

ISSN 2415-7058

Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

3/2022

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Тел: +7 (856) 302-92-56, 302-09-92.

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

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

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

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
Протокол № 8 от 30.12.2022 г.*

© ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», 2022

Вестник Донецкого национального университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 3

Донецк 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Механика

Зыза А.В., Платонова Е.С. Резонансные прецессии гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона 3

Мазнев А.В., Белоконь Т.В., Горбунова Ю.С. Об одном классе решений уравнений движения гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил 11

Физика

Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В. Анализ особенностей кристаллизации *m*-терфенила из расплава по термограммам плавкости 22

Химические науки

Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Туровская М.К., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. Организованные микрогетерогенные системы на основе димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Функционализация мостикового звена 33

Лыга Р.И., Михальчук В.М., Могила Т.Н., Рудяк В.В. Термостабильные эпоксидно-кремнеземные композиты, полученные упрощенным золь-гель методом 41

Садовая И.В. Перекрестные эффекты структуры в реакциях фенилоксирана с *N*-ароилбензолсульфонамидами в присутствии пиридинов 52

Тюрина Т.Г., Заречная О.М., Кобзев С.П. Кинетика сополимеризации в двухкомпонентных системах, включающих *N*-винилпирролидон, малеиновый ангидрид и метилметакрилат, в отсутствие инициатора 57

Хилько С.Л., Котенко А.А. Тензиометрические свойства смесей дикатионных имидазольных ПАВ с белковыми полиэлектролитами 66

Биологические науки

Петкогло О.В., Сафонов А.И. Ретроспективный анализ интерьерной и ландшафтной фитооптимизации промышленной среды (к 100-летию профессора М.Л. Ревы) 72

Сафонов А.И. Опыт построения аутфитоиндикационных экологических шкал для антропогенно трансформированного региона 80

Bulletin of Donetsk National University

SCIENTIFIC JOURNAL

FOUNDED IN 1997

Series A. Natural Sciences

No 3

Donetsk 2022

CONTENTS

Mechanics

Zyza A.V., Platonova E.S. Resonant precessions of a gyrostat in a magnetic field taking into account the Barnett-London effect 3

Maznev A.V., Belokon T.V., Gorbunova Y.S. On one class of solutions to the equations of motion of a gyrostat under the action of potential and gyroscopic forces 11

Physics

Pokintelitsa E.A., Shchebetovskaya N.V. Analysis of the features of crystallization of *m*-terphenyl from the melt by thermograms of fusibility 22

Chemical sciences

Belousova I.A., Zubareva T.M., Turovskaya M.K., Razumova N.G., Gaidash T.S., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A. Organized microheterogeneous systems based on dicationic surfactants in base catalysed hydrolysis of acyl containing substrates. Spacer functionalization 33

Lyga R.I., Mikhal'chuk V.M., Mogila T.N., Rudyak V.V. Thermostable epoxy-silica composites obtained by a simplified sol-gel method 41

Sadovaya I.V. Structural cross effects in the reactions of phenyloxirane with *N*-aroylbenzenesulfonamides in the presence of pyridines 52

Tyurina T.G., Zarechnaya O.M., Kobzev S.P. Copolymerization kinetics in two-component systems including *N*-vinylpyrrolidone, maleic anhydride and methyl methacrylate in the absence of an initiator 57

Khil'ko S.L., Kotenko A.A. Tensiometric properties of mixtures of dicationic imidazolium surfactants with protein polyelectrolytes 66

Biological sciences

Petkoglo O.V., Safonov A.I. Retrospective analysis of interior and landscape phyto-optimization of the industrial environment (to the 100th anniversary of professor M.L. Reva) 72

Safonov A.I. Experience of constructing autphytoindication ecological scales for anthropogenically transformed region 80

МЕХАНИКА

УДК 531.38, 531.39

РЕЗОНАНСНЫЕ ПРЕЦЕССИИ ГИРОСТАТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ
С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА БАРНЕТТА – ЛОНДОНА

© 2022. А.В. Зыза, Е.С. Платонова

В статье рассмотрена задача о движении гиростата, имеющего неподвижную точку, в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Получены условия существования резонансных прецессионных движений динамически симметричного гиростата, которые характеризуются свойствами $\dot{\psi} = p\dot{\phi}$, где $\dot{\psi}$ – скорость прецессии, $\dot{\phi}$ – скорость собственного вращения, $p = \frac{m}{n}$, $m \in N$, $n \in N$). Исследованы случаи распределения масс гиростата, относящиеся к обобщенным условиям Ковалевской и Горячева – Чаплыгина.

Ключевые слова: гиростат, эффект Барнетта – Лондона, резонансные прецессии.

Введение. Прецессионные движения систем связанных твердых тел класса гиростат находят широкое применение в эксплуатации технических объектов (роботов, манипуляторов, гироскопических систем). В книге Ф. Кляйна и А. Зоммерфельда [1] исследованы движения гироскопа Лагранжа в реальных условиях, то есть с учетом взаимодействия с внешней средой. А.Ю. Ишлинский [2] описал прецессии тел в теории гироскопии. Обзор результатов, полученных в моделировании прецессионных движений систем твердых тел в динамике гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил, и в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона, подробно изложен в обзорной монографии Г.В. Горра, А.В. Мазнева, Е.К. Щетининой [3]. В ней отмечены результаты в классической задаче: Д. Гриоли [4], посвященные изучению регулярных прецессий тяжелого твердого тела относительно наклонной оси; А. Брессана [5] по нахождению прецессий относительно горизонтальной оси; Г.В. Горра [6], который показал единственность прецессий общего вида [7], характеризующейся постоянством произведения скоростей прецессии и собственного вращения. В динамике систем твердых тел под действием силы тяжести получены регулярные прецессии гироскопа Лагранжа [8] и движения совокупности гироскопов Лагранжа и Гесса [9] (гироскопы Лагранжа совершают регулярные прецессии, а гироскопы Гесса – полурегулярные прецессии). Прецессионно-изоконические движения относятся к простейшему классу резонансных прецессий, так они определяются равенством $\dot{\psi} = \dot{\phi}$, ($\dot{\psi}$ – скорость прецессии гиростата, $\dot{\phi}$ – скорость его собственного вращения). Данные движения объединены свойством прецессионности (постоянен угол между двумя осями l_1 , l_2 , где l_1 – неизменно связана с телом, l_2 – неподвижна в пространстве) и свойством изометричности подвижного и неподвижного годографов угловой скорости. А.В. Мазнев [10] исследование главных осей инерции твердого тела в случае резонансных регулярных прецессий проводил без учета их существования в конкретной задаче динамики.

В данной статье резонансные прецессии гиростата рассмотрены в задаче о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта – Лондона. Класс этих движений описывается равенством $\dot{\psi} = p\dot{\phi}$, где $p = \frac{m}{n}$ ($m \in N$, $n \in N$). В

предположении, что гириостат является динамически симметричным гироскопом, построены новые решения уравнений движения. Рассмотрен пример, для которого главные моменты инерции A_1, A_2, A_3 удовлетворяют условиям $A_2 = A_1 = 2A_3$; а $\psi(t)$ и $\varphi(t)$ являются элементарными функциями времени.

