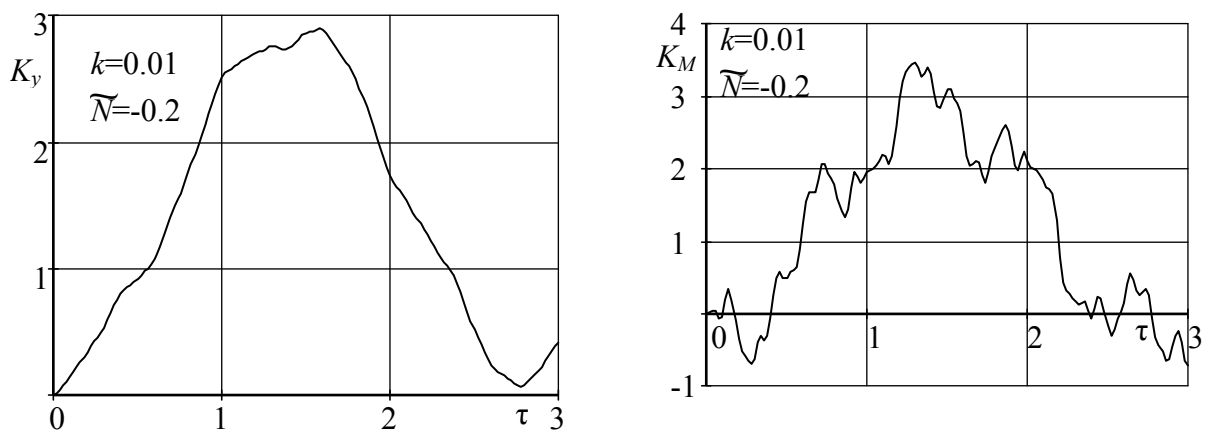


Рис. 4. Динамические коэффициенты по максимальному прогибу и изгибающему моменту в основании сжатого стержня

Если учесть, что для рассматриваемых параметров конструкции критическая сила составляет $\tilde{N}_{кр} = 0,51$ [10], то необходимо отметить существенное влияние продольной нагрузки на параметры напряженно-деформированного состояния неоднородного стержня в случае динамического изгиба, даже при значениях значительно меньших критических.

Заключение. Полученные расчетные зависимости могут быть непосредственно использованы для моделирования напряженно-деформированного состояния при динамических воздействиях нагрузок в таких объектах, как: элементы бурового оборудования, конструкции опор линий электропередач и пр. Найденное аналитическое

решение также можно использовать для построения эталонных моделей и верификации расчетных данных при работе с программными комплексами объектного и имитационного моделирования. Стоит отметить, что ряд, в котором взято решение уравнения (5), имеет плохую сходимость для больших значений аргумента, это во многом ограничивает практическое использование этого решения и требует дальнейших исследований в направлении данной задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пановко Я.Г. Основы прикладной теории колебаний и удара / Я.Г. Пановко. – Изд. 3-е. – Л.: Машиностроение, 1976. – 320 с.
2. Желтков В.И. Динамические состояния продольно-сжатых неоднородных стержней / В.И. Желтков, Ю.А. Чадаев // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2014. – № 4. – С. 3-7.
3. Калинин А.Е. Численное исследование параметрических колебаний стержня / А.Е. Калинин, Н.П. Кузнецов // Вестник ИжГТУ им. М.Т. Калашникова. – 2016. – № 1(69). – С. 3-6.
4. Акуленко Л.Д. Спектр поперечных колебаний участка движущегося стержня при воздействии продольной нагрузки / Л.Д. Акуленко, Д.В. Георгиевский С.В. Нестеров // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – 2015. – № 2. – С. 139-144.
5. Мещеряков В.Б. Поведение тонкостенных стержней при ударных нагрузках / В.Б. Мещеряков, А.З. Лат, Л.Ю. Соловьев // Известия Транссиба. – 2012. – № 3. – С. 113-123.
6. Морозов Н.Ф. Поперечные колебания стержня, вызванные кратковременным продольным ударом / Н.Ф. Морозов, П.Е. Товстик // ДАН. – 2013. – Т. 452, № 1. – С. 37-41.
7. Улитин Г.М. Изгибные колебания упругого стержня с переменной жесткостью сжатого продольной силой / Г.М. Улитин, С.Н. Царенко // Журнал теоретической и прикладной механики. – 2017. – № 2 (59). – С. 19-26.
8. Шевченко Ф.Л. Динамика упругих стержневых систем / Ф.Л. Шевченко. – Донецк: ДонГТУ, 1999. – 268 с.
9. Улитин Г.М. Изгибные колебания стержня с переменной жесткостью и распределенной массой / Г.М. Улитин, С.Н. Царенко // ПММ. – 2015. – Т. 79, № 6. – С. 817-823.
10. Улитин Г.М. Устойчивость упругого весомого стержня переменной изгибной жесткости, моделирующего конструкции башенного типа / Г.М. Улитин, С.Н. Царенко // Строительная механика и расчет сооружений. – 2015. – № 6. – С. 36-40.

Поступила в редакцию 12.06.2018 г.

DYNAMICS OF FLEXURAL VIBRATIONS OF PRELOADED RODS WITH QUADRATIC INHOMOGENEITY OF BENDING STIFFNESS

S.N. Tsarenko

The problem of transverse vibrations of rod construction with axial inhomogeneity of geometric properties under dynamic influences is considered. The mathematical model of dynamic deformation is represented by a fourth-order partial differential equation. The solution of the bending equation by the Fourier method is obtained. The orthogonality of the eigenfunctions of boundary-value problems is considered. For any type of boundary conditions, the expression of the squared norm of the eigenfunctions obtained. For example, flexural vibrations and dynamic loads in an elastic rod that simulates the design of a lattice tower are considered. The effect of the longitudinal load on the values of the first eigenfrequencies is investigated and a comparison with the results found by the alternative method is fulfilled. The expressions for the dynamic coefficients for the case of forced vibrations from the sudden application of the transverse force obtained.

Keywords: elastic rod; versatile hardness rod; bending vibrations; Fourier method; dynamic coefficients.

Царенко Сергей Николаевич

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Сопротивление материалов» ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» г. Донецк.
E-mail: tzarenko@gmail.com.
Тел.: +38 (071) 311 35 44.

Tsarenko Sergey Nikolaevich

Cand. Sci. Engineering, Docent, Head of the Department "Strength of Materials" Donetsk National Technical University, Donetsk,
e-mail: tzarenko@gmail.com.

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 541.67+547.288.4+547.781

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ОКСИМОВ ИМИДАЗОЛИЕВОГО РЯДА
В РАСТВОРАХ. II. ДИХЛОРИД 1,3-БИС(3'-МЕТИЛИМИДАЗОЛ-1'-ИЛ)-2-
ОКСИМИНОПРОПАНА В D₂O.**

© 2018. С.А. Гребенюк, С.Л. Хилько, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов

Методами ЯМР ¹H, ¹³C, HSQC, HMBC изучено строение дихлорида 1,3-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана и его состояние в D₂O. Показаны сходство и различия в строении и состоянии дикатиона по сравнению с раствором в уксусной кислоте.

Ключевые слова: оксим; имидазолий; строение дикатиона; состояние в водном растворе; ¹H, ¹³C, 2D ЯМР.

Введение. Интерес к димерным поверхностно-активным веществам (бис-ПАВ, геминальные ПАВ) связан с необычными физико-химическими свойствами, полностью отличными от свойств их мономерных аналогов по таким характеристикам, как критическая концентрация мицеллообразования в растворах (ККМ), точка Крафта, способность к образованию переменных агрегатных образований и др. [1–4]. Эти свойства определяются как типом гидрофильных групп и длиной углеводородных цепей, так и, в значительной степени, размерами и структурой мостиковых фрагментов (спейсеры) [5].

Необычные свойства димерных ПАВ определяют широкие возможности их практического применения. Так, например, они могут использоваться для разработки новых материалов с высокой пористостью и с желаемой плотностью поверхностного заряда [1], материалов с высокой солюбилизующей способностью [6], ингибиторов коррозии [7], стабилизаторов микроэмульсий [8] и наночастиц [1, 9]. Особое место занимает возможность использования димерных ПАВ и их мономерных аналогов в качестве ионных жидкостей [10–13] и мицеллярных сред для проведения химических реакций (мицеллярный катализ) [14–17].

Функционализация мостикового фрагмента димерных ПАВ является важным направлением в мицеллярном катализе. Так, введение в структуру мостикового фрагмента дикатионного диалкилимидазолия ковалентно связанной оксимной группы способствует резкому увеличению реакционной способности мицеллярной среды в реакциях нуклеофильного замещения, например, процессов переноса ацильной группы при расщеплении токсичных эфиров кислот фосфора и серы [16, 17]. Такое сочетание свойств создает предпосылки для создания высокоэффективных композиций, предназначенных для разрушения синтетических экотоксикантов в мягких условиях.

Многие физико-химические свойства димерных ПАВ проявляются в водных растворах, что и определяет возможности их практического применения. Так, преимущества оксимов имидазолиевых солей как детоксикантов в наибольшей степени реализуемы в воде. Поэтому необходимо иметь исчерпывающую информацию о строении и состоянии этих компонентов в водных растворах.

В настоящей работе представлены результаты изучения состояния дихлорида 1,3-бис(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана, взятого в качестве модельного соединения мостикового фрагмента дикатионных ПАВ, в водных растворах методом динамической ЯМР спектроскопии, который является весьма информативным при исследовании подобных явлений [18, 19].

Экспериментальная часть. Метод синтеза дихлорида 1,3-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана (оксим 1) и его основные характеристики описаны в работе [17].

Тяжелая вода D₂O нескольких партий (Sigma-Aldrich; Tesla) использовалась без дополнительной очистки. Рутинные спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Bruker Avance II (9.4Тл) с использованием стандартного набора параметров, при температуре 24°C (если не указано иначе). Результаты приведены в шкале δ, в миллионных долях, внутренний стандарт – DSS (4,4-диметил-4-силапентан-1-сульфокислота) или остаточные протоны растворителя (HOD).

Образцы для изучения концентрационных зависимостей приготовлены растворением навески вещества во взвешенном количестве растворителя. Молярность таких растворов примерно соответствует их молярности. Для получения температурных зависимостей ¹H ЯМР спектров нагревание образца проводили непосредственно в датчике прибора потоком воздуха, поддерживающего спиннер; контроль температуры осуществлялся внутренними сенсорами датчика. Двумерные эксперименты HSQC и HMBC проведены с использованием процедур hsqcgprrh и hmbscgrlpndqf из библиотеки программ TopSpin 2.1, обработка сигналов спада свободной индукции - в TopSpin 3.5pl7.

Результаты и обсуждение. В предыдущей публикации было показано [20], что катион 1,3-бис(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана в уксусной кислоте существует в виде набора конформаций. Одна из наиболее вероятных конформаций оксима 1 в растворе уксусной кислоты представлена на рис. 1.

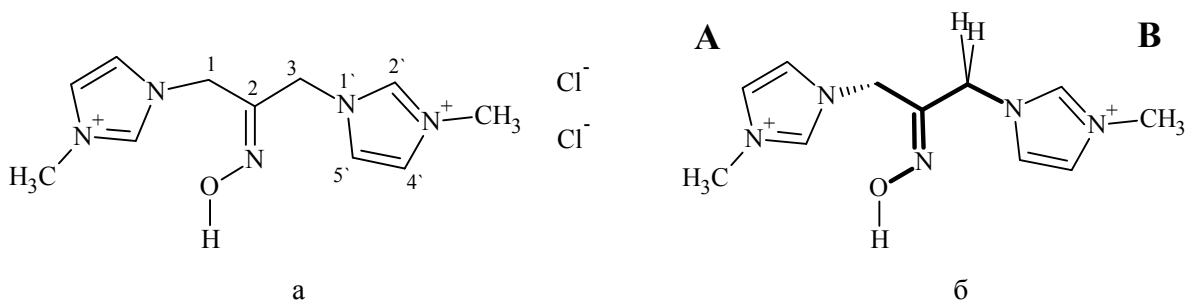


Рис. 1. Граф молекулы дихлорида 1,3-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана и нумерация атомов (а); вероятная конформация дикатиона 1,3-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана в растворе и обозначения субъединиц (б).

Рутинные спектры ЯМР были записаны для растворов в тяжелой воде, содержащих в качестве стандарта DSS. Имеющийся образец этого стандарта дает несколько пиков в непосредственной близости от сигналов изучаемого вещества, что может создавать трудности при интерпретации двумерных экспериментов. В то же время положение сигнала остаточных протонов растворителя очень мало зависит от концентрации оксима 1 (в изучаемой области концентраций) и незначительно меняется от партии к партии D₂O. В дальнейшем положение этого сигнала (4.77 м.д. для этого образца растворителя) использовалось для калибровки спектров при проведении

двумерных экспериментов при комнатной температуре. Протонный спектр оксима 1 чувствителен к влиянию концентрации. Все сигналы при повышении концентрации смещаются в слабое поле на несколько сотых миллионной доли (рис. 2).

Как следует из рисунка 3, сигнал воды смещается в сильное поле с повышением температуры весьма значительно. Такое поведение сигнала HOD хорошо известно [21]. Наблюдаемые в эксперименте величины химсдвигов остаточных протонов воды отличаются от расчетных значений [21] не более чем на 0.15 м.д.

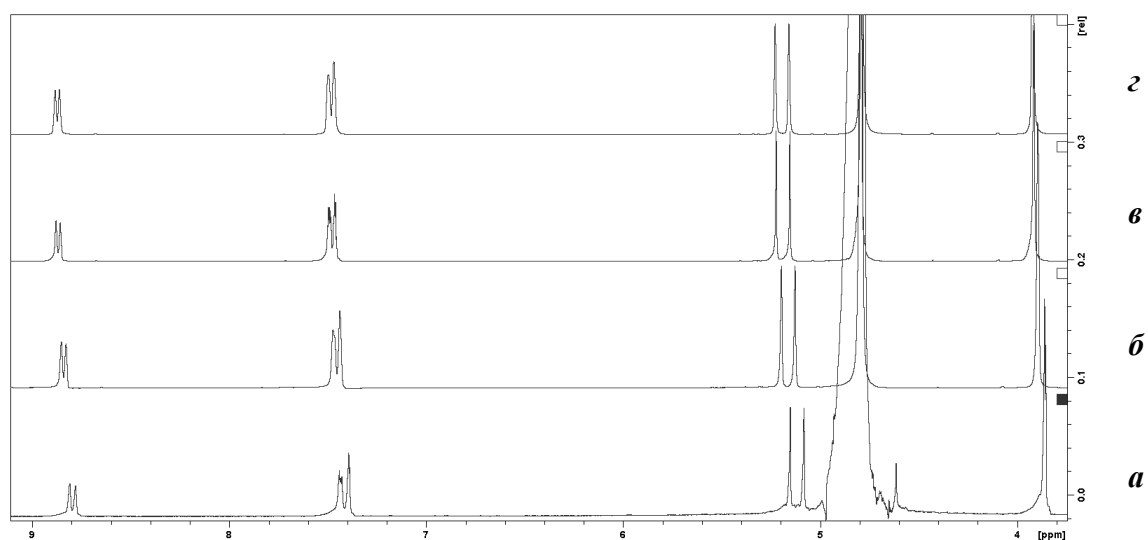


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H оксима 1 при концентрациях а) 0.0099 М; б) 0.22 М; в) 0.34М; г) 0.35 М.

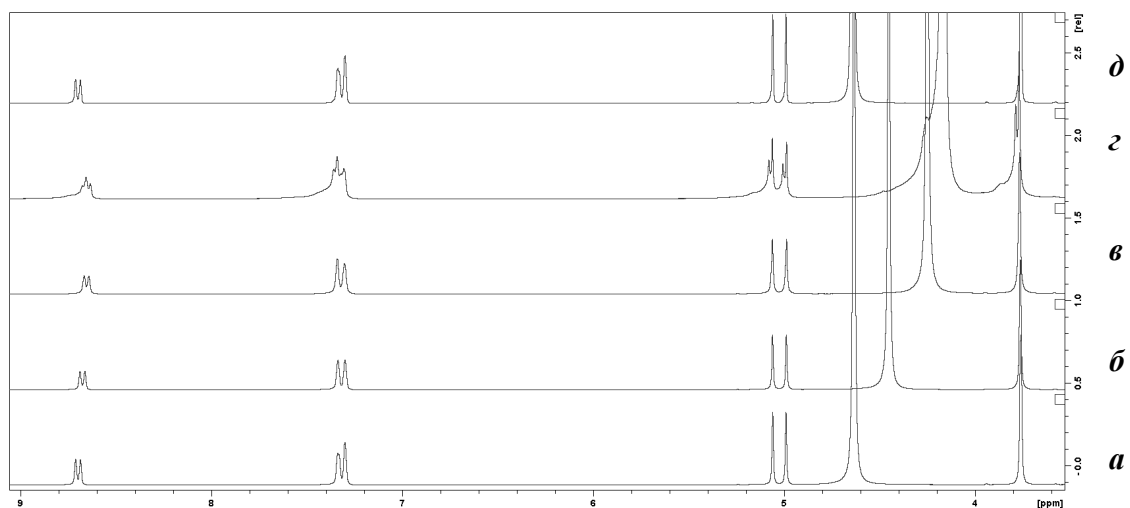


Рис. 3. Влияние температуры на положение сигналов в спектре ЯМР ^1H оксима 1 в D_2O (внутренний стандарт DSS, [оксим 1] = 0.33 М): (а) 24°C; (б) 40°C; (в) 60°C; (г) 70°C; (д) 24°C после охлаждения

Изменения в спектре ЯМР ^1H оксима 1 обратимы: после охлаждения вид спектра и положение сигналов восстанавливаются. Для родственного соединения – бромиды 1-децил-3-метилимидазолия – в водном растворе была обнаружена другая тенденция: сигналы имидазолиевых протонов смещались в слабое поле при повышении температуры, хотя так же незначительно [22].

По сравнению с растворами оксима в уксусной кислоте, его спектр ^1H ЯМР в воде выглядит менее разрешенным (рис. 4). Все сигналы смещены в сильное поле, сигнал гидроксильного протона отсутствует (вследствие обмена на дейтерий).

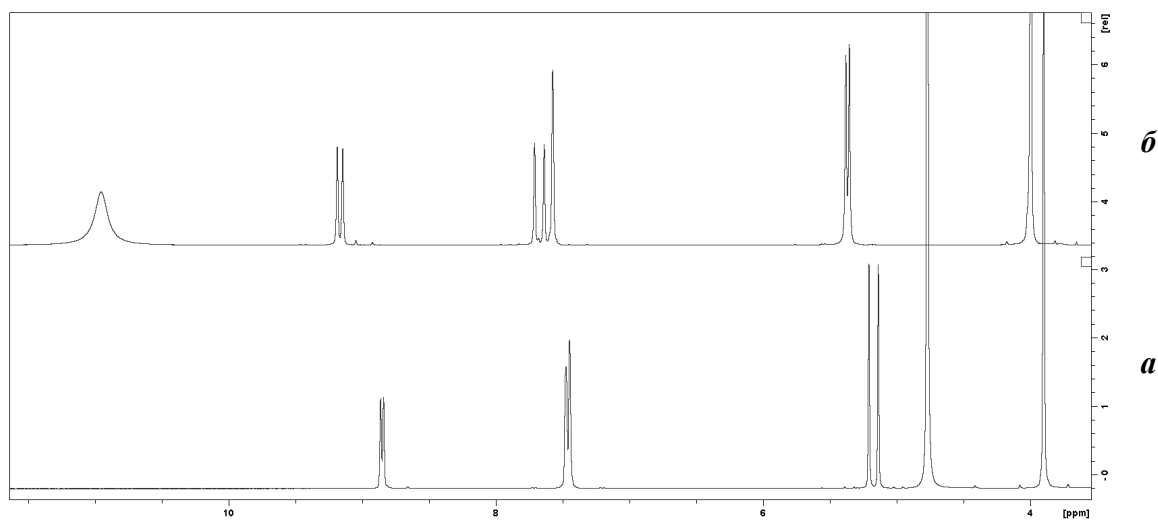


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H оксима 1 в воде (а), $C = 0.35$ М и в уксусной кислоте (б), $C = 0.37$ М

Как следует из рис. 5, различия в спектрах ЯМР ^{13}C оксима 1 в воде и в уксусной кислоте гораздо меньше.