1. Постановка задачи. Рассмотрим задачу о движении гириостата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта – Лондона [11, 12]. Несмотря на то, что эти эффекты имеют различные физические свойства (эффект Барнетта состоит в том, что нейтральный ферромагнетик при вращении в магнитном поле становится намагниченным вдоль оси вращения; эффект Лондона объясняет движения сверхпроводящего твердого тела в магнитном поле). Магнитный момент, возникающий при указанных движениях, связан с угловой скоростью ω равенством $B = B\omega$ (где B – некоторый симметричный оператор). Объяснение указанных эффектов дано в [13, 14]. Запишем уравнения движения гириостата в обозначениях [15]:

$$A\dot{\omega} = (A\omega + \lambda) \times \omega + B\omega \times v + v \times (Cv - s), \quad (1.1)$$

$$\dot{v} = v \times \omega, \quad (1.2)$$

где $\omega = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ – вектор угловой скорости гириостата; $v = (v_1, v_2, v_3)$ – единичный вектор напряженности магнитного поля; $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ – вектор постоянного гириостатического момента; $s = (s_1, s_2, s_3)$ – вектор обобщенного центра масс гириостата; $A = \text{diag}(A_1, A_2, A_3)$ – тензор инерции; $B = \text{diag}(B_1, B_2, B_3)$ – матрица, характеризующая эффект Барнетта – Лондона; $C = \text{diag}(C_1, C_2, C_3)$ – матрица, определяющая потенциальные силы; точка над переменными $\omega(t), v(t)$ обозначает дифференцирование по времени t . Уравнения (1.1), (1.2) имеют два первых интеграла

$$v \cdot v = 1, \quad (A\omega + \lambda) \cdot v = k, \quad (1.3)$$

где $k = \text{const}$.

Опишем прецессионные движения гириостата, имеющего неподвижную точку. Пусть вектор a является единичным и принадлежит главной оси l_1 подвижной системы координат $Ox_1y_1z_1$, то есть $a = (0, 0, 1)$.

Запишем инвариантные соотношения (ИС), характеризующие прецессионные движения гириостата относительно вектора $v \in l_2$ [6, 15]

$$a \cdot v = a_0, \quad \omega = \dot{\varphi}a + \dot{\psi}v, \quad (1.4)$$

где $a_0 = \cos \theta_0$; угол θ_0 и функции $\varphi(t), \psi(t)$ можно интерпретировать, как углы Эйлера прецессионной системы координат [16]. Запишем векторы v, ω в подвижной системе координат

$$v = a'_0 \sin \varphi \cdot i_1 + a'_0 \cos \varphi \cdot i_2 + a'_0 \cdot i_3, \quad (1.5)$$

$$\omega = a'_0 \dot{\psi} \sin \varphi \cdot i_1 + a'_0 \dot{\psi} \cos \varphi \cdot i_2 + (\dot{\varphi} + a_0 \dot{\psi}) \cdot i_3. \quad (1.6)$$

Здесь $a'_0 = \sin \theta_0$; i_1, i_2, i_3 – единичные векторы подвижной системы координат.

Сформулируем постановку задачи. Найти условия существования у уравнений (1.1), (1.2), решений (1.5), (1.6) в случае динамически симметричного гириостата

$$A_2 = A_1$$

для класса резонансных прецессий гириостата, имеющих вид

$$\dot{\psi} = p\dot{\varphi}, \quad (1.7)$$

где

$$p = \frac{m}{n} \quad (m \in N, n \in N).$$

В силу неравенств треугольника на главные моменты инерции необходимо полагать

$$2A_1 > A_3. \quad (1.8)$$

2. Преобразование уравнения (1.1) на ИС (1.4). Подставим ω из системы (1.4) в уравнение (1.1)

$$\ddot{\phi}Aa + \ddot{\psi}Av = \dot{\phi}\dot{\psi}[2(Av \times a) - Sp(A)(v \times a)] + \dot{\phi}^2(Aa \times a) + \dot{\psi}^2(Av \times v) + \dot{\phi}[(Ba \times v) + (\lambda \times a)] + \dot{\psi}[(Bv \times v) + (\lambda \times v)] - v \times (Cv - s), \quad (2.1)$$

где $Sp(A) = 2A_1 + A_3$ – след матрицы A .

Следуя подходу в исследовании прецессий гиростата, предложенного в [3, 15], рассмотрим уравнение (2.1) в независимом базисе $v, a, v \times a$ (случай $v \parallel a$ приводит к равномерным вращениям гиростата, что исключается в постановке задачи). Очевидно, что проекция левой и правой частей (2.1) на вектор v совпадает с интегралом моментов из (1.3) на ИС (1.4).

$$\dot{\phi}(Aa \cdot v) + \dot{\psi}(Av \cdot v) = k - (\lambda \cdot v), \quad (2.2)$$

так как на основании (1.2) имеем $\dot{v} = \dot{\phi}(v \times a)$.

Выпишем дифференциальные уравнения, которые следуют из (2.1) при скалярном умножении на векторы a и $v \times a$:

$$\ddot{\phi}(Aa \cdot a) + \ddot{\psi}(Aa \cdot v) = -\dot{\psi}^2[a \cdot (Av \times v)] + \dot{\phi}[a \cdot (Ba \times v)] + \dot{\psi}[a \cdot (Bv \times v) + a \cdot (\lambda \times v)] + [a \cdot (s \times v)] + [a \cdot (v \times Cv)], \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} & \dot{\phi}[Aa \cdot (v \times a)] + \dot{\psi}[Av \cdot (v \times a)] + \dot{\phi}\dot{\psi}[Sp(A) \cdot [a_0^2 - 2(Av \cdot v) + \\ & + 2a_0(Aa \cdot v)] - \dot{\phi}^2[(Aa \cdot v) - a_0(Aa \cdot a)] - \dot{\psi}^2[a_0(Av \cdot v) - (Aa \cdot v)] + \\ & + \dot{\phi}[a_0(\lambda \cdot a) - (\lambda \cdot v) + (Ba \cdot a) - a_0(Ba \cdot v)] + \dot{\psi}[(\lambda \cdot a) - a_0(\lambda \cdot v) + (Ba \cdot v) - \\ & - a_0(Bv \cdot v)] + (a \cdot s) - a_0(s \cdot v) + a_0(Cv \cdot v) - (Ca \cdot v) = 0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Подставим $\dot{\psi} = p\dot{\phi}$ из (1.7) и вектор v из (1.5) в уравнения (2.2)-(2.4)

$$\dot{\phi} = \frac{k_0 - a'_0 \lambda_1 \sin \varphi - a'_0 \lambda_2 \cos \varphi}{M_0}, \quad (2.5)$$

$$A_3(1 + a_0 p)\ddot{\phi} = c_2 \sin 2\varphi + a'_0(s_1 \cos \varphi - s_2 \sin \varphi) + p\dot{\phi}[b_2 \sin 2\varphi + a'_0(\lambda_1 \cos \varphi - \lambda_2 \sin \varphi)], \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} & a_0'^2 p N_0 \dot{\phi}^2 + \dot{\phi}[B_0 - a'_0(1 + a_0 p)(\lambda_1 \sin \varphi + \lambda_2 \cos \varphi) + a_0 p b_2 \cos 2\varphi] + D_0 + \\ & + a_0[c_2 \cos 2\varphi - a'_0(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi)] = 0, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} k_0 &= k - a_0 \lambda_3, M_0 = a_0'^2 p A_1 + a_0(1 + a_0 p) A_3, c_2 = \frac{1}{2} a_0'^2 (C_2 - C_1), \\ b_2 &= \frac{1}{2} a_0'^2 (B_1 - B_2), B_0 = a_0'^2 \left[p \lambda_3 + B_3(1 + a_0 p) - \frac{1}{2} a_0 p (B_1 + B_2) \right], \\ N_0 &= (1 + a_0 p) A_3 - a_0 p A_1, D_0 = a_0'^2 \left[s_3 + \frac{a_0}{2} (C_1 + C_2 - 2C_3) \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Если в соотношении (2.6) положить

$$1 + a_0 p = 0,$$

то из уравнения (2.5), в силу значения M_0 , из (2.8) имеем

$$\dot{\phi} = \frac{k_0 - a'_0(\lambda_1 \sin \varphi + \lambda_2 \cos \varphi)}{a_0'^2 p A_1}. \quad (2.9)$$

При подстановке $\dot{\phi}$ из (2.9) в уравнения (2.6), (2.7) получим функцию от φ , которая должна быть равна нулю при всех значениях аргумента. Тогда требуется рассмотреть два варианта.

Первый вариант отвечает равенствам $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 0$. Он в силу (2.5) соответствует случаю регулярных прецессий (его изучим ниже в рамках особого случая $M_0 = 0$).

Второй вариант характеризуется равенством $b_2 = 0$, или условием

$$B_2 = B_1. \quad (2.10)$$

Вариант (2.10) целесообразно рассматривать при изучении общего случая, полагая $M_0 \neq 0$, $1 + a_0 p \neq 0$. Поэтому для исследования уравнений (2.6), (2.7) найдем из (2.9) вторую производную $\ddot{\phi}$:

$$\ddot{\phi} = -\frac{a'_0(\lambda_1 \cos \varphi - \lambda_2 \sin \varphi)\phi}{M_0}. \quad (2.11)$$

Внесем ϕ из (2.9), $\ddot{\phi}$ из (2.11) в уравнение (2.6) и потребуем, чтобы приведенное уравнение было тождеством по переменной φ . Тогда найдем условие $b_2 = 0$, или равенство (2.10) (естественно, что при этом $\lambda_1^2 + \lambda_2^2 \neq 0$), а также условия на параметры задачи:

$$\lambda_2 = 0, s_2 = 0, \lambda_1^2 L_0 = M_0^2(C_2 - C_1), s_1 M_0^2 = -k_0 \lambda_1 L_0, \quad (2.12)$$

где

$$L_0 = (1 + a_0 p)A_3 + pM_0. \quad (2.13)$$

Рассматривая уравнения (2.5), (2.7) с помощью вышеизложенного метода изучения (2.5), (2.6), в силу (2.8) получим

$$a_0 M_0^2(C_2 - C_1) - a_0'^2 p N_0 - (1 + a_0 p)M_0 = 0, \quad (2.14)$$

$$a_0 s_1 M_0^2 + [k_0(1 + a_0 p)N_0 + M_0 B_0]\lambda_1 = 0, \quad (2.15)$$

$$a_0'^2 p N_0 \left(k_0^2 + \frac{1}{2} a_0'^2 \lambda_1^2\right) + k_0 B_0 M_0 + M_0^2 D_0 = 0. \quad (2.16)$$

Следовательно, равенства (2.10), (2.12), (2.14)–(2.16) являются условиями существования решения (2.9) для уравнений (2.6), (2.7).

3. Исследование системы (2.12), (2.14)–(2.16). Исключим в уравнении (2.14) параметр $M_0^2(C_2 - C_1)$ с помощью условий (2.12) и обозначений (2.8), (2.13). Тогда получим условие только на параметр $a_0 p$ и главные моменты инерции A_1 и A_3 :

$$a_0 p(A_1 - A_3) = A_1 + A_3. \quad (3.1)$$

Аналогично, избавляясь в (2.15) от выражения $s_1 M_0^2$, с помощью четвертого равенства из (2.12), установим условие на параметр k_0 :

$$k_0[2(1 + a_0 p)A_3 + p(A_1 - 2a_0)A_1] + [a_0'^2 p A_1 + a_0(1 + a_0 p)A_3] \times \\ \times [p\lambda_3 + B_3(1 + a_0 p) - a_0 p B_1] = 0. \quad (3.2)$$

Коэффициент при k_0 в уравнении (3.2) с учетом (3.1) равен нулю, если

$$p = 2, \quad a_0 = \frac{A_1 + A_3}{2(A_1 - A_3)}. \quad (3.3)$$

Второе условие из (3.3) может выполняться на основании (1.8), если, например, $A_1 = 4A_3$ (аналог условия Горячева-Чаплыгина). При наличии ограничений (3.3) равенство (3.2) можно применять для нахождения параметра λ_3 :

$$\lambda_3 = \frac{1}{2}[a_0 p B_1 - (1 + a_0 p)B_3]. \quad (3.4)$$

Изучим сначала условие (3.1). Очевидно, что равенство $A_3 = A_1$ выполняться не может. Запишем (3.1) в виде

$$a_0 = \frac{A_1 + A_3}{p(A_1 - A_3)}. \quad (3.5)$$

В силу неравенств треугольника на главные моменты инерции (1.8) промежутки изменения параметра $a_0 \in (-1; 1)$ из (3.5) таковы:

$$p > 2, \quad 1/p < a_0 < 1, \\ p > 3, \quad -1 < a_0 < -1/p.$$

Приведем несколько примеров: первый пример отвечает обобщенным условиям Ковалевской: $A_2 = A_1 = 2A_3$; второй пример – обобщенным условиям Горячева – Чаплыгина: $A_2 = A_1 = 4A_3$ (параметр s_3 в общем случае отличен от нуля). Для первого примера из (3.5) имеем

$$a_0 = \frac{3}{p}, (p > 3), \quad (3.6)$$

для второго примера из (3.5) получим

$$a_0 = \frac{5}{3p} (p > 2). \quad (3.7)$$

Запишем пары чисел $(p; a_0)$ в случаях (3.6), (3.7) (для простоты полагаем $p \in N$). При этом в случае Горячева – Чаплыгина учтем (3.3). Тогда имеем

$$(p = 4; a_0 = \frac{3}{4}), (p = 5; a_0 = \frac{3}{5}), \dots, (p = N; a_0 = \frac{3}{N}); \quad (3.8)$$

$$(p = 2; a_0 = \frac{5}{6}), (p = 3; a_0 = \frac{5}{9}), \dots, (p = N; a_0 = \frac{5}{N}). \quad (3.9)$$

Таким образом соотношения (3.8), (3.9) определяют семейство резонансных процессов гиростата.

Обсудим полученные условия (2.10), (2.12), (2.16), (2.18), считая $\lambda_2 = 0$, $s_2 = 0$. Будем полагать, что параметр λ_1 является независимым параметром. Тогда первое равенство из (2.12) можно рассматривать как уравнение для нахождения $C_2 - C_1$; второе равенство из (2.12) – для нахождения параметра s_1 (в силу (3.2) постоянная k_0 не зависит от λ_1 и может быть либо произвольной, либо фиксированной). Как уже отмечено выше, анализ уравнения (3.2) выполнен в полном объеме (см. формулы (3.3), (3.4)). В силу вида параметра D_0 из системы (2.8) уравнение (2.16) будем использовать для определения s_3 . Так как $\lambda_2 = 0$, $s_2 = 0$, то векторы λ и s лежат в главной плоскости Oxz подвижной системы координат. Отметим, что анализ равенства (3.1) приведен выше; можно к соотношениям (3.8), (3.9) добавить и случай $p = \frac{m}{n}$, где $m \in N$, $n \in N$, $\frac{m}{n} > 3$. Свойство $1 + a_0 p = 0$, которое не учтено при рассмотрении общего случая, не может иметь равенство (3.1).