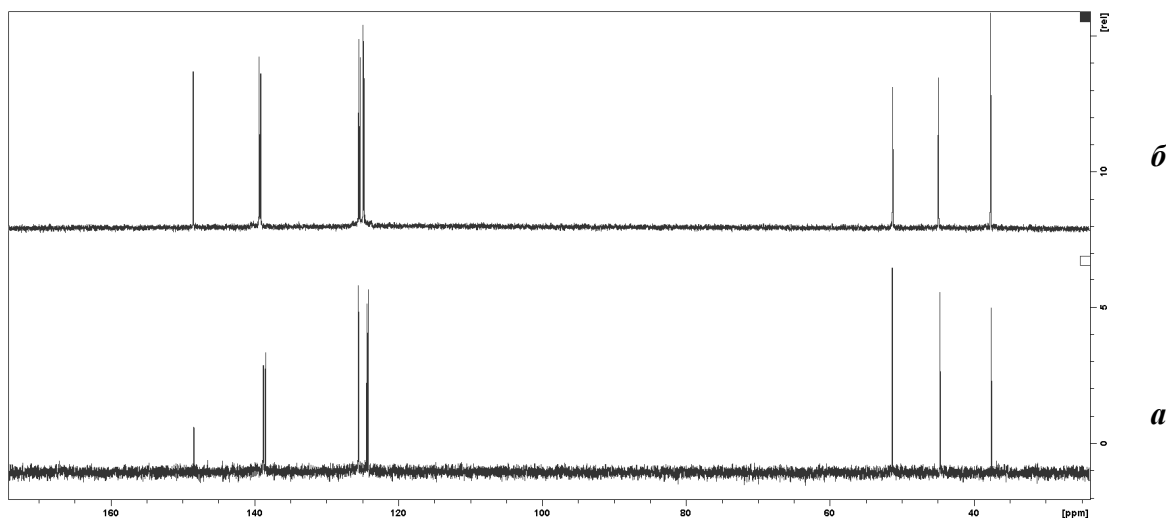


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C оксима 1 в воде (а), $C = 0.35$ М и в уксусной кислоте (б), $C = 0.37$ М

Отнесение сигналов в спектрах произведено с помощью двумерной спектроскопии ЯМР HSQC и HMBSC. Из-за большого диапазона изменения химических сдвигов и большой разницы в интенсивности кросс-пиков регистрация разрешенных двумерных спектров возможна только в относительно малых окнах (иногда менее 1 миллионной доли по оси F2). Как и в предыдущей нашей работе [20], субъединице с меньшим химическим сдвигом метиленового атома углерода присвоено обозначение А; субъединице с большим химическим сдвигом метиленового углерода – обозначение В.

Результаты отнесения приведены в таблице и на рис. 6, 7. Атомы водорода в положениях 4 имидазолиевых циклов субъединиц А и В дают единый мультиплет

(уширенный синглет на рис. 3), и точно так же ведут себя атомы водорода в положениях 5. Вследствие этой неразличимости сигналов водородных заместителей не удается однозначно отнести хорошо разрешенные сигналы атомов углерода в положениях 4 субъединиц А и В (а также атомов в положениях 5).

Таблица

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C дихлорида 1,3-бис(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксипропана (D_2O , 24°C , $[\text{оксим } 1] = 0.35 \text{ M}$)

ЯМР ^1H		ЯМР ^{13}C	
Химсдвиг, м.д.	Отнесение	Химсдвиг, м.д.	Отнесение
8.8618	A-C(2)H	148.3945	C=NOH
8.8402	B-C(2)H	138.7277	A-C(2)H
7.4760	(A+B)-C(4)H	138.4399	B-C(2)H
7.4474	(A+B)-C(5)H	125.5469, 125.5152	(A+B)-C(4)
5.2069	B-CH ₂	124.3299, 124.1768	(A+B)-C(5)
5.1371	A-CH ₂	51.2920	B-CH ₂
4.7697	вода	44.6760	A-CH ₂
3.8987	3-CH ₃	37.5440	3-CH ₃

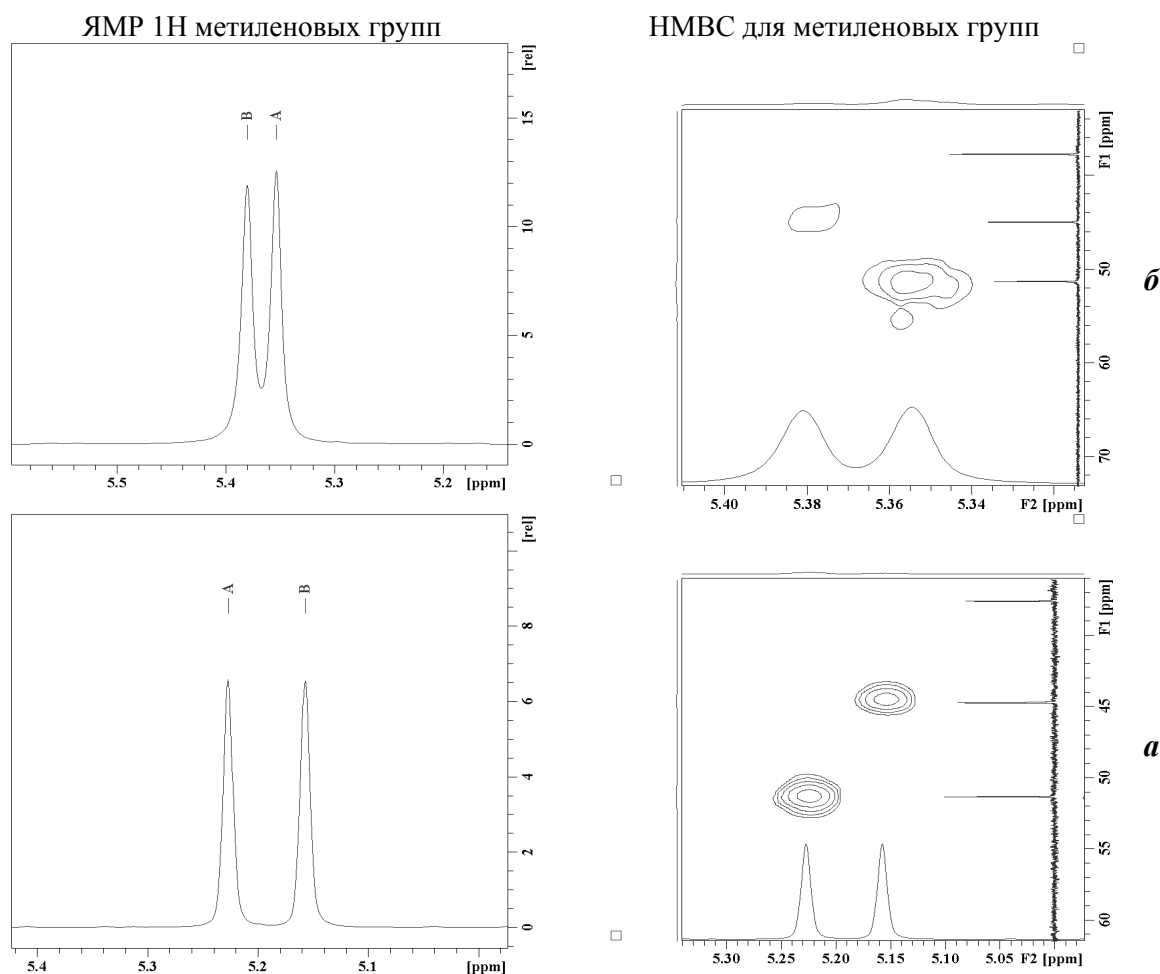


Рис. 6. Сопоставление спектров ЯМР ^1H и HMQC метиленовых групп оксима 1 в воде (а) и в уксусной кислоте (б)

Анализ данных таблицы показывает, что различия в протонных спектрах оксима 1 в воде и в уксусной кислоте гораздо глубже, чем может показаться при беглом взгляде на рис. 2. Наибольшие различия связаны с положением сигналов метиленовых протонов (рис. 6).

Как видно из сопоставления спектров оксима 1 (рис. 6 а, б), в уксусной кислоте метиленовому углероду с наименьшим химическим сдвигом (субъединица А) соответствуют атомы водорода также с *наименьшим* химсдвигом. В воде такому же углероду соответствуют атомы водорода с *наибольшим* химическим сдвигом. Спектры НМВС (рис. 6) однозначно подтверждают такое отнесение.

Анализ возможных конформаций дикатиона оксима 1 в водном растворе основывается на тех же постулатах, что и в уксусной кислоте. Две субъединицы А и В неодинаковы вследствие различного расположения относительно двойной связи C=N и достаточно высокого барьера вращения (или инверсии) относительно этой связи. Повышение температуры до 70 °С не позволяет преодолеть этот барьер. Существенные различия в химических сдвигах метиленовых атомов углерода субъединиц А и В предопределяются также разной ориентацией относительно двойной связи C=N и гидроксильной группы: атом углерода в син-положении относительно гидроксила резонирует в более сильном поле [23, 24] (в данном случае это атом С(1) субъединицы А). Энантиотопные атомы водорода метиленовых групп дают синглетные сигналы, что позволяет предположить свободное (в масштабе времени ЯМР) вращение вокруг ординарных связей.

Кросс-пики в спектре НМВС метиленовых протонов резко отличаются по интенсивности (рис. 7). Это обстоятельство указывает на разные условия спин-спинового взаимодействия протон-углерод через три связи в центральном фрагменте оксима 1: максимально выгодные для взаимодействия метиленовых протонов В-субъединицы

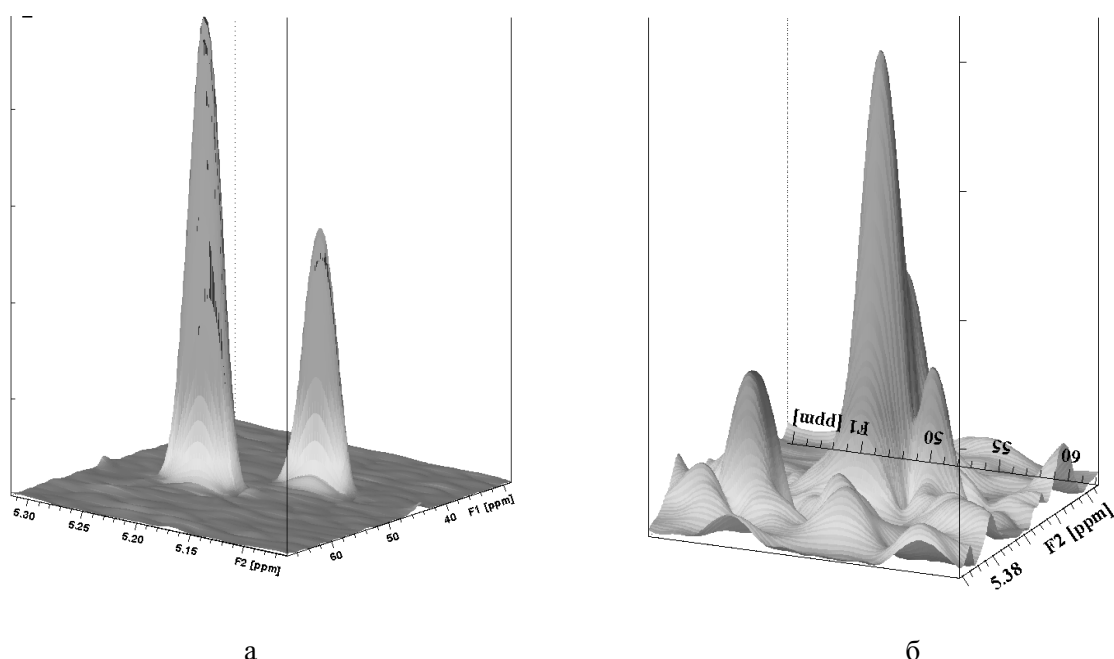


Рис. 7. Квазидвумерное представление кросс-пигов в спектре НМВС метиленовых групп в воде (а) и уксусной кислоте (б). Для воды: слева кросс-пик протонов субъединицы В с углеродом субъединицы А, справа – кросс-пик протонов субъединицы А с углеродом субъединицы В. Для уксусной кислоты: слева кросс-пик протонов субъединицы А с углеродом субъединицы В, справа - кросс-пик протонов субъединицы В с углеродом субъединицы А.

с атомом углерода C(1) субъединицы А, и существенно менее выгодные – для взаимодействия метиленовых протонов субъединицы А с атомом углерода C(3) субъединицы В. Для обеспечения этих условий [25] метиленовые протоны субъединицы В должны принять преимущественно *перу*-конформацию относительно атома углерода C(1), а метиленовые протоны субъединицы А – преимущественно *гош*-конформацию относительно относительно атома углерода C(3). Один из возможных вариантов структуры оксима 1 представлен на рис. 1, б. На этом рисунке атомы водорода метиленовой группы субъединицы В в среднем *син*-перипланарны атому углерода C(1). Соответственно, атом азота N(1') антиперипланарен атому C(1), при этом он оказывается в плоскости C=N-связи (фрагмент выделен жирным). Гош-конформация атомов водорода метиленовой группы субъединицы А автоматически означает, что вся эта субъединица оказывается вне плоскости C=N-связи.

Из этих рассуждений следует, что дикатион оксима 1 принимает в воде такую же усредненную во времени конформацию, как и в уксусной кислоте (рис. 1, б). В этом случае различия в спектрах ЯМР могут быть обусловлены только различным строением ионного агрегата.

В отсутствие растворителя имидазолиевые дикатионы весьма сильно взаимодействуют с противоионами [26], а в растворах – с донорами и акцепторами водородной связи [27]. Взаимодействие с соразтворенными кислотами может оказывать разнонаправленное влияние на химические сдвиги протонов в положениях 2 и 4(5) имидазолиевого цикла [28]. При использованных концентрациях солеобразный дихлорид оксима не может существовать в водном растворе (как и в уксусной кислоте) в виде свободных ионов. Вероятно, в растворе уксусной кислоты противоанионом в агрегате выступает ацетат-анион (ввиду его большого избытка). Косвенно эта версия подтверждается отсутствием изменений в спектре при замене хлорид-иона на ацетат-ион [20].

Можно обоснованно предполагать, что в этих двух средах (вода и уксусная кислота) дикатион оксима 1 сольватирован молекулами растворителя, в первую очередь за счет водородных связей. Склонность имидазолиевых катионов к образованию водородных связей типа C-H...An⁻ хорошо известна [27–30]. Вода по сравнению с уксусной кислотой характеризуется более высокой основностью и меньшей кислотностью ($pK_{\text{BH}} = -2.3$ и -6.8 ; $pK_{\text{a}} = 7.0$ и 4.76 [31]), а также меньшим размером частиц. В совокупности это обеспечивает большую эффективность сольватации катиона. Как показывают детальные исследования смесей воды с различными производными имидазолия, все водородные заместители в кольце имидазола и в мезо-положениях вовлечены в водородные связи с молекулами воды [30].

В водном растворе ионный агрегат образован, вероятно, гидратированным катионом и гидратированными анионами хлора. В этой рыхлой структуре вклад внутримолекулярных водородных связей становится несущественным (поскольку все потенциальные доноры и акцепторы водородной связи вовлечены во взаимодействие с молекулами воды), и различия между дистальными фрагментами субъединиц А и В сглаживаются.

Для проверки этой гипотезы интересно было бы рассмотреть поведение оксима 1 в апротонных растворителях, слабо сольватирующих анион.

Выводы.

1. В водном растворе сохраняется неэквивалентность двух имидазол-содержащих фрагментов оксима 1, как и в уксусной кислоте.

2. В водном растворе, вероятно, реализуется та же преимущественная конформация оксима 1, что и в уксусной кислоте – субъединица А принимает гош-конфигурацию, субъединица В – пери-конформацию (син- или анти-).

3. Разница в спектрах ЯМР оксима 1 в воде и в уксусной кислоте обусловлена отличиями в строении сольватной оболочки.

4. Выявленные структурные особенности строения молекулы оксима 1, взятого в качестве модельного соединения мостикового фрагмента имидазолиевых дикатионных ПАВ, позволяют обоснованно судить о поверхностной активности водных растворов таких димерных ПАВ на границах раздела фаз и каталитической активности их мицеллярных сред в нуклеофильных реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Menger F.M.. Gemini surfactants / F.M. Menger, J.S. Keiper // *Ang. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – P. 1906-1920.
2. Surface Tension of Ionic Liquids and Ionic Liquid Solution / M. Tariq, M. G. Freire B., Saramago at al. // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – Vol. 41(2). – P. 829-868.
3. Sekhon B.S.. Gemini (dimeric) Surfactants. The Two-Faced Molecules / B.S. Sekhon // *Resonance.* – 2004. – Vol. 9. – № 3. – P. 42-49.
4. Kamal M. S. Review of Gemini Surfactants: Potential Application in Enhanced Oil Recovery / M.S. Kamal // *Journal of Surfactants and Detergents.* – 2016. – Vol. 19. – P. 223-236.
5. Effect of Spacer Length on the Specificity of Counterion-Cationic Gemini Surfactant Interaction / R. Sood, J.-M. Alakoskela, A. Sood, at al. // *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling.* – 2012. – Vol. 1. – P. 13-24.
6. Surface activity, micellization and solubilization of cationic gemini surfactant-conventional surfactants mixed systems / U. Patel, P. Parekh, N.V. Sastry, at al. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2017. – Vol. 225, № 1. – P. 888-896.
7. Mobin M. Cationic Gemini Surfactants as Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl / M. Mobin, Sh.Masroor // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – Vol. 7. – P. 6920-6940.
8. Structure of microemulsions with gemini surfactant studied by solvatochromic probe and diffusion NMR / M. Ben Moshe, S. Magdassi, Y. Cohen, L. Avram // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2004. – Vol. 276. – P. 221-226.
9. Gemini-Surfactant-Directed Self-Assembly of Monodisperse Gold Nanorods into Standing Superlattices / A. Guerrero-Martinez, J. Perez-Juste, E. Carbo-Argibay, at al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – P. 9484-9488.
10. Dong K.. Multiscale Studies on Ionic Liquids / Dong K., Liu X., Dong H., at al. // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117. – P. 6636-6695.
11. Agatemor C.. Ionic liquids for addressing unmet needs in healthcare / C. Agatemor, K.N. Ibsen, E.E.L. Tanner // *Bioengineering & Translational Medicine.* – 2018. – Vol. 3 (1). – P. 7-2.
12. Hayes R.. Structure and nanostructure in ionic liquids / R. Hayes, G.G.Warr, R. Atkin // *Chem Rev.* – 2015. – Vol. 115(13). – P. 6357-426.
13. Wang Da. Membrane interactions of ionic liquids and imidazolium salts / Da Wang, H.-J. Galla, P. Drücker // *Biophysical Reviews.* – 2018. – doi.org/10.1007/s12551-017-0388-x
14. Myers D.. Surfactant science and technology / D. Myers // Wiley & Sons. – 2006. – 380 p.
15. Reactions in supramolecular systems; in *Molecular encapsulation: organic reactions in constrained systems* / L.Ya.Zakharova, A.B. Mirgorodskaya, E.P. Zhiltsova, at al. // Wiley. – 2010. – P. 397-420.
16. Реакционная способность сомицеллярных систем на основе димерного функционализированного тетраалкиламмониевого ПАВ в процессах переноса фосфорильной и сульфонильной групп / Т.М.Прокопьева, И.В. Капитанов, И.А. Белоусова и др. // *Журн. орг. химии.* – 2017. – Т. 53, вып. 4. – С. 503-506.
17. Функциональные детергенты, содержащие имидазолиевое ядро и типичные фрагменты α -нуклеофилов – основа высокоэффективных мицеллярных систем для расщепления эфиров кислот фосфора / Т.М. Прокопьева, И.В. Капитанов, И.А. Белоусова и др. // *Журн. орган. химии.* – 2015. – Т. 51. – С. 105-1112.