4. Интегрирование уравнения (2.9). Так как $\lambda_2 = 0$, то вводя обозначения

$$\beta_0 = \frac{k_0}{a_0'^2 p A_1}, \quad \gamma_0 = -\frac{a_0' \lambda_1}{a_0'^2 p A_1}, \quad (4.1)$$

из формулы (2.9) имеем

$$\dot{\varphi} = \beta_0 + \gamma_0 \sin \varphi. \quad (4.2)$$

Поскольку параметр λ_1 во втором равенстве из (4.1) является свободным, то в уравнении (4.2) будем полагать $\beta_0^2 > \gamma_0^2$. Тогда из уравнения (4.2) следует, что $\varphi(t)$ при $\beta_0 > 0$ – монотонная функция времени

$$\varphi(t) = 2 \arctg \frac{\beta_0 t g t}{\sqrt{\beta_0^2 - \gamma_0^2 - \gamma_0 \cdot t g t}}$$

Запишем решение (1.5), (1.6) при полученных результатах

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t) &= a_0' \sin \varphi(t) \cdot \mathbf{i}_1 + a_0' \cos \varphi(t) \cdot \mathbf{i}_2 + a_0 \cdot \mathbf{i}_3, \\ \boldsymbol{\omega}(t) &= a_0' p (\beta_0 + \gamma_0 \sin \varphi(t)) [(\sin \varphi(t) \cdot \mathbf{i}_1 + \cos \varphi(t) \cdot \mathbf{i}_2) a_0' + (1 + a_0 p) \mathbf{i}_3]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Таким образом, уравнения (1.1) допускают решение (4.3), которое выражается в виде элементарных функций времени.

5. Особый случай $M_0 = 0$. В силу обозначений (2.8) имеем

$$a_0'^2 p A_1 + a_0(1 + a_0 p) A_3 = 0. \quad (5.1)$$

Из уравнения (2.5) следует

$$k_0 = 0, \lambda_1 = 0, \lambda_2 = 0. \quad (5.2)$$

Очевидно, что в (5.1) $1 + a_0 p \neq 0$. Поскольку в общем случае вариант сферического распределения масс гиростата невозможен, то его целесообразно рассматривать в данном пункте.

При $A_3 = A_1$ из равенства (5.1) получим $p = -a_0$. Кроме условия (5.1) положим $b_2 = 0$ ($B_2 = B_1$). Тогда уравнение (2.6) интегрируется относительно функции $\dot{\varphi}^2$:

$$\dot{\varphi}^2 = \frac{2}{A_1 a_0'^2} \left[-\frac{1}{2} c_2 \cos 2\varphi + a_0'(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) + \mu_0 \right], \quad (5.3)$$

где μ_0 – произвольная постоянная. Уравнение (2.7) запишем так

$$B_0^2 \dot{\varphi}^2 = \{-a_0 a_0'^2 A_1 \dot{\varphi}^2 + D_0 + a_0[c_2 \cos 2\varphi - a_0'(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi)]\}^2. \quad (5.4)$$

Внесем в правую часть (5.4) $\dot{\varphi}^2$ из (5.3):

$$B_0^2 \dot{\varphi}^2 = [2a_0 c_2 \cos 2\varphi - 3a_0 a_0'(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) + D_0]^2. \quad (5.5)$$

Если подставить в левую часть (5.5) $\dot{\varphi}^2$ из (5.3) и потребовать, чтобы полученное уравнение было тождеством по φ , то в силу $a_0 \neq 0$ получим условие

$$c_2 = 0. \quad (5.6)$$

При выполнении равенства (5.6) уравнение (5.5) совместно с уравнением (5.3) при наличии дополнительных равенств

$$s_1 = 0, s_2 = 0. \quad (5.7)$$

Запишем формулу (5.3) на основании условий (5.6), (5.7):

$$\dot{\varphi} = \frac{1}{a_0'} \sqrt{\frac{2\mu_0}{A_1}} = \mu_1, \quad (5.8)$$

то есть, в силу (5.8), прецессия гиростата является регулярной. Параметр μ_1 из (5.8) удовлетворяет уравнению (2.7), если выполняется равенство

$$a_0 a_0'^2 A_1 \mu_1^2 - \mu_1 B_0 - D_0 = 0, \quad (5.9)$$

где

$$B_0 = a_0'^2 (-a_0 \lambda_3 + a_0'^2 B_3 + a_0^2 B_1), D_0 = a_0'^2 [s_3 + a_0(C_1 - C_3)].$$

Значения B_0, D_0 в уравнении (5.9) должны удовлетворять условию

$$B_0^2 + 4a_0 a_0'^2 A_1 D_0 > 0. \quad (5.10)$$

Поскольку параметр D_0 входит в левую часть неравенства линейно, то выбором значения s_3 можно добиться выполнения условия (5.10).

Запишем решение (1.5), (1.6) при учете условия $p = -a_0$ и функции $\varphi(t) = \mu_1 t + \varphi_0$:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t) &= a_0' (\sin(\mu_1 t + \varphi_0) \cdot \mathbf{i}_1 + \cos(\mu_1 t + \varphi_0) \cdot \mathbf{i}_2 + a_0 \cdot \mathbf{i}_3), \\ \boldsymbol{\omega}(t) &= -a_0' \mu_1 \{a_0 [\sin(\mu_1 t + \varphi_0) \cdot \mathbf{i}_1 + \cos(\mu_1 t + \varphi_0) \cdot \mathbf{i}_2] - a_0' \cdot \mathbf{i}_3\}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Таким образом, построено решение (5.11) уравнений (1.1), (1.2), которые при условиях (2.10), $p = -a_0$, (5.2), (5.7)–(5.9) описывает регулярную прецессию гиростата, имеющую свойство резонансности по скоростям прецессии и собственного вращения, если $a_0 = -\frac{m}{n}$ ($m \in N, n \in N, m < n$) и гиростат является динамически симметричным гироскопом.

Заключение. В статье рассмотрена задача о прецессионных движениях гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Предполагается, что гиростат является динамически симметричным гироскопом, а скорости прецессии и собственного вращения соизмеримы ($\dot{\psi} = p\dot{\phi}$, $p = \frac{m}{n}$, $m \in N$, $n \in N$). Построены два класса резонансных прецессии гиростата. Первый класс относится к прецессии общего вида ($\dot{\phi} \neq \text{const}$); с помощью обобщенных условий Ковалевской и Горячева-Чаплыгина найдены значения угла нутации, которые зависят от параметра p и главных моментов инерции гиростата (в первом случае $p > 3$, а во втором $p \geq 2$). Решение уравнений движения описывается элементарными функциями времени. Второй класс резонансных прецессий гиростата характеризуется регулярными прецессиями. Для него в предположении сферического распределения масс гиростата установлено равенство $p = -a_0$ ($a_0 = \cos \theta_0$, θ_0 – угол нутации). Полагая в нем $a_0 = -\frac{m}{n}$ ($m \in N$, $n \in N$, $m < n$), получаем целое семейство резонансных прецессий. Важно отметить, что компоненты гиростатического момента отличны от нуля, что означает возможность управления параметрами λ_1 , λ_2 для получения резонансных прецессий гиростата.