18. Bankmann D.. Magnetic resonance spectroscopy in ionic liquids / D. Bankmann, R. Giernoth // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – 2007. – Vol. 51. – P. 63-90.
19. Su Chen. Prediction of ¹H NMR chemical shifts for clusters of imidazolium-based ionic liquid / Chen Su, Izgorodina E.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19. – P. 17411-17425.
20. Гребенюк С.А. Особенности строения оксимов имидазольного ряда в растворах. I. Дихлорид 1,3-бис[(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана в уксусной кислоте / С.А. Гребенюк, С.Л. Хилько, Т.М.Прокопьева, В.А. Михайлов // Вестник Донецкого национального университета. – 2018. – № 1. – С. 76-88.
21. Gottlieb H.E.. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities / H.E. Gottlieb, V.Kotlyar, A. Nudelman // J. Org. Chem. – 1997. – Vol. 62. – № 21. – P. 7512-7515.
22. ¹H, ¹³C NMR and DFT Study of Hydrogen Bonding in Imidazolium-based Ionic Liquids / V. Balevicius, Z.Gdaniec, L. Dziaugys, at al. // Acta Chim. Slov. – 2011. – Vol. 58, № 3. – P. 458-464.
23. Synthesis and ¹³C NMR Studies of a Series of Novel Oxime Ethers / S. Faisal, A.F. Basha, H. Siddiqui, F.Z.Basha // Synth. Comm. – 2010. – Vol. 40 (20). – P. 3101–3108.
24. Synthesis and Antifungal Activity of Novel 3-Caren-5-One Oxime Esters / M. Huang, W.-G. Duan, G.-Sh. Lin, at al. // Molecules. – 2017. – Vol. 22 (9). – article No. 1538.
25. Tormena C.F.. Conformational Analysis of Small Molecules: NMR and Quantum Mechanics Calculations / C.F. Tormena // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – 2016. – Vol. 96. – P. 73-88.
26. Models for understanding the structural effects on the cation-anion interaction strength of dicationic ionic liquids / B.L. Hennemann, C.R. Bender, P.R.S. Salbego, at al. // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 252 (2). – P. 184-193.
27. Noujeim N.. Imidazolium Cations in Organic Chemistry: From Chemzymes to Supramolecular Building Bloes / N. Noujeim, L. Leclercq, A.R. Schmitzer // Current Organic Chemistry. – 2010. – Vol. 14 (14). – P. 1500 – 1516.
28. Heteroassembly Ability of Dicationic Ionic Liquids and Neutral Active Pharmaceutical Ingredients / C.P. Frizzo, C.R. Bender, P.R.S. Salbego, at al. // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3 (2). – P. 2282-2291.
29. Molecular Structure and Interactions in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide / R. Dhumal, K. Noack, J. Kiefer, H.J. Kim // J. Phys. Chem. A. – 2014. – Vol. 118. – P. 2547–2557.
30. Infrared Spectroscopy of Ionic Liquids Consisting of Imidazolium Cations with Different Alkyl Chain Lengths and Various Halogen or Molecular Anions with and without a Small Amount of Water / T. Yamada, Y. Tominari, S. Tanaka, M. Mizuno // J. Phys. Chem. B. – 2017. – Vol. 121 (14). – P. 3121-3129.
31. Benoit. Solvent Basicity. Part 2. / R.L. Benoit, C. Louis // The Chemistry of Nonaqueous Solvents. Principles and Applications / In: J.J. Lagowski Ed. – Elsevier, 2012. – P. 63-119.

Поступила в редакцию 20.03.2018 г.

**STRUCTURE PECULIARITIES OF IMIDAZOLIUM OXIMES IN SOLUTIONS.
II. 1,3-BIS(3'-METHYLIMIDAZOLIUM-1'-YL)-2-HYDROXIMINOPROPANE DICHLORIDE
IN AQUEOUS SOLUTION**

S.A. Grebeniuk, S.L. Khil'ko, T.M. Prokop'eva, V.A. Mikhailov

Possible conformations of 1,3-bis(3-methylimidazolium-1-yl)-2-hydroximinopropane dichloride in an aqueous solution have been evaluated by NMR ¹H, ¹³C, HSQC, and HMBC methods. Discrepancies and resemblances with acetic acid solutions were revealed and discussed.

Keywords: oxime; imidazolium; dication conformations and coordination sphere; ¹H, ¹³C, 2D NMR.

Гребенюк Сергей Анатольевич
Научный сотрудник, кандидат химических наук.
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70
Тел.: 071 386 05 40.

Grebeniuk Sergei Anatolievych,
Candidate of Chemical Sciences, Researcher
State institution “L.M. Litvinenko's Institute of
Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk
83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

Хилько Светлана Леонидовна

Ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,

83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70

Тел.: 071 331 38 03,

e-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Khil'ko Svetlana Leonidovna

Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Senior Researcher.

State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk

83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

Старший научный сотрудник, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», 83114, г.

Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70

Prokop'eva Tatiana Mefodieвна,

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Senior Researcher.

State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk

83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

Михайлов Василий Александрович

Заведующий отделом исследований нуклеофильных реакций, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», 83114, г.

Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70.

E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Mikhailov Vasilii Alexandrovych

Candidate of Chemical Sciences, head of department, Senior Researcher.

State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk

83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

УДК 547.288.4:541.124/541.123

**МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИМЕРНЫХ КАТИОННЫХ ПАВ
В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА 4-НИТРОФЕНИЛОВЫХ
ЭФИРОВ ДИЭТИЛФОСФОНОВОЙ, ДИЭТИЛФОСФОРНОЙ
И ТОЛУОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТ**

© 2018. *Т.М. Зубарева, Т.С. Гайдаш, Н.Г. Разумова, Б.В. Панченко, Т.М. Прокопьева,
В.А. Михайлов*

Изучен щелочной гидролиз ацилсодержащих субстратов (4-нитрофениловые эфиры диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот) в присутствии димерного катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Необычный характер изменения мицеллярных эффектов ПАВ в реакциях расщепления эфиров ($k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$: сульфонат > фосфонат \approx фосфат) проанализирован с точки зрения взаимосвязи «структура субстрата / ПАВ – мицеллярный катализ». Увеличение скорости щелочного гидролиза в мицеллах контролируется как нуклеофильностью OH^- иона, так и с эффективностью сольubilизации субстратов.

Ключевые слова: димерные катионные ПАВ; ацилсодержащие субстраты; мицеллярные эффекты; концентрирование реагентов.

Введение. Огромный интерес, проявляемый в последние десятилетия к синтезу и изучению свойств димерных ПАВ (в англоязычной литературе используется термин Gemini surfactants) и организованных наноразмерных системах (ОНС) на их основе, вызван уникальностью физико-химических характеристик таких соединений. Это, прежде всего, аномально низкие критические концентрации мицеллообразования, на один-два порядка меньше, чем для соответствующих мономерных ПАВ, снижение поверхностного натяжения водных растворов и более эффективная сольubilизация труднорастворимых в воде соединений, мицеллярный полиморфизм в относительно узком интервале концентраций и т. д. [1, 2]. Кроме того, согласно требованиям «зеленой» химии [3], химические процессы, в том числе, и процессы разложения субстратов-экотоксикантов следует проводить в «мягких» условиях с использованием недорогих и малотоксичных растворителей. С этой точки зрения наиболее предпочтительным растворителем является вода, однако большинство субстратов-экотоксикантов (например, ФОС) в ней плохо растворимы. Эта проблема может быть решена с помощью добавок мицеллообразующих ПАВ. Использование димерных ПАВ не только позволяет решить проблему сольubilизации субстратов, но и дает возможность повысить наблюдаемые скорости реакций при крайне низких концентрациях ПАВ. Конструирование новых ОНС напрямую связано с контролем реакционной способности участников реакции, морфологии наноагрегата и свойствами микроокружения [4, 5]. Однако, если для мономерных ПАВ характер их влияния на скорость реакций переноса ацильной группы изучен достаточно хорошо, то реакционная способность нуклеофильных реагентов в присутствии мицелл димерных ПАВ исследована менее детально [6–8].

Щелочной гидролиз ацилсодержащих субстратов в ОНС на основе димерных катионных ПАВ – один из наиболее простых путей регулирования скорости реакции: только варьируя рН среды можно существенно изменить концентрацию гидроксид-аниона и величину $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$. Анализ мицеллярных эффектов ПАВ проведен в процессах расщепления эфиров I – III (рис. 1).

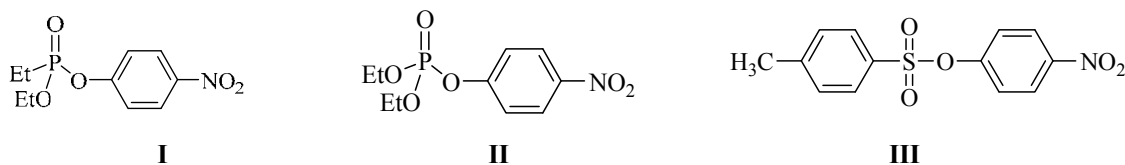


Рис. 1. Структурные формулы эфиров диэтилфосфоновой (**I**), диэтилфосфорной (**II**) и толуолсульфоновой (**III**) кислот

Такой выбор субстратов дает возможность установить закономерности взаимосвязи «структура эфира – мицеллярные эффекты» и оценить роль факторов, ответственных за изменение наблюдаемой скорости при переносе процесса из воды в мицеллярную псевдофазу. При этом следует иметь в виду: мицеллярные эффекты зависят не только от природы субстрата, но и от физико-химических свойств ПАВ. Мицеллярные эффекты ряда димерных ПАВ **IV–VI** (рис. 2) и мономерного ЦТАБ в реакциях щелочного гидролиза субстрата **I** детально исследовано в работе [9]. При этом было продемонстрировано, что увеличение наблюдаемых скоростей максимально в случае ОНС на основе ПАВ **IV** (рис. 3).

Именно по этой причине изучение щелочного гидролиза эфиров **II** и **III** проведено в присутствии димерного ПАВ **IV**.

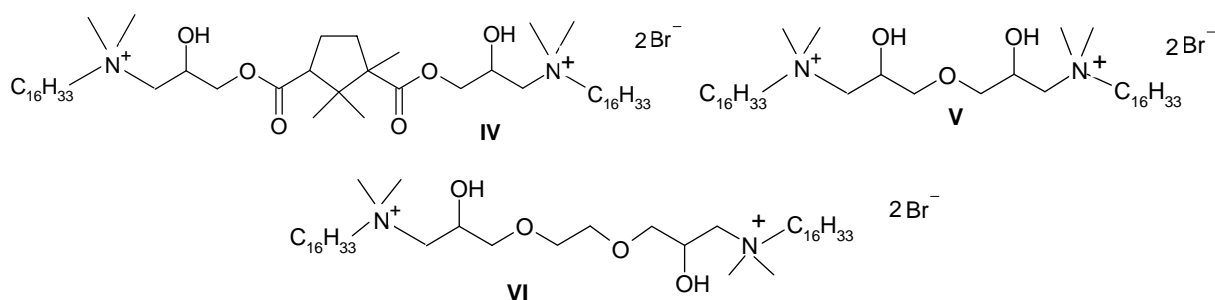
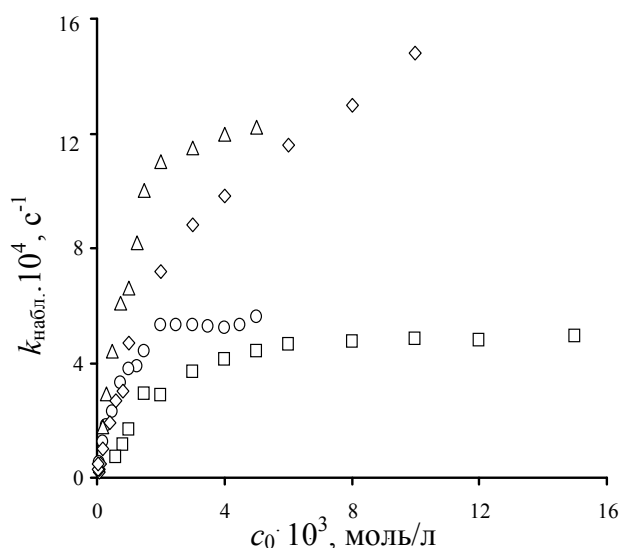


Рис. 2. Структурные формулы димерных катионных детергентов (**IV–VI**)



IV – ♦, **V** – Δ, **VI** – ○, ЦТАБ – □; pH = 10; 25 °C.

Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл.}}$, s^{-1}) от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза эфира **I** в ОНС на основе димерных ПАВ

Экспериментальная часть. Получение и очистка субстратов описаны в [10]. Синтез детергента **IV** осуществляли следующим образом: смесь аминоспирта, полученного взаимодействием диглицидного производного D,L-камфорной кислоты с 5-кратным избытком диметиламина в метаноле с последующим высушиванием под вакуумом, нагревали с 1-бромгексадеканом (7 % избыток) в ацетонитриле (10–20 %) в ампуле в течение 10 ч при 120 °С. Осадок отфильтровывали, кристаллизовали из безводного ацетонитрила и высушивали под вакуумом. Выход продукта **I** – 81%. Т пл. 52–55 °С. Структура соединения подтверждена данными спектроскопии ЯМР¹H и элементного анализа. 0,84 т (6H, 2щ-CH₃, J 6,6 Гц), 1,13–1,34 м (65H, средняя часть цепи и 3CH₃, цикл в спейсере), 1,52–1,78 м (4H, 2б-CH₂), 2,89 т (1H, J 9,2 Гц), 3,09 с (12H, 4CH₃-N), 3,21–3,39 м (10H, 2CH₂-N, 2CH-OH и 2CH₂-O), 4,85–4,08 м (4H). Найдено, %: С 61,78; Н 10,32; Br 15,88; N 2,73. C₅₂H₁₀₄Br₂N₂O₆. Вычислено, %: С 61,64; Н 10,35; Br 15,77; N 2,76.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при 25 °С с использованием боратного буфера. Для измерения pH использовали pH-метр «Metrohm 744» (Швейцария). Контроль за ходом реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °С, 400–410 нм; спектрофотометр Genesys 10 S UV-VIS, Thermo Electron Corp). Метод расчета наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл.}} \cdot \text{с}^{-1}$), детальное описание методики проведения кинетического эксперимента, а также метод спектрофотометрического определения величин pK_a приведены в работах [10–14].

Результаты и их обсуждение. Ранее было показано [9]: мицеллы ПАВ **IV** слабо связывают противоионы, что позволяет молекулам воды эффективно проникать в глубь мицеллы и таким образом способствовать протеканию реакции солубилизованных мицеллой гидрофобных субстратов с малыми гидрофильными ионами (гидроксид-ион, неорганические α -нуклеофилы), хорошо растворимыми в воде. Несомненным достоинством детергента **IV** является его химическая разлагаемость (щелочной гидролиз в течение нескольких дней), то есть данное ПАВ, вероятно, можно отнести к биоразлагаемым соединениям. Такие физико-химические свойства ПАВ **IV** еще раз свидетельствуют о перспективности изучения влияния мицеллообразования на реакционную способность различных нуклеофильных реагентов в процессах разложения субстратов, в том числе, и экотоксикантов.

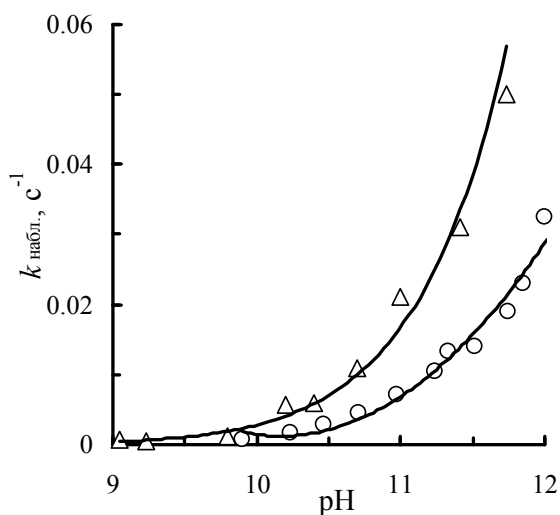
На рис. 4 и 5 представлены зависимости $k_{\text{набл.}} - \text{pH}$ при $c_0 = \text{const}$ и $k_{\text{набл.}} - c_0$ при постоянном pH для расщепления субстратов **I–III** в присутствии мицелл димерного ПАВ **IV**. Наблюдаемые константы скорости в присутствии мицелл **IV** возрастают как с увеличением pH среды, так и концентрации детергента. В условиях эксперимента щелочной гидролиз протекает по двум параллельным маршрутам в мицеллярной (м.) и водной (в.) фазах с константами скорости второго порядка k_2^i и k_{HO}^{a} , л/(моль·с), характеризующими нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона в воде и мицеллах ПАВ, соответственно (см. схему 1).



При этом распределение субстрата и реагента между водной и мицеллярной псевдофазой, описываются соответствующими коэффициентами распределения (уравнение 2):

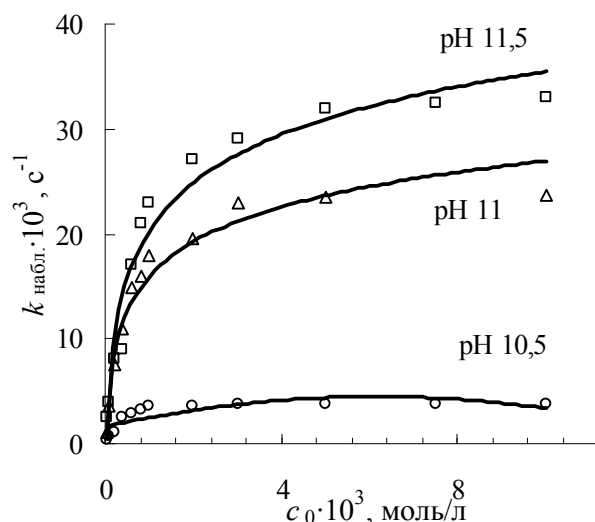
$$P_S = [S]_M / [S]_B \quad (2)$$

$$P_{HO^-} = [HO^-]_M / [HO^-]_B.$$



I (O), III (Δ); $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25 °С.

Рис. 4. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{набл.}, c^{-1}$) от кислотности среды для щелочного гидролиза субстратов I и III в ОНС на основе димерного ПАВ IV



Боратный буфер, 25 °С.

Рис. 5. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{набл.}, c^{-1}$) от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза эфира III в ОНС на основе ПАВ IV при различных значениях pH

Для обработки результатов кинетических измерений была использована псевдофазная распределительная модель (ПРМ). С учетом схемы (1) и уравнения (2) наблюдаемая скорость реакции ($k_{набл.}, c^{-1}$) в рамках ПРМ подчиняется следующему выражению:

$$k_{набл.} = \frac{(k_2^i / V_i) K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^{\hat{a}}}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0 = \frac{k_i \cdot K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^{\hat{a}}}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0, \quad (3)$$

где $c = c_0 - \text{ККМ}$, моль/л (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования); c_0 – аналитическая концентрация ПАВ; V_M , л/моль – парциальный мольный объем ПАВ; $K_S \approx P_S \cdot V_M$ и $K_{HO^-} \approx P_{HO^-} \cdot V_M$, л/моль – константы связывания субстрата и нуклеофила; $k_2^{\hat{a}}$ и k_2^i , л/(моль·с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность HO^- -иона в воде и мицеллярной псевдофазе; $k_m = (k_2^i / V_M)$, c^{-1} – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе.

Во всем изученном интервале концентраций полученные кинетические данные хорошо описываются уравнением (3).

Величина парциального мольного объема в случае ПАВ IV полагалась равной 0,5 моль/л, как предложено ранее [15]. Для ЦТАБ использовано общепринятое значение $V_M = 0,37$ моль/л. Константа связывания гидроксид-иона K_{HO^-} принималась постоянной и равной 30 моль/л [16]. Столь низкое значение (K_{HO^-}) обусловлено, прежде всего, тем

обстоятельством, что концентрирование гидрофильного гидроксид-иона определяется, в первую очередь, кулоновскими взаимодействиями, в то время как солубилизация электронейтральных субстратов типа **I–III** – гидрофобными свойствами.

В таблице приведены физико-химические характеристики и мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза эфиров **I–III** в ОНС на основе ПАВ **IV**.

Таблица

Мицеллярные каталитические эффекты ОНС на основе ПАВ **IV** в реакциях щелочного гидролиза эфиров **I–III**

Субстрат	pH	$k_2^{M,1}$, л/(моль·с)	K_S^1 , л/моль	$k_2^{\hat{a},2}$, л/(моль·с)	$k_2^i/k_2^{\hat{a}}$	$k_{i\hat{a}\hat{e}}^i/k_{i\hat{a}\hat{e}}^{\hat{a}}$ ³
I	10,7	0,13	100 ± 10	0,15	1,2	64
II	11,0	0,13	100 ± 30	0,01	13	870
	10,5	0,006	2200 ± 150		0,6	
III	11,0	0,013	1950 ± 150	0,01	1,3	3000
	11,5	0,017	1400 ± 80		1,7	

Примечания:

1. Рассчитаны по уравнению 3.