Авторы статьи благодарят профессора Горра Г.В. за постановку рассматриваемой задачи и его ценные указания при обсуждении результатов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klein F. Über die Theorie des Kreisels / Klein F., Sommerfeld A. – New York e.a. Johnson reprint corp., 1965. – 966 p.
2. Ишлинский А.Ю. Ориентация, гироскопы и инерциальная навигация / А.Ю. Ишлинский. – М.: Наука, 1976. – 672 с.
3. Горр Г.В. Прецессионные движения в динамике твердого тела и в динамике систем связанных твердых тел / Г.В. Горр, А.В. Мазнев., Е.К. Щетинина. – Донецк: ДонНУ, 2009. – 222 с.
4. Grioli G. Esistenza e determinazione delle precessioni regolari dinamicamente possibili per un solido pesante asimmetrico / G. Grioli // Ann. Mat. Pura et appl. – 1947. – S. 4. Vol. 26, face. 3-4. – P. 271-281.
5. Bressan A. Sulle precessioni d'un corpo rigido costituenti moti di Hess / A. Bressan // Rend. Semin. Mat. Univ. Padova. – 1957. – Vol. 27. – P. 276-283.
6. Горр Г.В. Прецессионные движения в динамике твердого тела и динамике систем связанных твердых тел / Г.В. Горр // Прикл. математика и механика. – 2003. – Т. 67, вып. 4. – С. 573-587.
7. Докшевич А.И. Решения в конечном виде уравнений Эйлера-Пуассона / А.И. Докшевич. – К.: Наук. думка, 1992. – 168 с.
8. Харламов П.В. Об уравнениях движения системы твердых тел / П.В. Харламов // Механика твердого тела. – 1972. – Вып. 4. – С. 52-73
9. Горр Г.В. Об одном новом классе движений системы тяжелых шарнирно связанных твердых тел / Г.В. Горр, В.Н. Рубановский // Прикл. математика и механика. – 1988. – Т. 50, вып. 5. – С. 707-712.
10. Мазнев А.В. Исследование движения главных осей инерции твердого тела с неподвижной точкой в случае регулярных прецессий / А.В. Мазнев // Механика твердого тела. – 2020. – Вып. 20. – С. 24-42.
11. Barnett S.I. Gyromagnetic and Electron – Inertia Effects/ S.J. Barnett // Rev. Modern. Phys. – 1935, Vol. 7(2). – P. 129-166.
12. London F. Superfluids / F. London, H. London. – I.N.Y.: Wiley Inc. – 1950. – 372 p.
13. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель, М.: Физматгиз. – 1963. – 696 с.
14. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука. – 1982. – 620 с.
15. Горр Г.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев. – Донецк: ДонНУ, 2010. – 364 с.
16. Горр Г.В. О движении главных осей твердого тела, имеющего неподвижную точку, в случае прецессий относительно вертикали / Г.В. Горр, Т.В. Балаклицкая // Механика твердого тела. – 2019. Вып. 49. – С. 57-66.

Поступила в редакцию 11.10.2022 г.

RESONANT PRECESSIONS OF A GYROSTAT IN A MAGNETIC FIELD TAKING INTO ACCOUNT
THE BARNETT – LONDON EFFECT

A.V. Zyza, E.S. Platonova

The article considers the problem of the motion of a gyrostator having a fixed point in a magnetic field taking into account the Barnett-London effect. The conditions for the existence of resonant precessional motions of a dynamically symmetric gyrostator are obtained, which are characterized by the properties $\dot{\psi} = p\dot{\phi}$, ψ where is the precession velocity, $\dot{\phi}$ is the rate of proper rotation, $p = \frac{m}{n}$, $m \in \mathbb{N}$, $n \in \mathbb{N}$). The cases of gyrostator mass distribution related to generalized Kovalevskaya and Goryachev – Chaplygin conditions are investigated.

Keywords: gyrostator, Barnett-London effect, resonant precessions.

Зыза Александр Васильевич

Доктор физико-математических наук, доцент;
доцент кафедры высшей математики и
методики преподавания математики
ГОУ ВПО «Донецкий национальный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: z9125494@mail.ru

Zyza Alexander Vasilievich

Candidate of Physico-Mathematical Sciences,
Docent; Associate Professor at the Department of
higher mathematics and mathematics teaching
techniques,
Donetsk National University Donetsk, DPR, RF.
E-mail: z9125494@mail.ru

Платонова Елена Сергеевна

Старший преподаватель кафедры прикладной
математики и теории систем управления
ГОУ ВПО «Донецкий национальный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: elenasergeevna9@mail.ru

Platonova Elena Sergeevna

Senior Lecturer, Department of applied
mathematics and control systems theory,
Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.
E-mail: elenasergeevna9@mail.ru

УДК 531.38; 531.39

**ОБ ОДНОМ КЛАССЕ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ГИРОСТАТА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ И ГИРОСКОПИЧЕСКИХ СИЛ**© 2022. *А.В. Мазнев, Т.В. Белоконь, Ю.С. Горбунова*

В статье рассмотрены условия существования полурегулярных прецессий первого типа в задаче о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил. Используя инвариантные соотношения, описывающие данные прецессии, и уравнения движения гиростата с переменным гиростатическим моментом, найдены новые случаи интегрируемости в квадратурах уравнений класса Кирхгофа-Пуассона.

Ключевые слова: гиростат, потенциальные и гироскопические силы, прецессии.

Введение. В статье рассматривается система связанных твердых тел, моделируемая гиростатом. Имеют место различные определения гиростата: в работах У. Томсона [1], В. Вольтерра [2], А. Грея [3], под гиростатом понимается система твердых тел, распределение масс которых не изменяется; в работе Н.Е. Жуковского [4] гиростат трактуется как система тело-жидкость, в которой тело содержит полости, заполненные идеальной жидкостью. Более общие модели гиростата изучались в статьях В.В. Румянцева [5], П.В. Харламова [6], поскольку ими гиростат определяется как в виде системы твердых тел, где несомые тела (ротаторы) динамически и статически уравновешены. Й. Виттенбург [7] рассматривал гиростаты более общего вида. Актуальность применения модели гиростата отмечена в статьях [8–11]. Движение гиростата в полях сложной структуры исследовалось в книге [12]. При этом изучение движения гиростата посвящено прецессиям гиростата, то есть движениям, при которых постоянен угол между двумя осями l_1 и l_2 (ось l_1 связана с телом-носителем, ось l_2 неподвижна в пространстве). В классической задаче о движении тяжелого твердого тела, имеющего неподвижную точку, имеют место регулярные прецессии относительно вертикали, регулярные прецессии относительно наклонной оси [13], прецессии общего вида [14], прецессии гироскопа В. Гесса относительно горизонтальной оси (см. обзорную статью [15] и монографии [16, 17]). Регулярные прецессии гироскопа Лагранжа нашли применение в задачах, в которых учитывается сопротивление со стороны поверхности вращения данного гироскопа [18].

В статье [15] дана классификация прецессионных движений твердого тела с неподвижной точкой. Как отмечено выше в задаче о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом прецессионные движения изучались в книге [12]. Отметим, что в [12] использовалась прецессионная система координат [19]. Данное свойство не позволяет получить геометрическое место осей l_1 в главной системе координат, а также функции углов прецессии и собственного вращения в этой системе координат. Поэтому в [20] применен подход, основанный на инвариантных соотношениях (ИС), предложенных в [21, 22].

В данной статье рассматриваются полурегулярные прецессии первого типа гиростата с переменным гиростатическим моментом в задаче о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил. Получены новые решения уравнений класса Кирхгофа-Пуассона, описывающие данные прецессии.

1. Постановка задачи. Для изучения уравнений движения гиростата с переменным гиростатическим моментом введем в теле-носителе главную систему

координат $Oxyz$ с единичными векторами $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$, где O – неподвижная точка. Обозначим в этой системе координат тензор инерции через $A = \text{diag}(A_1, A_2, A_3)$, гиростатический момент – $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$. Будем полагать, что S_0 – тело-носитель, S_1 – симметричный ротор, который вращается вокруг оси Oz с угловой скоростью $\dot{\alpha}(t)$, то есть для компонент гиростатического момента имеем равенства: $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = \lambda_3(t)$. Момент инерции ротора S_1 относительно оси Oz полагаем равным D_3^* . Введем основные обозначения задачи о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил: $\boldsymbol{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ – вектор угловой скорости гиростата; $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ – единичный вектор оси симметрии силовых полей; $B = \text{diag}(B_1, B_2, B_3)$ – матрица, характеризующая гироскопические силы; $C = \text{diag}(C_1, C_2, C_3)$ – матрица, характеризующая потенциальные силы, которые являются однородными многочленами по $v_i (i = \overline{1,3})$; $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ – вектор обобщенного центра масс гиростата; производная по времени функций $\omega_i(t), v_i(t) (i = \overline{1,3}), \lambda_3(t)$ будет обозначена точкой над этими переменными. Тогда уравнения движения гиростата запишем в виде [17, 23, 24]

$$A_1 \dot{\omega}_1 = (A_2 - A_3) \omega_2 \omega_3 - \omega_2 \lambda_3(t) + \omega_2 B_3 v_3 - \omega_3 B_2 v_2 + s_2 v_3 - s_3 v_2 + (C_3 - C_2) v_2 v_3, \quad (1.1)$$

$$A_2 \dot{\omega}_2 = (A_3 - A_1) \omega_3 \omega_1 - \omega_1 \lambda_3(t) + \omega_3 B_1 v_1 - \omega_1 B_3 v_3 + s_3 v_1 - s_1 v_3 + (C_1 - C_3) v_3 v_1, \quad (1.2)$$

$$A_3 \dot{\omega}_3 + \dot{\lambda}_3(t) = (A_1 - A_2) \omega_1 \omega_2 + \omega_1 B_2 v_2 - \omega_2 B_1 v_1 + s_1 v_2 - s_2 v_1 + (C_2 - C_1) v_1 v_2, \quad (1.3)$$

$$\dot{v}_1 = \omega_3 v_2 - \omega_2 v_3, \quad \dot{v}_2 = \omega_1 v_3 - \omega_3 v_1, \quad \dot{v}_3 = \omega_2 v_1 - \omega_1 v_2. \quad (1.4)$$

Уравнения (1.1)–(1.4) имеют два первых интеграла

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1, \quad (1.5)$$

$$A_1 \omega_1 v_1 + A_2 \omega_2 v_2 + (A_3 \omega_3 + \lambda_3(t)) v_3 - \frac{1}{2} (B_1 v_1^2 + B_2 v_2^2 + B_3 v_3^2) = k, \quad (1.6)$$

где k – произвольная постоянная.

Поскольку система дифференциальных уравнений (1.1)–(1.4) неавтономна, то для полного решения задачи о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом необходимо данные уравнения рассматривать совместно с уравнениями [6]

$$\dot{\lambda}_3(t) = L(t), \quad \lambda_3(t) = D_3^* [\dot{\alpha}(t) + (\boldsymbol{\omega}(t) \cdot \mathbf{i}_3)], \quad (1.7)$$

где D_3^* – момент инерции относительно оси Oz .

Согласно подходу [6] уравнения (1.7) можно изучать в двух вариантах: в первом варианте задается функция $L(t)$, которая является проекцией сил и моментов, действующих со стороны тела-носителя; во втором варианте задается скорость вращения $\dot{\alpha}$.

Следуя [21, 22], для уравнений (1.1)–(1.4) зададим три инвариантных соотношения (ИС)

$$\omega_i = \varepsilon_0 v_i + g(v_3) \beta_i, \quad (i = \overline{1,3}). \quad (1.8)$$

где $\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 = 1$. Отметим, что в [21, 22] рассмотрен более общий случай, – в задаче о движении твердого тела под действием потенциальных сил общего вида. В статье [20] для уравнений (1.1)–(1.4) изучался случай, когда в (1.8) функция $g(v_3)$ является постоянной. Запишем равенства (1.8) в векторной форме

$$\omega = \varepsilon_0 \mathbf{v} + g(v_3) \boldsymbol{\beta}, \quad (1.9)$$

При подстановке значений (1.8) в уравнения Пуассона (1.4) получим

$$\begin{aligned} \dot{v}_1 &= g(v_3)(\beta_3 v_2 - \beta_2 v_3), & \dot{v}_2 &= g(v_3)(\beta_1 v_3 - \beta_3 v_1) \\ \dot{v}_3 &= g(v_3)(\beta_2 v_1 - \beta_1 v_2). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Из уравнений (1.10) следует дополнительное ИС:

$$\beta_1 v_1 + \beta_2 v_2 + \beta_3 v_3 = c_0, \quad (1.11)$$

где c_0 – постоянная. В векторном виде ИС (1.11) можно записать в виде $\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{v} = c_0$, то есть в процессе движения гиростата постоянен угол между векторами $\boldsymbol{\beta}$ и $\mathbf{v}$. Такие движения называются прецессией гиростата относительно вертикали [16]. В силу (1.9) параметр ε_0 можно трактовать как скорость прецессии гиростата в главной системе координат [16], а функцию $g(v_3)$ – как скорость собственного вращения. Поскольку скорость прецессии гиростата постоянна, то данный класс относят к полурегулярным прецессиям первого типа [15,16]. Данный тип прецессии в задаче о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил частично исследован в монографии [12]. Однако метод получения результатов в [12] не позволяет установить геометрическое место концов вектора $\boldsymbol{\beta}$ в главной системе координат.

Из соотношений (1.5), (1.11) найдем функции [21]

$$\begin{aligned} v_1(v_3) &= \frac{1}{\varepsilon_0^2} [\beta_1(c_0 - \beta_3 v_3) + \beta_2 \sqrt{F(v_3)}], \\ v_2(v_3) &= \frac{1}{\varepsilon_0^2} [\beta_2(c_0 - \beta_3 v_3) - \beta_1 \sqrt{F(v_3)}], \end{aligned} \quad (1.12)$$

где $\varepsilon_0^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2$, а $F(v_3)$ имеет вид

$$F(v_3) = -v_3^2 + 2c_0\beta_3 v_3 + (\varepsilon_0^2 - c_0^2). \quad (1.13)$$

Зависимость $v_3(t)$ установим из третьего уравнения системы (1.10) путем обращения интеграла

$$\int_{v_3^{(0)}}^{v_3} \frac{dv_3}{g(v_3)\sqrt{F(v_3)}} = t - t_0, \quad (1.14)$$

где t_0 – начальное значение времени. Функция $F(v_3)$ имеет следующие свойства: $F(v_3) < 0$ при выполнении условия $|v_3| > 1$, дискриминант уравнения $F(v_3) = 0$ положителен при $|c_0| < 1$. Следовательно, при $|c_0| < 1$ решение (1.12)–(1.14) действительно.

Исследование условий существования решения (1.12)–(1.14) для уравнений (1.1)–(1.3) при условии $\beta_3 = 0$ показывает, что это решение существует при достаточно многочисленных условиях на параметры уравнений (1.1)–(1.3). В данной статье будем полагать $\beta_2 = 0$, $\beta_1 \neq 0$, $\beta_3 \neq 0$ и покажем, что существуют различные классы функций $g(v_3)$, для которых имеют место ИС (1.8), (1.11).