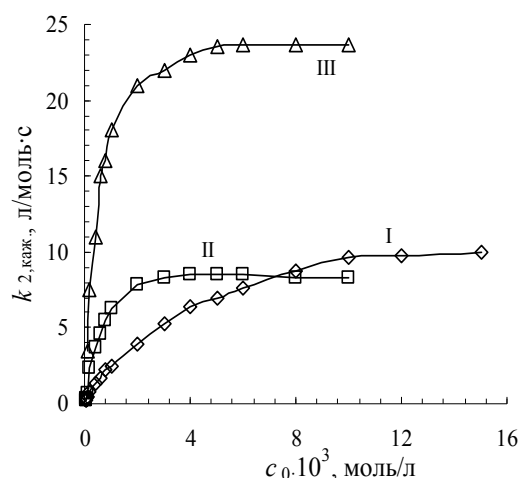
2. Приведены в работе [17].

3. Наблюдаемые константы скорости $k_{i\hat{a}\hat{e}}^i$ определены при $c_0 = 0,01$ моль/л.

Рассчитанные в рамках выбранной модели константы связывания субстратов составляют 100–150 л/моль (эфиры **I, II**) и ~ 1500–2000 (эфир **III**), что меньше, чем в случае ЦТАБ в тех же экспериментальных условиях (~ 300, 250 и 3000, для эфиров **I, II** и **III** соответственно [9, 18]). Такой характер изменения K_S может быть связан с рядом причин. Во-первых, как обсуждалось выше, мицеллы **IV** характеризуются насыщенной водой «рыхлой» мицеллярной поверхностью, что может снижать солубилизирующую способность мицелл данного ПАВ по отношению к гидрофобным субстратам. С другой стороны, такая структура мицелл может способствовать лучшему сближению малых гидрофильных ионов с солубилизатором, что находит свое отражение в больших величинах наблюдаемых эффектов. Во-вторых, соединение **IV** хорошо растворимо в воде, вплоть до величин, на 2 порядка превышающих ККМ. Как известно [2, 5], большинство катионных димерных ПАВ образуют агрегаты более высокого порядка при достаточно низких концентрациях. Нельзя исключить того, что рост концентрации ПАВ **IV** сопровождается морфологической перестройкой агрегатов, и в таком случае величины констант связывания (как и значения V_M) следует принимать с определенной долей осторожности. Эффективность солубилизации субстратов, характеризуемая константами связывания K_S , л/моль уменьшается в ряду $K_S(\text{III}) \gg K_S(\text{I}) \approx K_S(\text{II})$. Такой порядок изменения значений K_S традиционен и для ОНС не только на основе димерных, но и мономерных ПАВ, исследованных в работах [10–14, 17]. При анализе кинетических данных константа связывания гидроксид-иона (K_{HO^-}) принималась постоянной (30–50 л/моль) [9, 10].

Нуклеофильность гидроксид-иона охарактеризована константами скорости второго порядка $k_2^i = k_M \cdot V_M$. Порядок изменения реакционной способности в мицеллярной псевдофазе несколько отличается от такового в воде: $k_2^i(\text{I}) \approx k_2^i(\text{II}) \approx 10 k_2^i(\text{III})$ и $k_2^{\hat{a}}(\text{I}) \approx 10 k_2^{\hat{a}}(\text{II или III})$ (см. табл.). Обычно, например, в мицеллах функционализированных ПАВ для фосфоната **I** наблюдаются максимальные значения k_2^i в отличие от щелочного гидролиза эфиров **I–III** в присутствии детергента **IV**. При

этом остается не ясным, почему нуклеофильность HO^- -иона по отношению к фосфонату **I** и фосфату **II** в мицеллярной псевдофазе k_2^i близки. Вряд ли наблюдаемый эффект связан с кардинальными изменениями структуры переходного состояния. Мицеллярные эффекты ПАВ **IV** в принципе согласуются с характером изменения констант связывания субстратов **I–III** и нуклеофильностью гидроксид-аниона в процессах щелочного гидролиза. Таковые достигают максимума для эфира **III** и уменьшаются при переходе к фосфонату **I** и фосфату **II** (см. рис. 6). Следует подчеркнуть, что рост наблюдаемых скоростей реакций щелочного гидролиза эфиров **I–III** при переносе процесса в мицеллы ПАВ **IV** обеспечивается преимущественно за счет эффектов концентрирования реагентов. Исключение составляет взаимодействие гидроксид-иона с эфиром **II**. Действительно, если сравнить значения k_2^i/k_2^a и $k_{\text{iaae}}^i/k_{\text{iaae}}^a$,



Боратный буфер, pH = 11; 25 °С.
Рис. 6. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{2, \text{каж.}}$, л/(моль·с)) от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для щелочного гидролиза эфиров **I–III**

можно прийти к выводу, что в этом случае концентрирование реагентов – не единственный фактор, ответственный за увеличение скорости (см. табл.). Неординарный характер изменения мицеллярных эффектов для щелочного гидролиза субстратов **I–III** требует учета дополнительных факторов, влияющих на величину $k_{\text{iaae}}^i/k_{\text{iaae}}^a$, и прежде всего различия в локализации субстратов в мицеллярной псевдофазе.

Выводы. Установлено, что щелочной гидролиз 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (**I**), диэтилфосфорной (**II**) и толуолсульфоновой (**III**) кислот протекает в присутствии димерного ПАВ (**IV**) по двум параллельным маршрутам – в воде (в.) и мицеллярной псевдофазе (м.).

Показано, что эффективность солюбилизации субстратов возрастает в ряду: K_S (**I**) \approx K_S (**II**) \leq K_S (**III**) и напрямую зависит от гидрофобных свойств эфира. Нуклеофильность гидроксид-иона изменяется в следующем порядке: k_2^i (**I**) \approx k_2^i (**II**) $>$ k_2^i (**III**).

Продемонстрировано, что мицеллярные эффекты уменьшаются при переходе от тозилата (**III**) к фосфату (фосфонату) и в случае щелочного гидролиза эфира (**III**) достигают $\sim 10^3$ раз. Основным фактором, ответственным за увеличение наблюдаемых скоростей реакции выступают эффекты концентрирования реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Self-assembled nanoreactors [Text] / D. Vriezema, M. Aragone's, J. Elemans, at al. // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105, № 4. – P. 1445–1490.
2. Menger, F.M. Gemini surfactants [Text] / F.M. Menger, J.S Keiper // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2000. – Vol. 112 – 1906–1920.
3. Кустов, Л.М. «Green Chemistry» – новое мышление [Текст] / Л.М. Кустов, И.П. Белецкая // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 3–12.
4. Counteranion effect on micellization of cationic gemini surfactants 14-2-14: Hofmeister and other counterions [Text] / S. Manet, Y. Karpichev, D. Bassani, at al. // Langmuir. – 2010. – Vol. 26, № 13. – P. 10645–10656.

5. Zana, R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: A review, Adv. [Text] / R. Zana, // Colloid Interface Sci. – 2002. – Vol. 97. – P. 205–253.
6. Bunton, C.A. Micellar rate effects: assumptions and approximations [Text] / C.A. Bunton // Arkivoc. – 2011. – P. 490–504.
7. Solubilization and catalytic behavior of micellar system based on gemini surfactant with hydroxyalkylated head group [Text] / A.B. Mirgorodskaya, E.I. Yatzkevich, S.S. Lukashenko, at al. // J. Mol. Liq. – 2012. – Vol. 169. – P. 106–109.
8. Substrate specific nanoreactors based on pyrimidine-containing amphiphiles of various structures for cleavage of phosphonates [Text] / D.R. Gabdrakhamanov, D.A. Samarkina, V.E. Semenov, at al. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2016. – Vol. 191 (11–12). – P. 1673–1675.
9. Мицеллярная система на основе расщепляемого дикатионного димерного ПАВ для разложения фосфорорганических соединений [Текст] / Т.М. Зубарева, А.В. Аникеев, Е.А. Карпичев, и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 363–369.
10. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. III. Реакционная способность сомицеллярных систем на основе функционализированных тетраалкиламмониевых и имидазолиевых ПАВ [Текст] / Ю.С. Симаненко, Е.А. Карпичев, Т.М. Прокопьева, и др. // Журн. орган. химии. – 2004. – Т. 40, вып. 2. – С. 234–246.
11. Реакционная способность мицеллярных систем на основе супернуклеофильных функциональных ПАВ в процессах переноса ацильной группы [Текст] / И.В. Капитанов, И.А. Белоусова, А.Е. Шумейко, и др. // Журн. орган. химии. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 655–666.
12. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. I. Реакционная способность гидроксиминного производного имидазолиевого димерного ПАВ [Текст] / И.В. Капитанов, И.А. Белоусова, А.Е. Шумейко, и др. // Журн. орган. химии. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 1308–1116.
13. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. II. Влияние длины гидрофобных алкильных заместителей на мицеллярные эффекты функционализированных мономерных и димерных имидазолиевых ПАВ [Текст] / И.В. Капитанов, И.А. Белоусова, А.Е. Шумейко, и др. // Журн. орган. химии. – 2014. – Т. 50, вып. 5 – С. 706–715.
14. Функциональные детергенты, содержащие имидазолиевое ядро и типичные фрагменты α -нуклеофилов – основа высокоэффективных мицеллярных систем для расщепления эфиров кислот фосфора [Текст] / Т. М. Прокопьева, И. В. Капитанов, И. А. Белоусова, и др. // Журн. орган. химии. – 2015. – Т. 51, вып. 8. – С. 1105–1112.
15. Micelles of an Oxime-Functionalized Imidazolium Surfactant. Reactivities at Phosphoryl and Sulfonyl Groups [Text] / Clifford A. Bunton, Yurii Simanenko, Eugen A. Karpichev // Langmuir/ – 2001. – Vol. 17. – P. 581–582 // Arkivoc. – 2011. – P. 490–504.
16. Bunton, C.A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism [Text] / C.A. Bunton // Adv. Coll. Int. Sci. – 2006. – Vol. 123. – P. 333–343.
17. Неорганические анионные кислородсодержащие α -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду α -нуклеофилов [Текст] / Ю.С. Симаненко, А.Ф. Попов, Т.М. Прокопьева, и др. // Журн. орган. химии. – 2002. – Т. 38, вып. 9. – С. 1341–1353.
18. Катализ щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната мицеллами катионных димерных ПАВ [Текст] / Т.М. Зубарева, А.В. Аникеев, Е.А. Карпичев, и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 105–110.

Поступила в редакцию 05.03.2018 г.

**MICELLAR EFFECTS OF DIMERIC CATIONIC SURFACE ACTIVE COMPOUNDS
IN ALKALINE HYDROLYSIS OF 4-NITROPHENYL ESTERS OF DIETHYL
PHOSPHONIC, DIETHYL PHOSPHORIC AND TOLUENESULFONIC ACIDS**

T.M. Zubareva, T.C. Gaidash, N.G. Razumova, B.V. Panchenko, T.M. Prokop'eva, V.A. Mikhailov

Alkaline hydrolysis of acyl substrates (4-nitrophenyl esters of diethylphosphonic, diethyl phosphoric and toluenesulfonic acids) in the presence of dimeric cationic surface-active compound (surfactant) was studied. Nonconventional behavior of micellar effects in ester decomposition (k_{obs} , s^{-1} : sulfonate > phosphonate \approx

≈ phosphate) was examined in terms of «substrate/surfactant structure – micellar catalysis» relationship. An increase in the rate of alkaline hydrolysis in micelles is controlled both by OH⁻ -ion nucleophilicity and efficiency of substrate solubilization.

Keywords: dimeric cationic surface active compounds; acyl substrates; micellar effects; reagent concentrating.

Зубарева Татьяна Михайловна

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
научный сотрудник;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Zubareva Tatyana Mikhailovna

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Research fellow;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Гайдаш Татьяна Степановна

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
ведущий инженер;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Gaidash Tatyana Stepanovna

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Advanced engineer;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Разумова Нина Григорьевна

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
младший научный сотрудник;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Razumova Nina Grigoryevna

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Junior research fellow;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Панченко Борис Васильевич

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
научный сотрудник;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Panchenko Boris Vasilyevich

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Research fellow;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

кандидат химических наук;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
старший научный сотрудник;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Prokop'eva Tatyana Mefodieвна

Candidate of Chemical Sciences,
State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Senior research fellow;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Михайлов Василий Александрович

кандидат химических наук;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Mikhailov Vasili Aleksandrovich

Candidate of Chemical Sciences;
State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

УДК 546.78+543.216:536

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНТА- И ДЕКАВОЛЬФРАМОИТТЕРБИАТ-АНИОНОВ

© 2018. В.В. Игнатьева, А.В. Игнатов, В.В. Моренко

По ранее полученным данным математического моделирования рассчитаны логарифмы термодинамических констант ионных равновесий в растворах гетерополивольфрамоиттербиат-анионов ($C_{YbW_{10}O_{36}} = 1 \times 10^{-3} M$). Вычислены значения свободной энергии Гиббса для данных процессов (ΔG°), а также реакций образования $H_n Yb W_{10} O_{36}^{(9-n)-}$ и $H_m Yb W_5 O_{18}^{(3-m)-}$ из мономерных ионов и величины $\Delta G^\circ_{обр}$ гетерополианионов. Термодинамическая вероятность протекания последовательно-параллельных реакций в исследуемых растворах подтверждена расчетом величин энергии Гиббса.

Ключевые слова: гетерополивольфрамоиттербиат-анионы; термодинамические константы равновесия; свободная энергия Гиббса, схемы ионных переходов.

Введение. Полиоксометаллаты представляют собой большой класс полиядерных металл-кислородных кластерных соединений, образованных переходными d-элементами в больших степенях окисления, такими как молибден(+6), вольфрам(+6), ванадий(+5). Несмотря на большое разнообразие данных соединений и областей практического применения, механизм их образования на сегодняшний день не совсем понятен.

К основным гетерополивольфраматам, в структуре которых лантанидные элементы образуют координационные связи с лакунарными изо- и гетерометаллатными лигандами могут быть отнесены соединения, производные структурного типа Keggin $[Ln(XW_{11}O_{39})_2]^{n-}$, Wells-Dawson $[Ln(X_2W_{17}O_{61})_2]^{m-}$ и Lindqvist $[LnW_{10}O_{36}]^{k-}$ [1]. Структура последних впервые была описана Peacock-Weakly [2]: в центре находится гетероатом, координированный двумя вольфрам-кислородными каркасами (соединенные ребрами октаэдры WO_6), являющимися производным от плотноупакованного гексавольфрама аниона $W_6O_{19}^{2-}$ (структурный тип Lindqvist). Фрагменты $W_5O_{18}^{6-}$ повернуты друг относительно друга под углом $46,6^\circ$ (рис. 1). В качестве гетероатомов могут выступать трех- или четырехзарядные катионы лантанидных элементов.

Синтезируемые для дальнейших структурных исследований декавольфрамолантанидаты $[LnW_{10}O_{36}]^{k-}$ получали из водных растворов по одинаковой методике [1]. Тем не менее, в составе выделяемых гетерополисолей присутствовали анионы с различным количеством протонов: $Na_8H[GdW_{10}O_{36}] \cdot 30H_2O$ [3] и $K_3Na_4H_2[GdW_{10}O_{36}] \cdot 21H_2O$ [4]; $K_3Na_4H_2[SmW_{10}O_{36}] \cdot 22H_2O$ [5] и $Na_6H_3[SmW_{10}O_{36}] \cdot 28H_2O$ [6].

Безусловно, разработка методик синтеза гетерополисоединений сопряжена с рядом сложностей, обусловленных протеканием в растворах ионных равновесий, зависящих от ряда факторов. Расчет термодинамических характеристик, таких как константы образования и свободная энергия Гиббса, позволит оптимизировать условия синтеза солей с анионами строго заданного состава без проведения предварительного трудоемкого эксперимента.

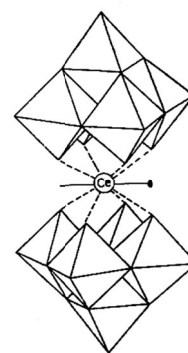


Рис. 1. Структура гетерополианиона $CeW_{10}O_{36}^{8-}$ [2]

Целью данной работы являлся расчет логарифмов термодинамических констант процессов образования гетерополивольфрамоиттербиатов (ГПВИ) на основании полученных ранее данных рН-потенциометрического титрования [7] и дальнейшее определение величин стандартной энергии Гиббса образования пента- и декавольфрамоиттербиат-анионов.

Методика эксперимента. Для расчета термодинамических характеристик образования ГПВИ использовали результаты компьютерного моделирования ионных равновесий гетерополивольфрамоиттербиат-анионов в растворах с общей концентрацией $C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}} = 1 \times 10^{-3} \text{ М}$ (фоновый электролит NaNO_3 , $I=0,1 \div 1,2$) на основании полученных данных рН-потенциометрического титрования [7].

В качестве термодинамической модели процессов, протекающих в водных растворах, использовали разработанную Pitzer [8] модель, позволяющую учитывать характерные ионные взаимодействия в исследуемой системе. Данный метод рекомендован IUPAC для расчета термодинамических характеристик по данным рН-потенциометрии и позволяет учесть влияние природы фонового электролита, а рассчитанные величины хорошо сопоставимы с экспериментальными данными [9]. К преимуществам данного метода относится возможность описания свойств многокомпонентных систем небольшим числом параметров и в широком диапазоне концентраций. Воздействие ионов солевого фона описывается при помощи стехиометрических коэффициентов активности, которые определяют константы в выражении закона действия масс для исследуемых реакций [10].

Для реакции общего вида:

$$0 = \sum_{i=1}^s n_i A_i \quad i=1, 2, 3, \dots, s,$$

где s – число реагентов, v_i – стехиометрические коэффициенты, A_i – реагенты. Уравнение Дебая-Хюккеля было расширено введением в расчет коэффициентов активности и параметров, учитывающих взаимные влияния ионов:

$$\begin{aligned} \lg K_C &= \lg K_T - \sum_{i=1}^s v_i \lg \gamma_i, \\ \lg \gamma_i &\approx \frac{1}{\ln 10} \left(z_i^2 \cdot f^\gamma + 2 \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right), \\ f^\gamma &= -A^\phi \left(\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln [1+b\sqrt{I}] \right). \end{aligned}$$

В приведенных уравнениях A^ϕ – коэффициент Дебая-Хюккеля для осмотической функции ($A^\phi = 0,3921$ при $T = 298 \text{ К}$); b – параметр модели Питцера; I – ионная сила раствора; m_j , m_k – моляльности ионов солевого фона (индекс j относится к катионам; k – к анионам); NK , NA – числа катионов и анионов фона соответственно, N – суммарное количество ионов; z_l – заряд l -ионов. Величины λ_{il} и λ'_{jk} определяются выражениями:

$$\begin{aligned} \lambda_{il} &= \beta_{il}^{(0)} - \frac{2\beta_{il}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left\{ (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\}, \\ \lambda'_{jk} &= \frac{2\beta_{jk}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left\{ (1 + \alpha\sqrt{I} - \frac{\alpha^2 I}{2}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) - 1 \right\}, \end{aligned}$$

где параметры $\beta_{il}^{(0)}; \beta_{il}^{(1)}$ – характеристики, учитывающие взаимодействия ионов различных сортов между собой, значения данных величин приведены в работе [11].

С учетом всех описанных параметров уравнение для расчета $\lg K$ имеет вид:

$$\lg K^m + \frac{\Delta z^2}{\ln 10} \left\{ f^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{MK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\} = \lg K^T + \frac{2}{\ln 10} B_1 I + \frac{4}{\alpha^2 \cdot \ln 10} B_2 \left\{ (1 + \alpha \sqrt{I}) \exp(-\alpha \sqrt{I}) - 1 \right\},$$

где B_1 и B_2 подгоночные параметры, являющиеся мерой электростатического и короткодействующего взаимодействия, соответственно:

$$B_1 = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_l \nu_i \beta_{il}^{(0)}}{I}, \quad B_2 = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_l \nu_i \beta_{il}^{(1)}}{I}.$$

Логарифм термодинамической константы равновесия и параметры B_1 и B_2 определяли линейным методом наименьших квадратов по экспериментальным $\lg K^m$ для разных ионных сил. Качество аппроксимации оценивали остаточной дисперсией:

$$S^2 = \frac{1}{P-3} \sum_{p=1}^P \left\{ (\lg K_p^m)^{эксн} - (\lg K_p^m)^{расч} \right\}^2,$$

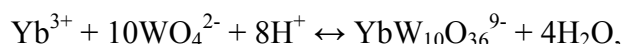
где p – количество измерений.