2. Редукция системы (1.1)–(1.3) на ИС (1.8), (1.11). Запишем соотношения (1.12) при условии $\beta_2 = 0$ ($\varepsilon_0 = \beta_1$)

$$v_1 = \frac{1}{\beta_1} (c_0 - \beta_3 v_3), \quad v_2 = -\frac{1}{\beta_1} \sqrt{F(v_3)}, \quad (2.1)$$

а также уравнения (1.10)

$$\dot{v}_1 = \beta_3 v_2 g(v_3), \quad \dot{v}_2 = g(v_3)(\beta_1 v_3 - \beta_3 v_1), \quad \dot{v}_3 = -\beta_1 v_2 g(v_3). \quad (2.2)$$

Поскольку второе соотношение из (1.5) является первым интегралом уравнений (1.1)–(1.4), то в качестве приведенной системы уравнений будем рассматривать уравнение, которое находим в результате исключения функции $\lambda_3(t)$ из уравнений (1.1), (1.2), уравнение (1.3) с учетом (1.5) и интеграл моментов из (1.6). Чтобы в данных преобразованиях не входила функция $F(v_3)$, то в (1.1)–(1.3) положим

$$s_2 = 0. \quad (2.3)$$

Тогда указанная преобразованная система примет вид

$$A_1 \beta_1^2 g(v_3) g'(v_3) v_1 v_3 - A_1 \beta_1 c_0 g^2(v_3) + g(v_3) [(2\beta_3 D_1 v_1 - \beta_1 D_2 v_3) v_3 + \beta_1 (p_0 + D_1 v_1^2 + D_3 v_3^2)] - v_3^2 (D_0 v_1 + s_1) = 0, \quad (2.4)$$

$$-A_1 \beta_1^2 (\beta_1 g(v_3) + \varepsilon_0 v_1) g(v_3) g'(v_3) + \beta_1 \beta_3 [\varepsilon_0 (2A_1 - A_2) + B_2] g^2(v_3) - g(v_3) (2\varepsilon_0 \beta_3 v_1 D_1 - \beta_1 D_5 v_3 - \beta_1 s_3) + v_3 (D_0 v_1 + s_1) = 0, \quad (2.5)$$

$$\lambda_3(t) + A_3 \omega_3 = \frac{1}{v_3} (p_0 - \beta_1 A_1 v_1 g(v_3) + D_1 v_1^2 + D_3 v_3^2), \quad (2.6)$$

где функция $v_1 = v_1(v_3)$ определена первым равенством системы (2.1), а в качестве параметров введены обозначения

$$\begin{aligned} D_0 &= \varepsilon_0^2 (A_1 - A_2) + \varepsilon_0 (B_2 - B_1) + C_2 - C_1, \\ D_1 &= \frac{1}{2} [B_1 - B_2 - 2\varepsilon_0 (A_1 - A_2)], \quad D_2 = B_3 + \varepsilon_0 (A_1 + A_2), \\ D_3 &= \frac{1}{2} (B_3 - B_2 + 2\varepsilon_0 A_1), \quad D_4 = D_3 - D_2 = -\frac{1}{2} (B_2 + B_3 + \varepsilon_0 A_1), \\ D_5 &= C_2 - C_3 + \varepsilon_0 B_2 + \varepsilon_0^2 A_1, \quad p_0 = k + \frac{1}{2} (B_2 - 2\varepsilon_0 A_2). \end{aligned} \quad (2.7)$$

В уравнениях (2.4), (2.5) штрихом обозначена производная по переменной v_3 . Отметим, что параметр D_4 явно не входит в уравнения (2.4)–(2.6), но его полезно вводить в промежуточных вычислениях. Таким образом, система (2.4)–(2.6) в качестве основной содержит функцию $g(v_3)$, которую необходимо найти. Она будет определять ИС (1.8), (1.11), а также решение (2.1) с функцией $F(v_3)$ из (1.13). Зависимость $v_3(t)$ определяется из (1.14).

На первом этапе рассмотрения уравнений (2.4), (2.6) исключим в уравнении (2.5) величину $\varepsilon_0 v_1 g(v_3) g'(v_3)$ с помощью уравнения (2.4). На втором этапе подставим значение $v_1(v_3)$ в полученное выше методом уравнение и уравнение (2.4). Тогда имеем два уравнения, которые не содержат величину v_1 :

$$A_1 \beta_1^3 v_3 g(v_3) g'(v_3) = \beta_1 g(v_3) (D_6 v_3 - \varepsilon_0 c_0 A_1) + P_0 + D_7 v_3 + D_8 v_3^2, \quad (2.8)$$

$$A_2 \beta_1 v_3 (c_0 - \beta_3 v_3) g(v_3) g'(v_3) - A_1 \beta_1 c_0 g^2(v_3) + g(v_3) (P_1 + D_9 v_3^2) - v_3^2 (D_{10} + D_{11} v_3) = 0. \quad (2.9)$$

В уравнениях (2.8), (2.9) введены обозначения

$$\begin{aligned} D_6 &= \beta_3 [\varepsilon_0 (2A_1 - A_2) + B_2], \\ D_7 &= \frac{1}{\beta_1} (\beta_1^2 s_3 - 2\varepsilon_0 c_0 \beta_3 D_1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_8 &= \frac{1}{\beta_1} \left\{ \varepsilon_0 \beta_3^2 D_1 + \frac{1}{2} \beta_1^2 [\varepsilon_0 (B_2 - B_3) + 2(C_2 - C_3)] \right\}, \\
D_9 &= -\frac{1}{\beta_1} \left[\beta_3^2 D_1 + \frac{1}{2} \beta_1^2 (B_2 + B_3 - 2\varepsilon_0 A_1) \right], \\
D_{10} &= \frac{1}{\beta_1} (c_0 D_0 + s_1 \beta_1), \quad D_{11} = \frac{1}{\beta_1} \beta_3 D_0, \\
P_0 &= \frac{\varepsilon_0}{\beta_1} (\beta_1^2 p_0 + c_0^2 D_1), \quad P_1 = \frac{1}{\beta_1} (p_0 \beta_1^2 + c_0^2 D_1).
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Вычислим значение λ_3 , заданное формулой (2.6), через переменную v_3 и функцию $g(v_3)$

$$\lambda_3(v_3) = \frac{1}{v_3} \{P_1 + H_1 v_3 + H_2 v_3^2 + g(v_3)[\beta_3(A_1 - A_3)v_3 - c_0 A_1]\}, \tag{2.11}$$

где P_1 указано в системе (2.10), а H_1 и H_2 таковы

$$H_1 = -\frac{2}{\beta_1^2} c_0 \beta_3 D_1, \quad H_2 = \frac{1}{\beta_1^2} [\beta_1^2 (D_3 - \varepsilon_0 A_3) + \beta_3^2 D_1]. \tag{2.12}$$

3. Случай линейной функции $g(v_3)$. Определенный интерес представляет случай когда функция $g(v_3)$ имеет вид ($g_1 \neq 0$)

$$g(v_3) = g_0 + g_1 v_3. \tag{3.1}$$

Подставим $g(v_3)$ из (3.1) в уравнения (2.8), (2.9) и потребуем, чтобы полученные равенства были тождествами по v_3 . Тогда получим систему уравнений

$$\begin{aligned}
A_1 \beta_1^3 g_1^2 - \beta_1 g_1 D_6 - D_8 &= 0, \quad P_0 = \beta_1 \varepsilon_0 c_0 A_1 g_0, \\
A_1 \beta_1^3 g_0 g_1 - \beta_1 g_0 D_6 + \beta_1 \varepsilon_0 c_0 A_1 g_1 - D_7 &= 0, \\
\beta_1 \beta_3 A_1 g_1^2 - g_1 D_9 + D_{11} &= 0, \quad \beta_1 \beta_3 g_0 g_1 A_1 - g_0 D_9 + D_{10} = 0.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

При записи системы (3.2) учтено, что в силу (2.10) $P_1 = \frac{P_0}{\varepsilon_0}$ ($\varepsilon_0 \neq 0$).