Анализ результатов. В ходе моделирования процессов, протекающих в растворах ГПВИ, было определено, что в кислой области ($Z_{H^+} < 5,68$) происходит образование анионов $H_n YbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 1 \div 4$), а в щелочной ($Z_{OH^-} < 3,97$) – $H_m YbW_5O_{18}^{(3-m)-}$ ($m = 0; 2$) [7]. Используя полученные ранее величины концентрационных констант для данных процессов, по методу предложенному Pitzer рассчитали величины логарифмов термодинамических констант и остаточных дисперсий (табл. 1).

Таблица 1
Значения логарифмов термодинамических констант ($\lg K_T$) процессов, протекающих в системе $YbW_{10}O_{36}^{9-}$ при $C_{YbW_{10}O_{36}^{9-}} = 1 \times 10^{-3}$ М (фоновый электролит $NaNO_3$), и величины остаточных дисперсий (S^2)

№	Процесс	$\lg K_T \pm \delta$ (S^2)
1	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + H^+ \leftrightarrow H YbW_{10}O_{36}^{8-}$	$7,81 \pm 0,23$ ($5,8 \cdot 10^{-3}$)
2	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 2H^+ \leftrightarrow H_2 YbW_{10}O_{36}^{7-}$	$14,51 \pm 0,34$ ($1,2 \cdot 10^{-2}$)
3	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 3H^+ \leftrightarrow H_3 YbW_{10}O_{36}^{6-}$	$21,02 \pm 0,47$ ($1,2 \cdot 10^{-1}$)
4	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 4H^+ \leftrightarrow H_4 YbW_{10}O_{36}^{5-}$	$24,98 \pm 1,32$ ($2,1 \cdot 10^{-1}$)
5	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 2OH^- \leftrightarrow H_2 YbW_5O_{18}^{2-} + 5WO_4^{2-}$	$-7,56 \pm 0,04$ ($7,1 \cdot 10^{-3}$)
6	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 4OH^- \leftrightarrow YbW_5O_{18}^{3-} + 5WO_4^{2-} + 2H_2O$	$-21,04 \pm 0,10$ ($1,7 \cdot 10^{-2}$)
7	$YbW_{10}O_{36}^{9-} + 8OH^- \leftrightarrow Yb^{3+} + 10WO_4^{2-} + 4H_2O$	$-56,53 \pm 0,41$ ($2,1 \cdot 10^{-1}$)

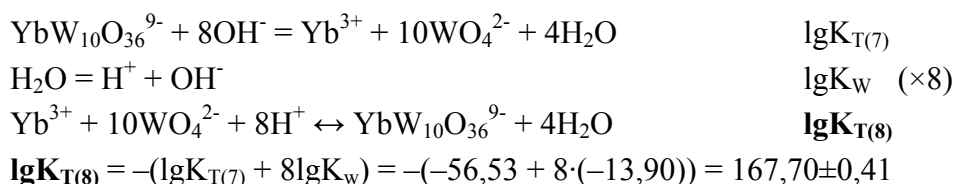
Интерес представлял расчет константы процесса образования $YbW_{10}O_{36}^{9-}$ из мономерных ионов WO_4^{2-} и Yb^{3+} , протекающий по схеме:



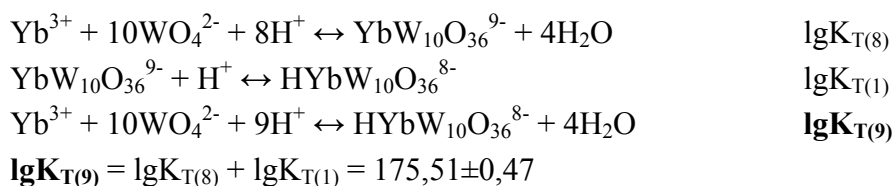
для которого константа равновесия имеет вид:

$$K_{T(8)} = \frac{[YbW_{10}O_{36}^{9-}]}{[Yb^{3+}][WO_4^{2-}]^{10}[H^+]^8}$$

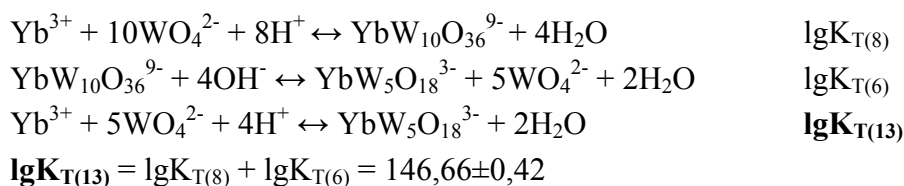
Используя аддитивность термодинамических функций и соответствующих им химических уравнений, величина $\lg K_{T8}$ была рассчитана из значений $\lg K_{T7}$ и величины ионного произведения воды (при $t = 25^\circ\text{C}$, $K_w = 1,27 \cdot 10^{-14}$):



Расчет величин логарифмов термодинамических констант образования в различной степени протонированных ГПВИ осуществляется комбинацией уравнений реакций и соответствующих величин $\lg K_T$ (табл. 1).



Расчет логарифмов констант образования пентавольфрамоиттербиатов из мономерных ионов WO_4^{2-} и Yb^{3+} также осуществляется путем сложения соответствующих термодинамических констант:



Полученные величины процессов образования ГПВИ обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Значения логарифмов термодинамических констант ($\lg K_T$), стандартной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_{p\text{-цин}}$, кДж) реакций образования ГПВИ и величины погрешностей (δ)

№	Процесс	$\lg K_T \pm \delta (S^2)$	$\Delta G^\circ_{p\text{-цин}} \pm \delta$
8	$\text{Yb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$167,70 \pm 0,41$	$-957,18 \pm 2,34$
9	$\text{Yb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HYbW}_{10}\text{O}_{36}^{8-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$175,51 \pm 0,47$	$-1001,76 \pm 2,68$
10	$\text{Yb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$182,21 \pm 0,53$	$-1040,00 \pm 3,04$
11	$\text{Yb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$188,72 \pm 0,62$	$-1077,16 \pm 3,56$
12	$\text{Yb}^{3+} + 10\text{WO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$192,68 \pm 1,38$	$-1099,76 \pm 7,89$
13	$\text{Yb}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{YbW}_5\text{O}_{18}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$146,66 \pm 0,42$	$-837,09 \pm 2,41$
14	$\text{Yb}^{3+} + 5\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{YbW}_5\text{O}_{18}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$160,14 \pm 0,41$	$-914,03 \pm 2,35$

Как видно из полученных данных, по мере уменьшения заряда гетерополианиона величины логарифмов констант образования $\text{H}_n\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ ($n = 1 \div 4$) возрастают, однако характер подобных изменений неоднороден. Построенная зависимость $\lg K_T$ от величины заряда комплексного иона (рис. 2) позволила определить регрессионную функцию $\lg K_T = az^2 + bz + c$ и коэффициент смешанной корреляции (R^2), показывающий соответствие между корреляционной кривой и экспериментальными данными. Полученная полиномиальная зависимость делает возможным спрогнозировать величины логарифмов констант реакций образования ГПВИ с другими зарядами.

Использование уравнения изотермы химической реакции: $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_T$ и значений логарифмов констант реакций образования ГПВИ, позволили рассчитать значения энергии Гиббса для данных процессов (табл. 2):

$$\Delta G^\circ = -8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot 2,303 \cdot \lg K_T = -5,707 \cdot \lg K_T$$

Тем не менее, интерес представляли величины изобарно-изотермического потенциала образования отдельных гетерополианионов состава $H_n Yb W_{10} O_{36}^{(9-n)-}$ ($n=0 \div 4$) и $H_m Yb W_5 O_{18}^{(3-m)-}$ ($m=0; 2$). Для расчета использовали следствие из закона Гесса:

$$\Delta G_{p-цви}^\circ = \sum \Delta G_{прод}^\circ - \sum \Delta G_{реagen.}^\circ$$

которое для каждой отдельной реакции имеет строго заданный вид, определяющийся природой и количеством частиц, принимающих участие в реакции.

Для реакции образования декавольфрамоиттербиата из мономерных ионов, протекающей по уравнению 8 (табл. 2), выражение для расчета стандартной энергии Гиббса имеет вид:

$$\Delta G_{p-цви}^\circ = \left(\Delta G_{YbW_{10}O_{36}}^\circ + 4\Delta G_{H_2O}^\circ \right) - \left(\Delta G_{Yb^{3+}}^\circ + 10\Delta G_{WO_4^{2-}}^\circ + \Delta G_{H^+}^\circ \right) = -957,18 \pm 2,34 \text{ кДж.}$$

Величина стандартной энергии Гиббса образования $YbW_{10}O_{36}^{9-}$, учитывая, что $\Delta G_{H^+}^\circ = 0$ кДж/моль, соответственно имеет вид:

$$\Delta G_{YbW_{10}O_{36}}^\circ = \Delta G_{p-цви}^\circ + \Delta G_{Yb^{3+}}^\circ + 10\Delta G_{WO_4^{2-}}^\circ - 4\Delta G_{H_2O}^\circ = -9992,71 \pm 4,03 \text{ кДж/моль.}$$

При расчете использовались стандартные значения изобарно-изотермических потенциалов: $\Delta G_{Yb^{3+}}^\circ = -664,43$ кДж/моль; $\Delta G_{WO_4^{2-}}^\circ = -931,36$ кДж/моль;

$$\Delta G_{H_2O}^\circ = -237,25 \text{ кДж/моль [12].}$$

Образование протонированных декавольфрамоиттербиат-ионов описывается общей схемой:



согласно которой значения стандартной энергии Гиббса реакции и образования ГПВИ соответственно рассчитываются по уравнениям:

$$\Delta G_{p-цви}^\circ = \left(\Delta G_{H_n Yb W_{10} O_{36}^{(9-n)-}}^\circ + 4\Delta G_{H_2O}^\circ \right) - \left(\Delta G_{Yb^{3+}}^\circ + 10\Delta G_{WO_4^{2-}}^\circ + (8+n)\Delta G_{H^+}^\circ \right)$$

$$\Delta G_{H_n Yb W_{10} O_{36}^{(9-n)-}}^\circ = \Delta G_{p-цви}^\circ + \Delta G_{Yb^{3+}}^\circ + 10\Delta G_{WO_4^{2-}}^\circ - 4\Delta G_{H_2O}^\circ$$

Аналогичным образом рассчитываются значения $\Delta G_{p-цви}^\circ$ и $\Delta G_{обр.}^\circ$ пентавольфрамоиттербиат-ионов:

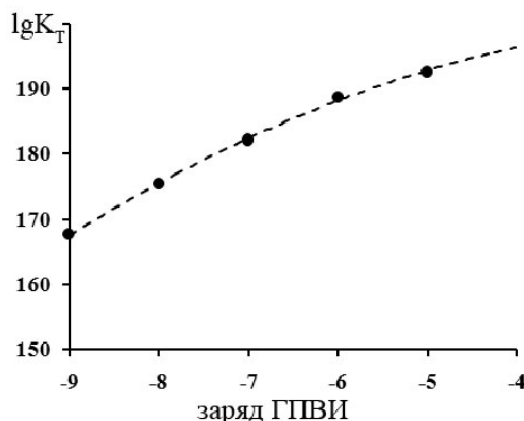
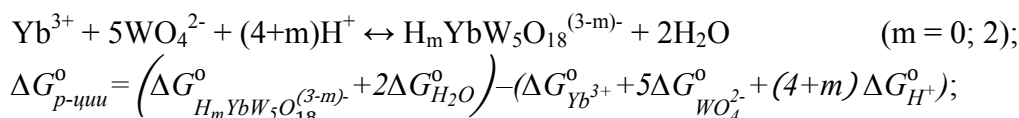


Рис. 2. Зависимость $\lg K_T$ от величины заряда аниона $H_n Yb W_{10} O_{36}^{(9-n)-}$ ($n=0 \div 4$): $\lg K_T = -0,56z^2 - 1,58z + 199,02$ ($R^2 = 0,99$)

$$\Delta G_{H_m Yb W_5 O_{18}^{(3-m)}}^{\circ} = \Delta G_{p-цви}^{\circ} + \Delta G_{Yb^{3+}}^{\circ} + 5\Delta G_{WO_4^{2-}}^{\circ} - 2\Delta G_{H_2O}^{\circ}$$

Полученные величины стандартной энергии Гиббса образования гетерополивольфрамоиттербиатов приведены в табл. 3.

Таблица 3

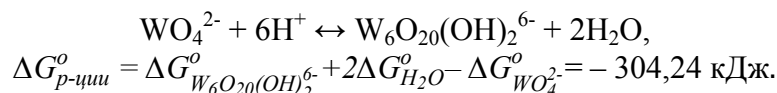
Значения стандартной энергии Гиббса ($\Delta G_{обр.}^{\circ}$, кДж/моль) образования ГПВИ и величины погрешностей (δ)

№	Анион	$\Delta G_{обр.}^{\circ}$, кДж/моль	№	Анион	$\Delta G_{обр.}^{\circ}$, кДж/моль
1	$YbW_{10}O_{36}^{9-}$	-9992,71±4,03	5	$H_4YbW_{10}O_{36}^{5-}$	-10135,29±8,54
2	$H_2YbW_{10}O_{36}^{8-}$	-10037,29±4,24	6	$YbW_5O_{18}^{3-}$	-5690,32±4,07
3	$H_2YbW_{10}O_{36}^{7-}$	-10075,53±4,47	7	$H_2YbW_5O_{18}^{-}$	-5767,26±4,03
4	$H_3YbW_{10}O_{36}^{6-}$	-10112,69±4,84			

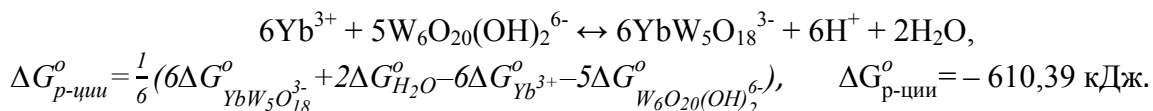
С целью подтверждения термодинамической возможности переходов ионных форм в растворах ГПВИ по предложенной ранее последовательно-параллельной схеме были рассчитаны значения свободной энергии Гиббса для соответствующих реакций. При расчете учитывался только термодинамический аспект, то есть превращения ионов при изменении кислотности, и не учитывался кинетический аспект – изменение состояния ионов во времени.

При составлении схемы равновесных переходов и проведении вычислений принимались во внимание следующие особенности поведения полиоксометаллатных-анионов в растворах:

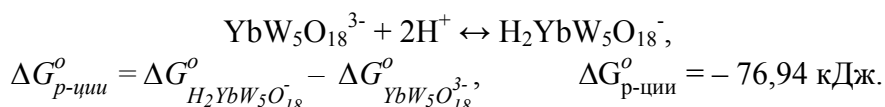
1. Гетерополивольфраматы структурного типа Реасокк-Weakly образуются из изополивольфрамов с октаэдрическим вольфрам-кислородным окружением, а не их тетраэдрического WO_4^{2-} , поэтому при небольших значениях кислотности вероятным представляется образование промежуточного аниона $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ из исходного ортовольфрамат-аниона [13] на начальной стадии:



2. Добавление катионов иттербия (+3) к раствору гексавольфрамат-аниона приводит к образованию пентавольфрамоиттербиат-аниона, таким образом, анион $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ в растворе не накапливается и на диаграммах распределения не фиксируется:



3. Дипротонированная форма образуется по последовательно-параллельной схеме из апротонного иона:



4. Образование декавольфрамоиттербиатов в растворе происходит из пентагетероанионов и промежуточного гексавольфрамат-иона и сопровождается связыванием оставшихся в незначительном количестве катионов Yb^{3+} :



$$\Delta G_{p-цви}^{\circ} = \frac{1}{4}(4\Delta G_{YbW_{10}O_{36}}^{\circ} + 2\Delta G_{H_2O}^{\circ} - 2\Delta G_{YbO_3}^{\circ} - 5\Delta G_{W_6O_{20}(OH)_2}^{\circ} - 2\Delta G_{Yb^{3+}}^{\circ}),$$

$$\Delta G_{p-цви}^{\circ} = -172,09 \text{ кДж},$$

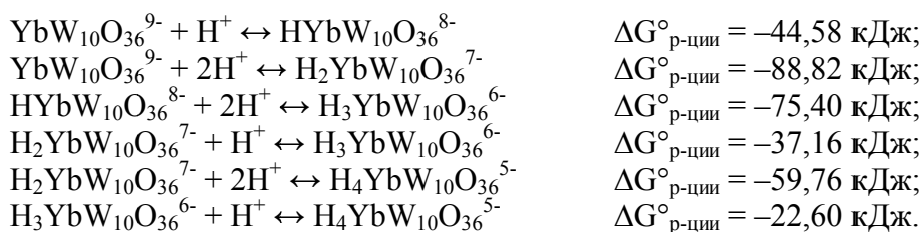
$$2H_2YbW_5O_{18}^{-} + 5W_6O_{20}(OH)_2^{6-} + 2Yb^{3+} \leftrightarrow 4HYbW_{10}O_{36}^{8-} + 6H^{+} + 2H_2O,$$

$$\Delta G_{p-цви}^{\circ} = \frac{1}{4}(4\Delta G_{HYbW_{10}O_{36}}^{\circ} + 2\Delta G_{H_2O}^{\circ} - 2\Delta G_{H_2YbW_5O_{18}}^{\circ} - 5\Delta G_{W_6O_{20}(OH)_2}^{\circ} - 2\Delta G_{Yb^{3+}}^{\circ}),$$

$$\Delta G_{p-цви}^{\circ} = -178,20 \text{ кДж}.$$

Полученные значения $\Delta G_{p-цви}^{\circ}$ имеют достаточно близкие значения, следовательно, процессы образования апротонного и протонированного декавольфрамат-анионов могут протекать параллельно из $YbW_5O_{18}^{3-}$ и $H_2YbW_5O_{18}^{-}$.

5. Увеличение кислотности растворов приводит к образованию в различной степени протонированных анионов $H_nYbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n=1\div 4$). Процессы протекают по последовательно-параллельным реакциям, так как максимальное содержание предшествующей анионной формы $H_{(n-1)}YbW_{10}O_{36}^{(10-n)-}$ не соответствует величине $Z_{H^{+}(OH^{-})}$ начала образования $H_nYbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ [7]:



Отрицательные значения $\Delta G_{p-цви}^{\circ}$ подтверждают возможность протекания процессов в предложенной ранее схеме [7], а близость полученных значений – последовательно-параллельный характер реакций (рис. 3).

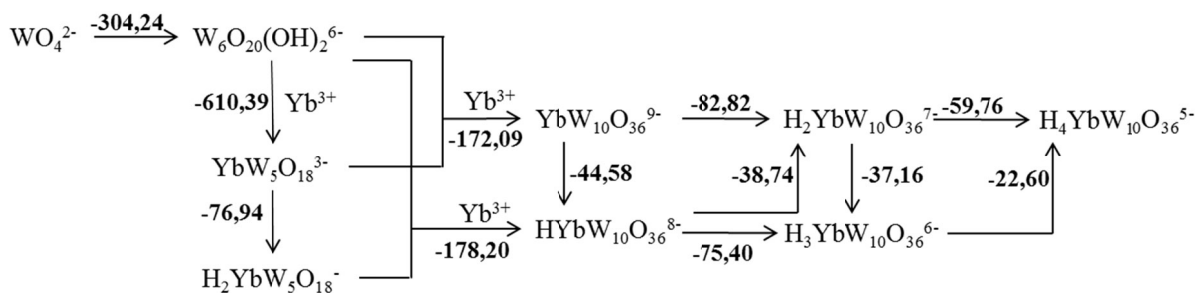


Рис. 3. Схема ионных переходов в растворах ГПВИ ($C_{YbW_{10}O_{36}} = 1 \times 10^{-3} \text{ М}$) и величины энергии Гиббса данных процессов.

Выводы. Методом Pitzer рассчитаны величины термодинамических констант процессов, протекающих в растворах ГПВИ. Также вычислены логарифмы констант образования различных форм пента- и декавольфраматиттербиеатов из мономерных ионов Yb^{3+} и WO_4^{2-} . На основании полученных данных установлена зависимость величин $\lg K_T$ реакций образования анионов $H_nYbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n=1\div 4$) от величины заряда гетерополианиона, что позволит спрогнозировать значения величин констант образования более протонированных гетерополианионов.

По уравнению изотермы рассчитаны величины свободной энергии Гиббса реакций образования ГПВИ из катионов иттербия (+3) и ортовольфрамат-ионов. Вычислены величины $\Delta G_{обр}^{\circ}$ анионов $H_nYbW_{10}O_{36}^{(9-n)-}$ ($n=0\div 4$) и $H_mYbW_5O_{18}^{(3-m)-}$ ($m=0; 2$).

Возможность протекания процессов в растворах ГПВИ ($C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}=1 \times 10^{-3}\text{M}$) по предложенной [7] последовательно-параллельной схеме подтверждена расчетом величин энергии Гиббса для данных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peacock R.D. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. / R.D. Peacock, T.J.R. Weakley // J. of Chem. Soc. (A). – 1971. – P. 1836-1840.
2. Iball J. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part III. Crystal structure of sodium decatungstocerate (IV) – water (1/30) / J. Iball, J.N. Low, T.J.R. Weakley // J. of Chem. Soc., Dalton Transactions. – 1974. – P. 2021-2024.
3. Yamase T. Structure of $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{GdW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ / T. Yamase, T. Ozeki // Acta Crystallogr., C. – 1993. – Vol. 49. – P. 1577-1580.
4. Yamase T. Octasodium hydrogen decatungstogadolinate triacontahydrate / T. Yamase, T. Ozeki, M. Tosaka // Acta Crystallogr., C. – 1994. – Vol. 50. – P. 1849-1852.
5. Ozeki T. Structure of $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{SmW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ / Ozeki T., Yamase T. // Acta Crystallogr. – 1993. – Vol. 49. – P. 1574-1577.
6. Ozeki T. Hexasodium trihydrogen decatungstosamarate octacosahydrate / Ozeki T., Yamase T. // Acta Crystallogr., C. – 1994. – Vol. 50. – P. 327-330.
7. Игнатьева В. В. Моделирование ионных равновесий в растворах декавольфрамодиттербиат-анионов / В.В. Игнатьева, Л.В. Заславская // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2017. – № 4. – С. 87-96.
8. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations / K.S. Pitzer // J. of Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77 (2) – P. 268-277.
9. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations / G. Meinrath // Analytical and Bioanalytical Chem. – 2002. – Vol. 374. – P. 796-805.
10. Бугаевский А.А. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин // Журн. общ. хим. – 1998. – Т. 68, № 5. – С. 753-757.
11. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / K.S. Pitzer, G. Mayorga // J. of Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77 (19) – P. 2300-2308.
12. Термические Константы Веществ: (рабочая версия – 2) / Институт теплофизики экстремальных состояний РАН; Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>, свободный (дата обращения 25.01.2018).
13. Сазонова О.И. Изополиванадатные, вольфраматные и ванадовольфраматные анионы в водных растворах и в составе кристаллических солей: дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук: 02.00.01 / О.И. Сазонова. – Донецк, 2001. – 206 с.

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS CALCULATIONS FOR PENTA- AND DECATUNGSTOYTTERBIATE-ANIONS FORMATIONS

V.V. Ignatyeva, A.V. Ignatov, V.V. Morenko

The Thermodynamic constants logarithms of ionic equilibria in heteropolytungstoytterbiate-anions solutions ($C_{\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}}=1 \times 10^{-3}\text{M}$) were determined, using the previously obtained mathematical modeling data. The free Gibbs energy of these processes (ΔG^0), as well as values of $\text{H}_n\text{YbW}_{10}\text{O}_{36}^{(9-n)-}$ and $\text{H}_m\text{YbW}_5\text{O}_{18}^{(3-m)-}$ formation from monomeric ions and $\Delta G^0_{\text{formation}}$ of heteropolyanions were calculated. The thermodynamic possibility of sequential-parallel processes being assessed by the calculating of the Gibbs energy values.

Keywords: heteropolytungstoytterbiate-anions, thermodynamic formation constants, free Gibbs energy, scheme ion transitions.

Игнатьева Виктория Владимировна

кандидат химических наук;
ГООБПО «Донецкий национальный медицинский университет имени М. Горького», г. Донецк,
доцент кафедры фармацевтической и медицинской химии,
пр. Ильича 16, Донецк, 83003.
E-mail: ignatyevavictoriya@gmail.com
Тел: +380713302985

Ignatyeva Victoria V.,

Candidate of chemical sciences;
M. Gorky Donetsk National Medical University,
Donetsk
Associate Professor at the Pharmaceutical and Medical chemistry Department
Ave Illicha, 16, Donetsk
E-mail: ignatyevavictoriya@gmail.com.
Tel: +380713302985

Игнатов Алексей Владимирович

кандидат химических наук;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
доцент, и.о. зав. кафедрой неорганической химии,
ул. Университетская, 24, Донецк, 83001.
E-mail: 8051978@gmail.com

Ignatov Aleksey V.

Candidate of chemical sciences;
Donetsk National University
Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry
Universitetskaya str, 24, Donetsk, 83001
E-mail: 8051978@gmail.com

Моренко Владислав Владиславович,

кандидат химических наук;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
старший научный сотрудник,
ул. Розы Люксембург 70, г. Донецк, 283114.
E-mail: mvlvl@yandex.ru

Morenko Vladyslav V.

Candidate of chemical sciences;
State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry»,
Senior Research Officer
R. Luxemburg str., 70, Donetsk, 283114 E-mail:
mvlvl@yandex.ru

УДК 541.127-128:546.215:546.264:547.379.1

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ПЕРОКСОБОРАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

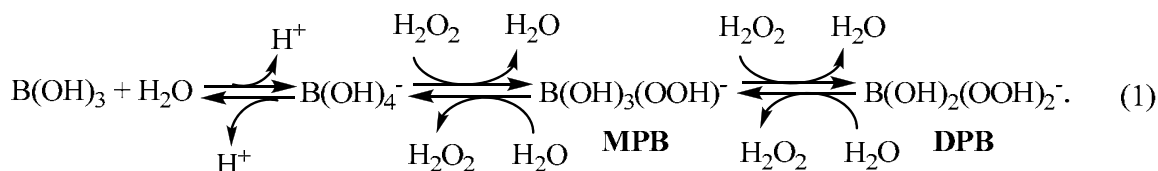
© 2018. А.К. Сигаева, В.Л. Лобачев, Т.В. Безбожная

В водных растворах изучено влияние катионного ПАВ (цетилтриметиламмоний бромида, ЦТАБ) на скорость окисления диэтилсульфида (Et_2S) пероксидом водорода и системой $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{B}(\text{OH})_3$ при pH 9,0 и 25 °С. Скорость реакции Et_2S с H_2O_2 снижается с ростом концентрации ПАВ. Окисление диэтилсульфида в растворах $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{B}(\text{OH})_3$ катализируется ЦТАБ за счет концентрирования реагентов Et_2S , моно-, $\text{B}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_3^-$, и дипероксоборатов, $\text{B}(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})_2^-$ в мицеллярной фазе.

Ключевые слова: диэтилсульфид; пероксид водорода; борная кислота; цетилтриметиламмоний бромид; окисление; кинетика.

Введение. Реакции окисления органических сульфидов (RSR') широко используются в разложении активных компонентов пестицидов и отравляющих веществ [1], обессеривании углеводородного сырья и топлив [2], синтезе сульфонов и сульфоксидов, являющихся важными интермедиатами в получении биологически активных соединений и лекарств [3]. Проблема создания новых систем для быстрого селективного окисления RSR' включает решение двух основных задач: 1) замена широко используемых для утилизации сульфидов токсичных и агрессивных производных хлорноватистой кислоты [4], HNO_3 [5], KMnO_4 [6], Br_2 [7] и 2) выбор растворителей, позволяющих, с одной стороны, существенно повысить растворимость малорастворимых сульфидов и, с другой, сохранить высокую скорость их окисления.

Среди многочисленных окислителей наиболее экологически чистым и дешевым является пероксид водорода, который, однако, сам по себе имеет низкую реакционную способность в реакциях с RSR' . Перспективные пути активации H_2O_2 – его превращение в пероксокислоты или генерирование на его основе гидроксильных радикалов. Для активации H_2O_2 используют бикарбонаты [8–10], молибдаты, ванадады, комплексы титана, железа, вольфрама [11], гетерополикислоты [12], нитриты [13, 14] и другие соединения. Ранее было показано [15, 16], что в водных растворах при pH > 8 борная кислота, $\text{B}(\text{OH})_3$, является эффективным активатором H_2O_2 в окислении диэтилсульфида (Et_2S). Каталитический эффект $\text{B}(\text{OH})_3$ обусловлен промежуточным равновесным образованием монопероксобората $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-$ (MPB) и дипероксибората $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$ (DPB):



Для повышения растворимости малорастворимых в воде сульфидов, а следовательно, и скорости их окисления, в том числе и в системе $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{B}(\text{OH})_3$, используют водно-спиртовые смеси [8, 9]. Альтернативным путем увеличения скорости реакций гидрофобных субстратов в воде является их солюбилизация поверхностно-активными веществами (ПАВ). В работе [17] изучено влияние нейтральных (Тритон X-

100), анионных (додецилсульфат натрия) и катионных (цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ) ПАВ на скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксомонокарбонатом HCO_4^- , генерируемым в системе $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCO}_3^-$. Во всех изученных случаях скорость реакции Et_2S с H_2O_2 снижается с ростом концентрации ПАВ. В тоже время реакция Et_2S с HCO_4^- катализируется катионным ПАВ и ингибируется нейтральным и анионным ПАВ.

Цель настоящей работы – исследование влияния цетилтриметиламмоний бромида на скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и в системе $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{B}(\text{OH})_3$ при pH 9,0, где согласно данным [15] вклад реакций с МРВ и ДРВ в общую скорость окисления Et_2S является определяющим.

Экспериментальная часть. Диэтилсульфид синтезировали по методике [18]. ЦТАБ (“Merk”) многократно перекристаллизовывали из смеси этанол-эфир (1:10). Для приготовления рабочих растворов использовали 35%-ный раствор пероксида водорода, борную кислоту (“х.ч.”) и бидистиллированную воду.

Кинетику окисления Et_2S в водных растворах изучали кинетическим распределительным методом [19] по убыли субстрата из газовой фазы реактора при большом избытке окислителя $[\text{Ox}] \gg [\text{Et}_2\text{S}]$:

$$-\frac{1}{[\text{Et}_2\text{S}]_r} \frac{d[\text{Et}_2\text{S}]_r}{dt} = k_\lambda = \frac{k}{(1 + \alpha\lambda)}, \quad (2)$$

где k_λ – измеряемая константа убыли субстрата из газовой фазы при данном соотношении $\lambda = V_r/V_p$ объемов газа и раствора в реакторе; k – жидкофазная константа скорости первого порядка окисления Et_2S при данной концентрации Ox ; $\alpha = [\text{Et}_2\text{S}]_r/[\text{Et}_2\text{S}]_p$ – равновесный коэффициент распределения субстрата между газом и раствором.

Рабочие растворы готовили непосредственно перед кинетическими измерениями. В газовую (воздушную) фазу термостатируемого встряхиваемого реактора типа «каталитическая утка» (полный объем $V = 66,24 \text{ см}^3$), содержащего 20 см^3 рабочего раствора, вводили смесь паров Et_2S и толуола, стабильного в условиях реакции и используемого в качестве внутреннего стандарта. Начальная концентрация Et_2S в растворе не превышала 10^{-4} моль/л. В определенные промежутки времени пробы газовой фазы ($0,1 \text{ см}^3$) отбирали стеклянным шприцем через закрытое резиновой и тефлоновой прокладками отверстие в пробке реактора. За изменением концентрации субстрата в газовой фазе следили с помощью ГЖХ (хроматограф ЛХМ-80, детектор пламенно-ионизационный, колонка 2 м, неподвижная фаза 5 % SE-30 на носителе Chromaton N-AW). Большая частота встряхивания реактора (500 мин^{-1}) позволяет исключить диффузионные осложнения, связанные с массопереносом.

При изучении кинетики окисления Et_2S в присутствии борной кислоты для установления равновесий (1) рабочие растворы выдерживались 30 мин перед введением субстрата.

Воспроизводимость измеряемых величин k_λ в параллельных опытах составляла $\pm 5\%$. Значения коэффициентов α , необходимые для расчета жидкофазных констант скорости, определяли по методу [19].

Результаты обрабатывали с использованием программы Origin 6.1 минимизированием суммы квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными данными.

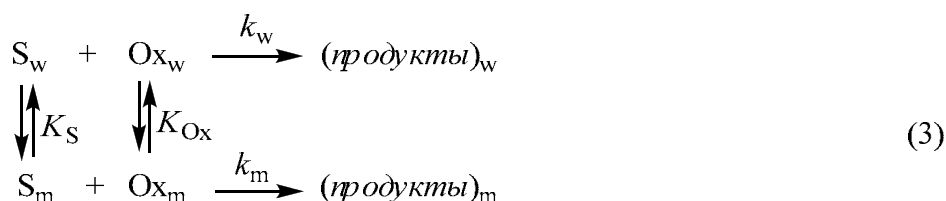
Результаты и их обсуждение. Константы скорости реакции окисления Et_2S пероксидом водорода (k^{HP}) снижаются с ростом концентрации ЦТАБ (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость констант скорости окисления Et₂S пероксидом водорода (0,02 моль/л) и в системе H₂O₂ (0,02 моль/л) – В(ОН)₃ (0,2 моль/л) от концентрации ЦТАБ; рН 9,0; 25 °С

C ₀ ×10 ² , моль/л	C×10 ² , моль/л	H ₂ O ₂ – В(ОН) ₃		
		[H ₂ O ₂] k ^{HP} ×10 ⁴ , с ⁻¹	k×10 ⁴ , с ⁻¹	k ^(PB) ×10 ⁴ , с ⁻¹
0	0	5,42	12,6	10,8
0,25	0,16	5,20	15,2	13,5
0,50	0,41	4,85	17,9	16,3
0,75	0,66	4,58	1,97	18,2
1,00	0,91	4,33	20,8	19,4
1,25	1,16	4,18	21,6	20,2
1,50	1,41	3,92	22,0	20,7
1,75	1,66	3,75	22,2	21,0
2,00	1,91	3,58	22,2	21,0

Для реакций, протекающих одновременно в воде (k_w) и мицеллярной фазе (k_m):

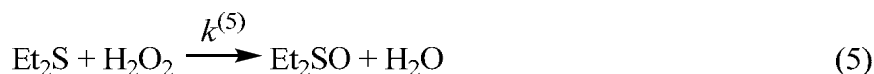


зависимость наблюдаемой константы скорости (k) от концентрации ПАВ в общем случае описывается выражением [20]:

$$k = \frac{\{(k_m/V_m)K_S K_{Ox} C + k_w\} [Ox]}{(1 + K_S C)(1 + K_{Ox} C)}, \quad (4)$$

где k_m и k_w – константы скорости второго порядка в мицеллярной (m) и водной (w) фазах (л/моль·с); V_m – мольный объем ПАВ (л/моль); K_S и K_{Ox} – константы связывания субстрата (S) и реагента (Ox) мицеллами (л/моль); C – концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицелообразования (ККМ), $C = C_0 - \text{ККМ}$. Согласно данным [21] ККМ = $9,5 \times 10^{-4}$ моль/л для ЦТАБ и $K_{Ox} = 1$ л/моль для H₂O₂. С учетом этих параметров и ранее найденного значения $K_S = 28$ л/моль [17] уравнение (4) хорошо описывает зависимость констант скорости окисления Et₂S пероксидом водорода (рис.1, линия 1) при $k_m/V_m = (1,7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ с⁻¹, $k_w = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$ моль/л·с. Для тетраметиламмониевых мицелл мольный объем ПАВ (V_m) предполагается в области 0,14 – 0,37 л/моль [21], что приводит к значениям $k_m = (1,8 - 4,7) \times 10^{-4}$ л/моль·с, которые в 57 – 150 раз ниже, чем величины k_w .

Снижение скорости окисления Et₂S пероксидом водорода (реакция 5)



с увеличением концентрации ЦТАБ связано с тем, что плохо растворимый в воде диэтилсульфид частично связывается мицеллами ($K_S = 28$ л/моль), при этом его концентрация и, как следствие, скорость в водной фазе снижается. Пероксид водорода в мицеллярную фазу практически не распределяется ($K_{Ox} = 1$ л/моль) и вклад маршрута окисления Et₂S в мицеллярной фазе намного ниже, чем в воде даже при наивысшей концентрации ЦТАБ ($C = 0,0191$ моль/л): $k_m/(k_m/V_m)K_S K_{Ox} C = 36$.

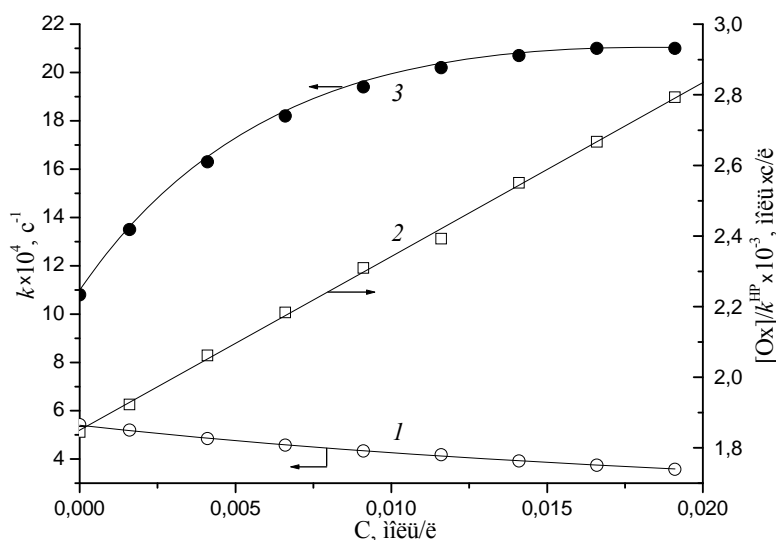


Рис. 1. Зависимость скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода (○, □) и пероксоборатами (●) от концентрации ЦТАБ. Линии (1, 3) – расчет по уравнению (4), линия 2 – иллюстрация выполнения уравнения (6). Условия как в табл

С учетом того, что в исследованном интервале концентраций ЦТАБ $K_{Ox}C \ll 1$ и $k_w \gg (k_m/V_m)K_S K_{Ox}C$, уравнение (4) можно представить в линейном виде:

$$\frac{[Ox]}{k^{HP}} = \left(\frac{1}{k_w} + \frac{K_S C}{k_w} \right). \quad (6)$$

Для изученных условий уравнение (6) описывает экспериментальные данные (рис.1, линия 2) с коэффициентом корреляции $r = 0,998$. Найденные отсюда величины k_w и K_S составляют $(2,7 \pm 0,1) \times 10^{-2}$ моль/л·с и 27 ± 2 л/моль соответственно и совпадают с соответствующими значениями, рассчитанными по уравнению (4).

Согласно [15] в растворах $H_2O_2 - B(OH)_3$ при $pH > 8$ окисление Et_2S протекает по трем параллельным маршрутам – с участием H_2O_2 реакция (5), моно- и дипероксоборатов:



Константы скорости первого порядка реакций с МРВ и ДРВ ($k^{(PB)} = k^{(7)}[MPB] + k^{(8)}[DPB]$), табл. 1, находили из измеряемых, уравнение (2), констант скорости убыли Et_2S в системе $H_2O_2 - B(OH)_3$ (k) за вычетом константы скорости реакции с пероксидом водорода при $[B(OH)_3]=0$ ($k^{(PB)} = k - k^{(5)}[H_2O_2]$) и учетом того, что в изученных условиях (при исходных $[H_2O_2]_0 = 0,02$ моль/л; $[B(OH)_3]_0 = 0,2$ моль/л и $pH 9,0$) равновесная концентрация H_2O_2 по данным [15] составляет $6,5 \times 10^{-3}$ моль/л.

Для катионного ЦТАБ наблюдаемая константа скорости маршрутов, катализируемых $B(OH)_3$, $k^{(PB)}$ растет с увеличением [ПАВ] (рис., линия 3). При использовании значений $K_S = 28$ л/моль [17] и ККМ = $9,5 \times 10^{-4}$ моль/л [21] зависимость

$k^{(PB)}$ от С следует уравнению (4) со значениями параметров $k_w[Ox] = 1,1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_m[Ox]/V_m = (2,0 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$ и $K_R = 50 \text{ л/моль}$, где $[Ox] = [MPB] + [DPB]$.

Увеличение скорости окисления Et_2S пероксоборатами с ростом [ЦТАБ] связано с тем, что мицеллы катионного ПАВ связывают как субстрат, так и анионные реагенты $V(OH)_3(OOH)^-$ и $V(OH)_2(OOH)_2^-$ (последние за счет электростатического взаимодействия), и реакция протекает параллельно в водной и мицеллярной фазах, уравнение (3). Так при максимальной [ЦТАБ] = 0,02 моль/л ($C = 0,0191 \text{ моль/л}$) вклад маршрута в мицеллярной фазе в 5 раз выше, чем в воде.

С учетом того, что V_m находится в пределах 0,14 – 0,37 л/моль [21], оцененные значения $k_m[Ox]$ составляют $(2,8 - 7,4) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, что в 15 – 39 раз ниже значений $k_w[Ox]$. Согласно [22] для реакций, включающих прямой перенос атома кислорода, константы скорости в катионных мицеллах ниже, чем в воде, хотя наблюдаемая скорость реакции может быть выше за счет концентрирования реагентов в мицеллярной фазе. Этот эффект ранее наблюдали для реакций окисления сульфидов периодатом, пероксимоносульфатом и пероксимолибдатом [22, 23]. Известно [24], что скорости реакций переноса кислорода от пероксикислот и периодата снижаются с уменьшением полярности среды или содержания воды в растворителе. Согласно [22] наблюдаемые эффекты для окисления в мицеллярной фазе можно качественно объяснить меньшей полярностью мицелл по сравнению с водой, уменьшением содержания воды и неблагоприятным взаимодействием катионного реакционного центра сульфида с катионной головной группой мицеллы.

Выводы. Кинетическим распределительным методом изучена кинетика реакции окисления Et_2S в водных растворах. Установлено, что скорость реакции окисления диэтилсульфида пероксидом водорода снижается с ростом концентрации катионного ПАВ (ЦТАБ). В то же время скорость окисления Et_2S пероксоборатами растет с увеличением [ЦТАБ] за счет концентрирования реагентов Et_2S , моно- и дипероксоборатов в мицеллярной фазе. Однако полученные в настоящей работе данные не позволяют разделить влияние ЦТАБ на скорость окисления Et_2S в индивидуальных маршрутах с участием MPB и DPB. Для этого необходимы дальнейшие исследования влияния ПАВ на константы равновесия (1) и скорости реакций (7), (8) в широкой области pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith B.M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions [Text] / B.M. Smith // Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol. 37 – P. 470–478.
2. Kinetics and mechanism of quaternary ammonium salts as phase-transfer catalysts in the liquid-liquid phase for oxidation of thiophene [Text] / D. Zhao, H. Ren, J. Wang, Y. Zhao // Energy Fuels. – 2007. – Vol. 21, N 5. – P. 2543-2547.
3. Large-scale oxidations in the pharmaceutical industry [Text] / S. Caron, R.W. Dugger, S.G. Ruggeri, et al. // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106, N 7. – P. 2943-2989.
4. Yang V.C. Decontamination of chemical warfare agents [Text] / V.C. Yang, J.A. Baker, J.R. Ward // Chem. Rev. – 1992. – Vol. 92, N 8. – P. 1729-1743.
5. Goheen, D.W. Notes – Oxidation of dialkyl sulfides with nitric acid [Text] / D.W. Goheen, C.F. Bennett // J. Org. Chem. – 1961. – Vol. 26, N 4. – P. 1331-1333.
6. Gokel G.W. Sulfur heterocycles. 3. Heterogeneous, phase-transfer, and acid-catalyzed potassium permanganate oxidation of sulfides to sulfones and a survey of their carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra [Text] / G.W. Gokel, H.M. Gerdes, D.M. Dishong // J. Org. Chem. – 1980 – Vol. 45, N 18. – P. 3634-3639.
7. Oxidation of organic sulfides by Br_2 and H_2O_2 . Electrophilic and free-radical processes [Text] / A. Bravo, B. Dordi, F. Fontana, F. Minisci // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66, N 9. – P. 3232-3234.

8. Лобачев В.Л. Катализ бикарбонат- и силикат-анионами реакции окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в водных и водно-спиртовых средах / В.Л. Лобачев, В.А. Савелова, Т.М. Прокопьева // Теор. exper. химия. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 157-161.
9. Equilibria, kinetics and mechanism in bicarbonate activation of hydrogen peroxide: Oxidation of sulfides by peroxomonocarbonate [Text] / D.E. Richardson, H. Yao, K.M. Frank, D.A. Bennett // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122, N 8. – P. 1729-1739.
10. Fakhraian H. Activation of hydrogen peroxide via bicarbonate, sulfate, phosphate and urea in the oxidation of methyl phenyl sulfide [Text] / H. Fakhraian, F. Valizadeh // J. Mol. Catal. A. 2010. – Vol. 333, N 1. – P. 69-72.
11. Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide [Text] / K. Kaczorowska, Z. Kolarska, K. Mitka, P. Kowalski // Tetrahedron. – 2005. – Vol. 61, N 35. – P. 8315-8327.
12. Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids [Text] / P. Tundo, G.P. Romanelli, P.G. Vazquez, F. Arico // Catalysis Communications. – 2010. – Vol. 11, N 15. – P. 1181-1184.
13. Лобачев В.Л. Окисление диэтилсульфида в водных растворах пероксинитритом и системой $H_2O_2 - NO_2$ [Текст] / В.Л. Лобачев, Г.П. Зимцева, Е.С. Рудаков // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 290-295.
14. Vayssié S. Fast Oxidation of organic sulfides by hydrogen peroxide by in situ generated peroxynitrous acid [text] / S. Vayssié, H. Elias // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – Vol. 37, N 15. – P. 2088-2090.
15. Окисление диэтилсульфида в системе $B(OH)_3-H_2O_2/H_2O$ [Текст] / В. Л. Лобачев, Г. П. Зимцева, Я. В. Матвиенко, Е. С. Рудаков // Теорет. и эксперим. химия. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 38-42.
16. Durrant M. C. Dioxaborirane: a highly reactive peroxide that is the likely intermediate in borate catalysed electrophilic reactions of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solution [Text] / M. C. Durrant, D. M. Davies, M. E. Deary // Org. Biomol. Chem. – 2011. – Vol. 9, N 20. – P. 7249-7254.
17. Лобачев В.Л. Кинетика окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксимонарбонатом в присутствии ПАВ [Текст] / В.Л. Лобачев, Т.М. Прокопьева, В.А. Савелова // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 368-372.
18. Вейганд-Хильгентаг. Методы эксперимента в органической химии [Текст]: монография / Вейганд-Хильгентаг. – М.: Химия, 1969. – 944 с.
19. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах [Текст]: монография / Е.С. Рудаков. – К.: Наук. думка, 1985. – 248 с.
20. Березин И.В. Физико-химические основы мицеллярного катализа [Текст] // И.В. Березин, К. Мартинек, А.К. Яцимирский // Успехи химии. – 1973. – Т. 42, № 10. – С. 1729-1756.
21. Yao H. Bicarbonate surfactants: micellar oxidations of aryl sulfides with bicarbonate-activated hydrogen peroxide [Text] / H. Yao, D.E. Richardson // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125, N 20. – P. 6211-6221.
22. Chiarini M. The oxidation of thioanisole by peroxomolybdate in micelles of cetylpyridinium chloride [Text] / M. Chiarini, N.D. Gillitt, C.A. Bunton // Langmuir – 2002. – Vol. 18, N 10. – P. 3836-3842.
23. Micellar effects upon oxidation of organic sulfides by anionic oxidants [Text] / R. Bacaloglu, A. Blasko, C.A. Bunton, H. Foroudian // J. Phys. Org. Chem. – 1992. – Vol. 5, N 4. – P. 171-178.
24. Ruff F. Mechanism of oxidation of sulphides with sodium periodate [Text] / F. Ruff, A. Kucsman // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 – 1985 – N 5. – P. 683-687.

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

KINETICS OF OXIDATION OF DIETHYLSULFIDE BY HYDROGEN PEROXIDE AND PEROXOBORATE IN THE PREZENCE OF SURFACTANTS

A.K. Sigaeva, V.L. Lobachev, T.V. Bezbozhnaya

The effects of cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), on oxidation of diethylsulfide (Et_2S) by hydrogen peroxide and in system $H_2O_2 - B(OH)_3$ at pH 9.0 and 25 °C were studied in aqueous solutions. The reaction rate of Et_2S with H_2O_2 decreases with increased surfactant concentration. Oxidation of diethylsulfide in $H_2O_2 - B(OH)_3$ system is catalyzed by CTAB due to reactant concentrating - Et_2S , mono-, $B(O_2H)(OH)_3$ and diperoxoborates $B(O_2H)_2(OH)_2$ in micellar phase.

Keywords: diethylsulfide; hydrogen peroxide; boric acid; cetyltrimethylammonium bromide; oxidation; kinetics.

Сигаева Анна Константиновна

Государственное учреждение "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
E-mail: annasigaeva14@gmail.com
Тел.: 099-666-37-56

Лобачев Владимир Леонидович

доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
Государственное учреждение "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
E-mail: lobachev.vl51@yandex.ru
Тел.: 095-625-49-09

Безбожная Татьяна Васильевна

кандидат химических наук,
Государственное учреждение "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
b.t.v@i.ua

Sigaeva Anna Konstantinovna

State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk 83114, Donetsk, R. Lyuksemburg, 70

Lobachev Vladimir Leonidovich

Doctor of Chemical Science, Senior Research Worker,
State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk 83114, Donetsk, R. Lyuksemburg, 70

Bezbozhnaya Tatiana Vasil'evna

Candidate of Chemical Sciences,
State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk 83114, Donetsk, R. Lyuksemburg, 70

УДК 547.288.4:541.124/541.123

ДИКАТИОННЫЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ ПАВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ПРОТИВОИОНОМ В ПРОЦЕССАХ РАСЩЕПЛЕНИЯ АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

© 2018. М.К. Туровская, Т.М. Прокопьева, Б.В. Панченко, В.А. Михайлов

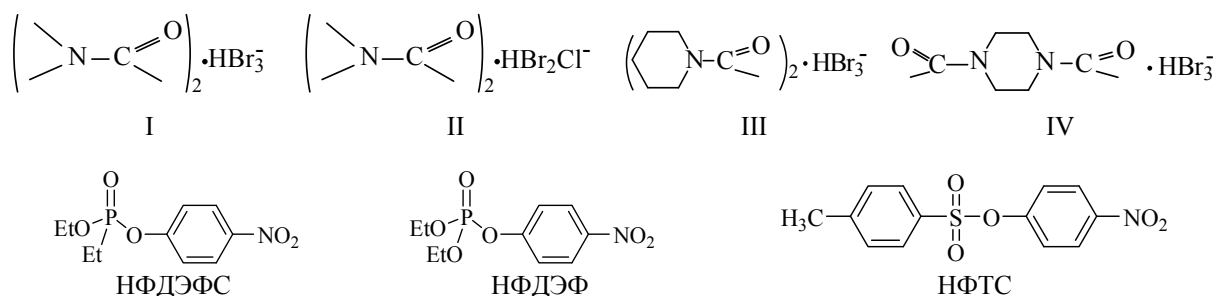
Синтезированы новые источники «активного» брома – дикатионные четвертичные аммониевые ПАВ с реакционноспособным противоионом. При растворении в воде ПАВ диссоциируют с образованием трибромид-аниона, который генерирует гипобромит-анион, бромноватистую кислоту, и формируют мицеллярную псевдофазу. Изучена нуклеофильная реакционная способность гипобромит иона по отношению к 4-нитрофениловым эфирам диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот и оценены мицеллярные эффекты ПАВ с реакционноспособным анионом в реакциях ацильного переноса.

Ключевые слова: дикатионные ПАВ; фосфорорганические соединения; гипобромит ион; мицеллярные эффекты.

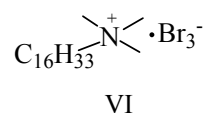
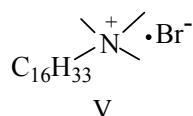
Введение. В процессах переноса ацильной группы неорганические α -нуклеофилы проявляют аномально высокую реакционную способность, превосходящую в 10^2 – 10^5 раз такую для «нормальных» нуклеофилов с сопоставимой основностью [1–3]. Типичным представителем неорганических α -нуклеофилов является гипобромит-анион. Сопряженная с ним бромноватистая кислота HOBr – сильный окислитель, что позволяет использовать систему HOBr/BrO^- как нуклеофильно-окислительную пару, обеспечивающую не только нуклеофильное расщепление ацилсодержащих субстратов (в том числе и экотоксикантов), но и дальнейшую, более глубокую деструкцию продуктов реакции.

В последние десятилетия огромное внимание уделяется исследованию твердофазных носителей брома, раскрываются возможности использования этих реагентов в органических превращениях: бромирование, со-галогенирование, окисление, циклизация, раскрытие цикла, реакции замещения, гидролиза и др. [4–8]. Четвертичные аммониевые трибромиды находят применение в органическом синтезе в качестве бромлирующих агентов. Дигалогенгалогенаты бис(диалкиламид)водорода (I–IV) характеризуются высоким содержанием «активного» брома (~ 40 %), стабильны, хорошо растворимы в воде и относительно безопасны в обращении [9].

Ранее нами синтезированы новые источники «активного» галогена – дигалогенгалогенаты бис(диалкиламид)водорода (I–IV) и изучена нуклеофильная реакционная способность BrO^- -иона в реакциях расщепления 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС), диэтилфосфорной (НФДЭФ) и 4-толуолсульфоновой (НФТС) кислот и продемонстрировано, что в этих процессах гипобромит-ион ведет себя типичный α -нуклеофил [9–10].

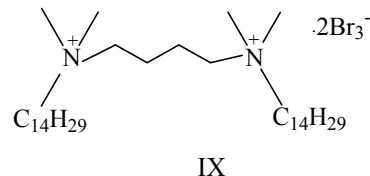
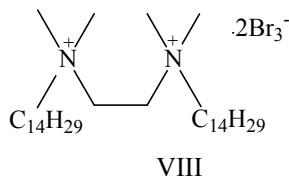
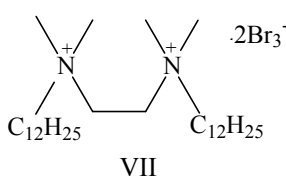


Один из возможных путей создания супернуклеофильных систем, отличающихся высокой избирательностью, направленностью действия в “мягких” условиях – конструирование микрогетерогенных систем на основе ПАВ. Несомненное преимущество таких систем перед другими микроорганизованными средами – достижение необходимого уровня реакционной способности при крайне низких концентрациях ПАВ, использование в качестве растворителя воды, что полностью отвечает требованиям “green chemistry” [3]. Так в водных растворах бромида цетилтриметиламмония (V) скорость реакции BrO^- -аниона, генерируемого соединениями (I–IV) с эфирами возрастает в $\sim 20\text{--}30$ [9], в случае дибромбромата цетилтриметиламмония (IV) – $30\text{--}50$ раз [10].



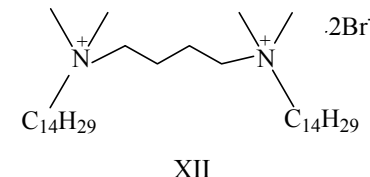
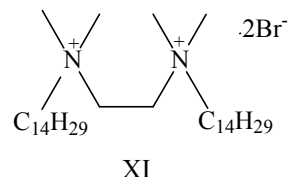
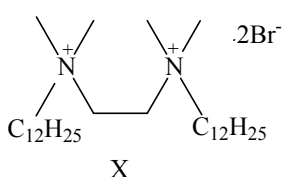
При этом ПАВ (VI) – уникальный реагент: с одной стороны, выступает мицеллообразующим соединением, с другой – источником BrO^- -аниона за счет наличия реакционноспособного противоиона.

Дальнейшая модификация структуры ПАВ, синтез и кинетическое поведение которых проанализированы в настоящей работе, включает дикатионные детергенты (VII–IX), характеризующиеся двукратным увеличением содержания «активного» галогена.



Это позволяет надеяться на достижение более высоких скоростей реакций нуклеофильного замещения при более низких концентрациях ПАВ. Практическая значимость таких исследований очевидна: создание микрогетерогенных систем для детоксикации/утилизации субстратов-экоотоксикантов.

Экспериментальная часть. Этандиил-бис-диметилдодециламмоний дибромид (X) и этандиил-бис-диметилтетрадециламмоний дибромид (XI) получены реакцией взаимодействия тетраметилэтилендиамина с избытком соответствующего алкилбромида в безводном ацетонитриле [11]. Бутандиил-бис-диметилтетрадециламмоний дибромид (XII) синтезирован как продукт реакции 1,4-дибромбутана и тетрадецилдиметиламина в ацетонитриле [11].



Синтез дибромброматов (VII–IX) проведен в соответствии с ранее описанной методикой [10]. Открытый бюкс (объемом 10 мл) с навеской (0,0004 моля) соответствующего дибромид (X–XII) помещается в стакан (объемом 100 мл). В стакан добавляется десятикратный избыток брома (0,004 моля), затем стакан накрывается часовым стеклом. Через сутки вес продукта стабилизируется. Содержание активного брома составляет 98–99 %.

Данные элементного анализа дибромброматов удовлетворительно согласуются с расчетными данными и соответствуют брутто-формулам:

(VII) – Найдено, %: С 38,40; Н 6,92; Br 51,58; N 3,10. $C_{30}H_{66}Br_6N_2$. Вычислено, %: С 38,54; Н 7,08; Br 51,38; N 3,00.

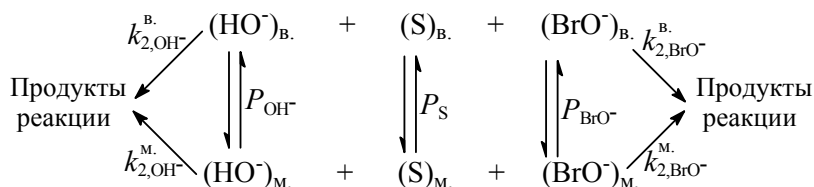
(VIII) – Найдено, %: С 42,22; Н 7,30; Br 48,62; N 2,80. $C_{34}H_{74}Br_6N_2$. Вычислено, %: С 41,20; Н 7,48; Br 48,1; N 2,84. (IX) - Найдено, %: С 41,45; Н 7,32; Br 48,48; N 2,83. $C_{36}H_{78}Br_6N_2$. Вычислено, %: С 42,44; Н 7,66; Br 47,15; N 2,75.

Концентрация «активного» брома в дибромбромате бис(*N,N*-диметилацетамид)-водорода определена йодометрическим титрованием. Молярный коэффициент экстинкции рассчитан из зависимости оптической плотности от концентрации дибромбромата бис(*N,N*-диметилацетамид)водорода ($\lambda = 330$ нм, рис. 1). В водных растворах ПАВ (VII–IX) содержание BrO^- -аниона оценено спектрофотометрически ($\lambda = 330$ нм, рис.1). Различия между теоретически рассчитанным содержанием BrO^- -аниона от найденного с учетом $\varepsilon = (300 \pm 20)$ л/(моль·см) для детергентов (VII–IX) не превышают 5–10 %.

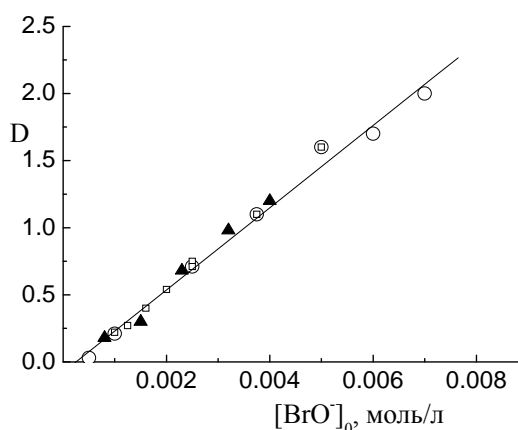
Субстраты очищены, как описано ранее [10]. Неорганические реактивы квалификации «ос.ч.» и «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки.

Кинетика реакций изучена по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °С, λ 420 нм) спектрофотометрически (GENESYS 10S UV-VIS, Thermo Electron Corp.). Контроль pH среды проведен с помощью pH-метра «Metrohm 744» (Швейцария). Методика кинетического эксперимента, метод расчета констант скорости псевдопервого порядка ($k_{набл.} \cdot c^{-1}$) описаны [10].

Результаты и их обсуждение. В водных растворах дикатионные ПАВ (VII–IX) диссоциируют с образованием трибромид Br_3^- -аниона, который в зависимости от pH среды генерирует BrO^- -анион и бромноватистую кислоту, и формируют мицеллярную псевдофазу. Полагая, что как в воде (в.), так и в мицеллярной псевдофазе (м.) разложение субстратов (S) происходит по двум параллельным маршрутам – щелочной гидролиз и взаимодействие с анионом BrO^- , общую схему процесса можно представить в виде:



В схеме коэффициенты $P_S = [S]_M/[S]_B$, $P_{BrO^-} = [BrO^-]_M/[BrO^-]_B$ и $P_{OH^-} = [HO^-]_M/[HO^-]_B$ описывают распределение субстрата и реагентов между водой и мицеллярной псевдофазой, k_{2,HO^-}^B , k_{2,BrO^-}^B и k_{2,HO^-}^M , k_{2,BrO^-}^M , л/(моль·с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность гидроксид- и гипобромит-ионов в воде и мицеллах ПАВ. Одним из продуктов реакции является 4-нитрофенолят-ион, который

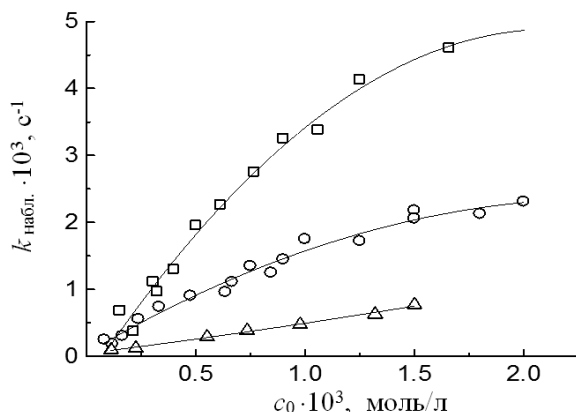


о – pH = 11,70; □ – pH = 11,15; ▲ – поглощение BrO^- -аниона (источник «активного» брома –VIII); 25 °С.

Рис. 1. Зависимость поглощения растворов гипобромит-иона от концентрации (источник «активного» брома дибромбромат бис(*N,N*-диметилацетамид)водорода)

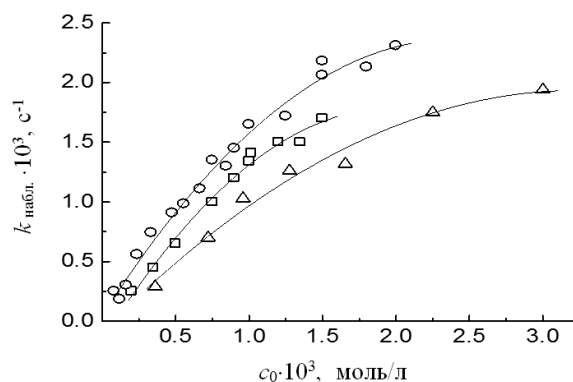
может подвергаться бромированию и дальнейшей деструкции в кислых и слабощелочных средах [10]. Оценка наблюдаемых констант скорости реакций проведена по накоплению 4-нитрофенолят-аниона, поэтому при изучении нуклеофильности аниона BrO^- , в зависимости от реакционной способности эфира, кислотность среды поддерживалась таковой, чтобы, по крайней мере, в течение 10 полупериодов реакции наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка оставалась постоянной. Таким требованиям при расщеплении НФДЭФС отвечает $\text{pH} \geq 11,0$, а НФДЭФ и НФТС – $\text{pH} \geq 11,5$.

На рис. 2–3 представлены типичные зависимости « $k_{\text{набл.}} - c_0$ » для реакций расщепления субстратов в присутствии ПАВ (VII–IX).



□ – НФДЭФС (pH 11,20); ○ – НФТС (pH 11,50); △ – НФДЭФ (pH 11,70); вода; 25 °С.

Рис. 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл.}}$, с^{-1}) от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для реакций субстратов с гипобромит-ионом (источник «активного» брома – дибромбромат этандиил-бис-диметилтетрадециламмония)



○ – 10; □ – 11; △ – 12; вода; (pH 11,50); 25 °С.

Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл.}}$, с^{-1}) от концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) для реакций 4-нитрофенилтолуолсульфоната с гипобромит-ионом (источник «активного» брома – дибромброматы: этандиил-бис-диметилдодециламмония, этандиил-бис-диметилтетрадециламмония, бутандиил-бис-диметилтетрадециламмония)

В рамках псевдофазной распределительной модели [12] количественные закономерности расщепления субстратов в присутствии мицелл дикатионных ПАВ описаны с учетом распределения субстрата, гипобромит- и гидроксид-ионов выражением:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{k_{2,\text{OH}^-}^1 \cdot (1/V_i) \cdot K_{\text{OH}^-} \cdot K_S \cdot c + k_{2,\text{OH}^-}^a \cdot [\text{OH}^-]_0}{(1 + K_{\text{OH}^-} \cdot c) \cdot (1 + K_S \cdot c)} + \frac{k_{2,\text{BrO}^-}^1 \cdot (1/V_i) \cdot K_{\text{BrO}^-} \cdot K_S \cdot c + k_{2,\text{BrO}^-}^a \cdot [\text{BrO}^-]_0}{(1 + K_{\text{BrO}^-} \cdot c) \cdot (1 + K_S \cdot c)} \quad (1)$$

В уравнении (1) c , моль/л – концентрация мицелляризованного детергента ($c = c_0 - \text{ККМ}$), где c_0 и ККМ, моль/л – аналитическая концентрация ПАВ и критическая концентрация мицеллообразования, соответственно; cV_m и $(1 - cV_m)$ – объемные доли мицеллярной и водной фаз; $K_S = (P_S - 1) \cdot V_m$, $K_{\text{BrO}^-} = (P_{\text{BrO}^-} - 1) \cdot V_m$ и $K_{\text{OH}^-} = (P_{\text{OH}^-} - 1) \cdot V_m$, л/моль – имеют размерность констант равновесного связывания субстрата, гипобромит- и гидроксид-ионов, соответственно; V_m , л/моль – парциальный мольный объем ПАВ; концентрация гипобромит-иона $[\text{BrO}^-]_0 = [\text{BrO}^-]_m + [\text{BrO}^-]_v = 2c_0$.

Кинетические кривые не имеют точки максимума, отвечающей оптимальной концентрации ПАВ. Причина наблюдаемых закономерностей состоит в том, что при постоянной концентрации гидроксид-иона (в условии эксперимента $\text{pH} = \text{const}$),

щелочной гидролиз субстрата в присутствии ПАВ, должен удовлетворительно описываться кинетической кривой с точкой максимума [13]. Но при этом концентрация гипобромит-иона увеличивается с ростом концентрации детергентов (VII–IX), что обеспечивает рост наблюдаемой скорости реакции во всем изученном интервале концентраций ПАВ. При c_0 близкой к ККМ, вклад щелочного гидролиза в наблюдаемую скорость реакции значителен, однако при $c_0 > 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, вклад скорости щелочного гидролиза уменьшается, а рост наблюдаемой скорости обусловлен увеличением концентрации гипобромит-иона. Это, вероятно, и приводит к отсутствию максимума на кинетических кривых.

Оценка кинетико-термодинамических параметров с учетом щелочного гидролиза (ур.1) и без учета такового (ур.2) приводит к близким результатам.

$$k_i = \frac{(k_{2,BrO^-}^i / V_i) \cdot K_{BrO^-} \cdot K_S \cdot \tilde{n} + k_{2,BrO^-}^{\hat{a}}}{(1 + K_S \cdot \tilde{n}) \cdot (1 + K_{BrO^-} \cdot \tilde{n})} \cdot [BrO^-]_0 \quad (2)$$

Первый подход позволяет анализировать концентрационные зависимости во всем интервале исследованных концентраций детергентов, но в этом случае требуется вводить определенные допущения относительно констант связывания гидроксид-иона в присутствии ПАВ (VII–IX). Второй подход значительно упрощает количественный анализ экспериментальных результатов, и именно он применен для расчета величин k_{2,BrO^-}^m , K_S и K_{BrO^-} . Величина $c = c_0 - \text{ККМ}$ оценивалась, исходя из значения ККМ для дибромидов соответствующих димерных ПАВ (X–XII). Поскольку экспериментальные значения парциального мольного объема для ПАВ (VII–IX) отсутствуют величина V_m полагалась равной 0,5 л/моль, как и в работе [13].

В табл. 1 приведены физико-химические параметры, описывающие процесс расщепления исследуемых эфиров гипобромит-ионом в мицеллярной псевдофазе ПАВ (VII–IX).

Таблица 1

Реакционная способность гипобромит-иона, генерируемого дибромброматами дикаатионных ПАВ, в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и 4-толуолсульфоновой кислот, вода, 25 °С

Суб-страт	НФДЭФС			НФДЭФ			НФТС		
	k_{2,BrO^-}^m	K_S , л/моль	K_{BrO^-} , л/моль	k_{2,BrO^-}^m	K_S , л/моль	K_{BrO^-} , л/моль	k_{2,BrO^-}^m	K_S , л/моль	K_{BrO^-} , л/моль
VII	0,08	200± 25	40 ± 7	0,0035	220 ± 30	40 ± 7	0,006	1900± 300	45 ± 8
VIII	0,05	300± 45	55 ± 8	0,008	310 ± 50	60 ± 7	0,008	3000± 500	60 ± 8
IX	0,085	210 ± 25	45 ± 8	0,004	200 ± 30	50 ± 7	0,0085	2200± 450	50 ± 8
ККМ, моль/л	(5,0 ± 0,5)·10 ⁻⁴ (X)			(5,0 ± 1,0)·10 ⁻⁵ (XI)			(8,0 ± 1,0)·10 ⁻⁵ (XII)		
В воде $k_{2,BrO^-}^{\hat{a}}$, л/(моль·с) = 0,15 (НФДЭФС); 0,011 (НФДЭФ); 0,017 (НФТС) [10]; k_{2,BrO^-}^m , л/(моль·с).									

Реакционная способность гипобромит-иона в мицеллярной псевдофазе дикаатионных ПАВ падает в 2–3 раза, характер изменения нуклеофильности

малочувствителен к варьированию структуры дикатионных детергентов. Наблюдаемый характер изменения нуклеофильности аниона BrO^- свидетельствует о том, что перенос реакции расщепления субстрата в мицеллярную псевдофазу не сопровождается кардинальным изменением свойства среды. Следует отметить, что при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу дикатионных детергентов порядок изменения нуклеофильности остается неизменным (рис. 1): k_2^i (НФДЭФС) $\gg k_2^i$ (НФДЭФ) $\approx k_2^i$ (НФТС) и k_2^a (НФДЭФС) $\gg k_2^a$ (НФДЭФ) $\approx k_2^a$ (НФТС).

Увеличение длины алкильного заместителя в детергентах (VII), VIII) и спейсера (VII), (IX) оказывает разнонаправленное действие на наблюдаемые константы скорости. Исследованные субстраты – электронейтральные соединения и гидрофобные взаимодействия, которые становятся все более значимыми по мере увеличения длины алкильного заместителя, способствуют концентрированию реагентов, прежде всего эфира, в мицеллах ПАВ. Количественной мерой эффективности сольubilизации субстрата выступают константы связывания K_S , закономерно уменьшающиеся в ряду K_S (VIII) $> K_S$ (IX) $> K_S$ (VII). Связывание нуклеофильного реагента – гипобромит-иона мицеллами (VII–IX) невелико и должно определяться, в основном, кулоновскими взаимодействиями (K_{BrO^-} в табл. 1). Величины K_{BrO^-} в пределах ошибки эксперимента практически совпадают между собой.

Одним из важнейших факторов, оказывающим влияние на скорости реакций в присутствии ПАВ различной структуры, выступают гидрофобные свойства субстрата. Показано, что нуклеофильность гипобромит-иона в процессах расщепления НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в присутствии детергентов (VII–IX) изменяется в том же порядке, что и в воде. В то же время, как следует из данных, представленных на рис.1, наблюдаемые константы скорости при $\text{pH} = \text{const}$ и $[\text{BrO}^-]_0 = \text{const}$ в присутствии ПАВ (VII–IX) возрастают $k_{\text{набл.}}(\text{НФДЭФС}) > k_{\text{набл.}}(\text{НФТС}) > k_{\text{набл.}}(\text{НФДЭФ})$, что является следствием более эффективной сольubilизации НФТС по сравнению с НФДЭФ: различия в значениях K_S (табл.1) для ПАВ (VII) и (IX) составляют $K_S(\text{НФТС}) / K_S(\text{НФДЭФ}) \approx 10$.

Величины наблюдаемых констант скорости – удобный экспериментальный параметр для оценки масштабов мицеллярных эффектов. В табл. 2 представлены отношения $k_{\text{набл.}}^i / k_{\text{набл.}}^a$ при варьируемых концентрациях детергентов (VII–IX) и гипобромит-иона.

Таблица 2
Наблюдаемые мицеллярные эффекты ПАВ в реакциях расщепления НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС; вода, 25°C

Субстрат	НФДЭФС				НФДЭФ				НФТС			
	VII	VIII	IX	V [10]	VII	VIII	IX	V [10]	VII	VIII	IX	V [10]
$[c]_0 \cdot 10^3$, моль/л	1,5	0,5	0,5	5,0	1,8	0,55	0,5	8	2,3	0,65	1,0	4,7
$[\text{BrO}^-]_0 \cdot 10^3$, моль/л	3,0	1,0	1,0	5,0	3,6	0,1	1,0	8	4,6	1,3	2,0	4,7
$k_{\text{набл.}}^m \cdot 10^3$, с ⁻¹	4,0	2,0	1,2	27	0,46	0,3	0,6	7,2	1,8	0,96	1,3	5,0
$k_{\text{набл.}}^b \cdot 10^3$, с ⁻¹	0,4	0,17	0,17	0,7	0,08	0,05	0,14	0,12	0,09	0,05	0,07	0,11
$k_{\text{набл.}}^m / k_{\text{набл.}}^b$	10	13	7	38	5	8	4	60	20	18	20	45

Минимальное увеличение скорости имеет место для наиболее реакционноспособного субстрата – НФДЭФС, максимальное для НФДЭФ и НФТС.

Мицеллярный катализ обычно является следствием ряда факторов, контролирующих скорость процесса. Прежде всего к таковым следует отнести: изменение нуклеофильной реакционной способности и концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе [14, 15]. С учетом того, что нуклеофильность гипобромит-иона при переносе процесса в мицеллярную фазу падает в 2–3 раза для всех субстратов, основной причиной роста наблюдаемых констант скорости выступает эффект концентрирования. Величина последнего составляет от ~ 10 (НФДЭФС) до ~ 50 (НФДЭФ, НФТС) раз.

Выводы. Синтезированы и идентифицированы дикаationные ПАВ с реакционноспособным противоионом с варьируемой длиной алкильного заместителя и мостикового звена.

Уникальным свойством дикаationных детергентов являются аномально низкие критические концентрации мицеллообразования, что позволяет проводить процесс разложения экотоксикантов в «мягких» условиях при концентрациях ПАВ в 10–100 раз меньших, чем в случае катионного детергента. Продемонстрировано, что расщепление 4-нитрофениловых эфиров фосфорных кислот ПАВ с реакционноспособным противоионом приводит к увеличению скорости реакции нуклеофильного замещения в ~ 10–50 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buncel, E. The α -effect and its modulation by solvent / E. Buncel, I.-H. Um // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 60, N 36. – P. 7801–7825.
2. Неорганические анионные кислородсодержащие α -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду α -нуклеофилов [Текст] / Ю.С. Симаненко, А.Ф. Попов, Т.М. Прокопьева и др. // *Журн. орган. химии.* – 2002. – Т. 38, вып. 9. – С. 1341–1353.
3. Кустов, Л.М. «Green Chemistry» – новое мышление [Текст] / Л.М. Кустов, И.П. Белецкая // *Рос. хим. журн.* – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 3–12.
4. Saikia, I. Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis [Text] / I. Saikia, A.V. Jyoti, P. Prodeep. // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – P. 6837–7042.
5. Synthesis of Cetyltrimethylammonium Tribromide (CTMATB) and its Application in the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. [Text] / K. Gar, A. K. Saikia, U. Bora et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. 44, N 12. – P. 4503 – 4505.
6. Synthesis of 5-Bromo-2-Furfural under Solvent-Free Conditions using 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tribromide as Brominating Agent [Text] / W. Xiangrui, P. Xinhua, D. Xiongzi, D. Zhihong, // *Asian J. Chem.* – 2012. – Vol. 24. – P. 927–928.
7. Silica-Supported Quinolinium Tribromide: A Recoverable Solid Brominating Reagent for Regioselective Monobromination of Aromatic Amines [Text] / Z. Li, X. Sun, L. Wang, Y. Li, Y. Ma // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 21. – P. 496–501.
8. Yang, C.-G. Synthesis of 6-Bromocoumarins using Tetrabutylammonium Tribromide as a Selective Brominating Agent and an Efficient Generator of HBr Synthesis of 5-Bromo-2-Furfural under Solvent-Free [Text] / C.-G. Yang, Y.-F. Wu, L.-M. Yang // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 56. – P. 606–608.
9. Новые источники «активного» галогена – дибромброматы бис(диалкиламид)водорода – эффективные реагенты для разрушения экотоксикантов [Текст] / Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов, М.К. Туровская и др. // *Журн. орган. химии.* – 2008. – Т. 44, вып. 5. – С. 649–658.
10. Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: I. Системы на основе органокомплексов дибромат-аниона [Текст] / М.К. Туровская, В.А. Михайлов, Н.И. Бураков и др. // *Журн. орган. химии.* – 2017. – Т. 53, вып. 3. – С. 353–360.
11. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis [Text] / T. Welton // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99, N 8. – P. 2071–2083.
12. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии [Текст] / К. Мартинек [и др.]; под ред. К.Л. Мителла. – М.: Мир, 1980. – С. 224–246.
13. Micelles of an Oxime-Functionalized Imidazolium Surfactant. Reactivities at Phosphoryl and Sulfonyl Groups [Text] // C. A. Bunton, Y. Simanenko, E. A. Karpichev, et al. // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – P. 581–582. // *Arkivoc.* – 2011. – P. 490–504.

14. Березин, И.В. Физико-химические основы мицеллярного катализа [Текст] // И.В. Березин, К. Мартинек, А.К. Яцимирский // Успехи химии. – 1973. – Т. 42, вып. 10. – С.1729–1753.
15. Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом [Текст] / Ю.С. Симаненко [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 238–244.

Поступила в редакцию 23.05.2018 г.

DICATIONIC QUATERNARY AMMONIUM SURFACTANTS WITH REACTIVE COUNTERION IN DECOMPOSITION OF ACYL SUBSTRATES

M.K. Turovskaya, T.M. Prokop'eva, B.V. Panchenko, V.A. Mikhailov

New sources of “active bromine” – dicationic quaternary ammonium surfactants with the reactive counterion were synthesized. The aqueous surfactants dissociate to produce tribromide anion which, depending on pH, generate hypobromite anion and hypobromous acid accompanied by the formation of micellar pseudophase. Nucleophilic reactivity of hypobromite ion toward 4-nitrophenyl esters of diethylphosphonic, diethylphosphoric and toluenesulfonic acids was studied. Micellar effects of the surfactants with reactive counterion in acyl transfer reactions were estimated.

Keywords: dicationic surfactants, organophosphorous compounds, hypobromite ion, micellar effects.

Туровская Мария Кендеховна

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
научный сотрудник;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Turovskaya Mariya Kendexevna

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Research fellow;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

кандидат химических наук, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
старший научный сотрудник;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Prokop'eva Tatyana Mefodieвна

Candidate of Chemical Sciences,
State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Senior research fellow;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Панченко Борис Васильевич

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
научный сотрудник;
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Panchenko Boris Vasilyevich

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
Research fellow;
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70

Михайлов Василий Александрович

кандидат химических наук;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Mikhailov Vasili Aleksandrovich

Candidate of Chemical Sciences;
State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,
283114, Donetsk, R. Luksemburg str., 70
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Научное издание

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

2018. – № 2

Редактор: *Е.В. Алтухов*
Технический редактор: *М.В. Фоменко*

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

Адрес редакции:
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
ул. Университетская, 24,
283001, г. Донецк
Тел: (062) 302-92-56, 302-92-93
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

Подписано в печать 03.09.2018 г.
Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Печать – цифровая. Усл. печ. л. 12,01.
Тираж 100 экз. Заказ. №

Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
283001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.
Тел.: (062) 302-92-27.

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