Рассмотрим особый случай: $g_0 = 0$. Из третьего уравнения системы (3.2) следует два варианта:

$$c_0 = 0, \quad D_7 = 0, \quad P_0 = 0. \tag{3.3}$$

$$c_0 \neq 0, \quad g_1 = \frac{D_7}{\beta_1 \varepsilon_0 c_0 A_1}, \quad P_0 = 0. \tag{3.4}$$

Из второго и пятого равенств системы (3.2) установим, что при $g_0 = 0$ должны выполняться условия

$$P_0 = 0, \quad D_{10} = 0. \tag{3.5}$$

На основании обозначений (2.10) в случае (3.3) с учетом (3.5) получим, что $s_1 = 0$, $s_3 = 0$. В силу данных равенств и условия (2.3) приходим к выводу, что центр масс гиростата неподвижен. Из первого и четвертого уравнений системы (3.2) при $c_0 = 0$ в результате очевидной их линейной комбинации найдем

$$g_1^{(0)} = \frac{\beta_3 D_8 + D_{11} \beta_1^2}{\beta_1 (\beta_1 D_9 - \beta_3 D_6)}. \tag{3.6}$$

В общем случае, на основании обозначений (2.10), полагаем, что знаменатель в формуле (3.6) отличен от нуля, то есть выполняется условие

$$\beta_1^2 (B_2 + B_3 - 2\varepsilon_0 A_1) + \beta_3^2 (B_1 + B_2 + 2\varepsilon_0 A_1) \neq 0.$$

Очевидно, что в общем случае числитель в (3.6) отличен от нуля. Подставив значение (3.6) в первое уравнение из (3.2), получим

$$A_1\beta_1^3\left(g_1^{(0)}\right)^2 - \beta_1g_1^{(0)}D_6 - D_8 = 0. \quad (3.7)$$

Таким образом, система (3.2) в случае $g_0 = 0$, $c_0 = 0$ разрешима (имеет место решение (3.6)). Условиями существования решения являются равенства $s = 0$, $p_0 = 0$ и (3.7). Аналогично изучается вариант (3.4), который дает явное значение параметра g_1 , для которого остальные условия разрешимости (3.4) очевидны.

Рассмотрим случай $g_0 \neq 0$. Изучим линейную комбинацию четвертого и пятого уравнений системы (3.2)

$$g_0D_{11} - g_1D_{10} = 0. \quad (3.8)$$

Равенство (3.8) становится тождеством при $D_{10} = 0$, $D_{11} = 0$. В силу (2.7),(2.10) эти равенства дают условия

$$s_1 = 0, \quad \varepsilon_0^2(A_1 - A_2) + \varepsilon_0(B_2 - B_1) + C_2 - C_1 = 0. \quad (3.9)$$

В этом случае из последних двух уравнений системы (3.2) имеем

$$g_1^{(1)} = \frac{D_9}{\beta_1\beta_3A_1}. \quad (3.10)$$

Значение g_0 при $c_0 \neq 0$ определим из второго уравнения системы (3.2)

$$g_0^{(1)} = \frac{P_0}{\beta_1\varepsilon_0c_0A_1}. \quad (3.11)$$

Условия на параметры решения (3.10),(3.11) позволяют найти два условия на параметры

$$\begin{aligned} A_1\beta_1^3\left(g_1^{(1)}\right)^2 - \beta_1g_1^{(1)}D_6 - D_8 &= 0, \\ \beta_1g_0^{(1)}\left(A_1\beta_1^2g_1^{(1)} - D_6\right) + \beta_1\varepsilon_0c_0A_1g_1^{(1)} - D_7 &= 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Таким образом, при $g_0 \neq 0$, $c_0 \neq 0$, $D_{10} = 0$, $D_{11} = 0$ параметры решения (3.1) находим из (3.10),(3.11), а условиями существования данного решения являются равенства (3.9),(3.12).

Если при $g_0 \neq 0$, $c_0 = 0$, $D_{10} = 0$, $D_{11} = 0$, то равенство $P_0 = 0$ дает возможность определить $p_0 = 0$. Значение параметра g_1 остается равным (3.10), значение $g_0^{(2)}$ можно получить из третьего равенства системы (3.2); условия существования решения (3.1) определяются равенствами (3.9), $p_0 = 0$ и первым равенством из (3.12).

Положим в уравнении (3.8) $D_{10} \neq 0$, $D_{11} \neq 0$. Тогда

$$g_1 = \frac{D_{11}}{D_{10}}g_0. \quad (3.13)$$

Для определенности положим $c_0 \neq 0$ ($p_0 \neq 0$). В силу данного предположения параметр g_0 можно найти из второго равенства системы (3.2), а первое и третье равенства, при учете найденных g_0 и g_1 , будут служить дополнительными условиями существования решениями (3.1). Заметим, что равенство (3.9) можно опустить.

В заключении данного пункта рассмотрим механический смысл условия $c_0 = 0$. Из ИС (1.11), которое при $\beta_2 = 0$ принимает вид

$$\beta_1v_1 + \beta_3v_3 = c_0, \quad (3.14)$$

при условии $c_0 = 0$ следует, что вектор β ортогонален вектору v , то есть прецессия гиростата характеризуется свойством, что вектор β находится в горизонтальной плоскости в пространстве.

Замечание. Если для функции $g(v_3)$ в уравнениях (2.8), (2.9) рассматривать многочлен по v_3 степени n , то можно показать, что этот многочлен не может иметь максимальную степени $n > 1$. Таким образом, решение (3.1) является единственным в данном классе функций.

4. Интегрирование уравнений (2.8), (2.9) в общем случае. Выразим из уравнения (2.8) производную $g'(v_3)$:

$$g'(v_3) = \frac{1}{A_1\beta_1^3 v_3 g(v_3)} [\beta_1 g(v_3)(D_6 v_3 - \varepsilon_0 c_0 A_1) + P_0 + D_7 v_3 + D_8 v_3^2]. \quad (4.1)$$

Подставим $g'(v_3)$ из (4.1) в уравнение (2.9). Тогда получим

$$A_1\beta_1^3 c_0 g^2(v_3) - g(v_3)(P_2 + D_{12}v_3 + D_{13}v_3^2) - (c_0 P_0 + D_{14}v_3 + D_{15}v_3^2 + D_{16}v_3^3) = 0, \quad (4.2)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} P_2 &= \beta_1(\beta_1 P_1 - \varepsilon_0 c_0^2 A_1), \\ D_{12} &= c_0 \beta_1 \beta_3 [\varepsilon_0 (3A_1 - A_2) + B_2], \quad D_{13} = \beta_1(\beta_1 D_9 - \beta_3 D_6), \\ D_{14} &= c_0 D_7 - \beta_3 P_0, \quad D_{15} = c_0 D_8 - \beta_3 D_7 - \beta_1^2 D_{10}, \quad D_{16} = -(\beta_3 D_8 + \beta_1^2 D_{11}). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Соотношение (4.2) должно быть ИС для уравнения (4.1). Поэтому, согласно методу ИС Т. Леви-Чивиты [17], производная от ИС (4.2), в силу уравнения (4.1), должна быть равна нулю на ИС (4.2). Используя в этой производной соотношение (4.2), получим значение функции $g(v_3)$:

$$g(v_3) = \frac{Q_1(v_3)}{Q_2(v_3)}, \quad (4.4)$$

где

$$\begin{aligned} Q_1(v_3) &= -\{c_0(\varepsilon_0 P_1 + D_7 v_3 + D_8 v_3^2)[\beta_1(\beta_1 P_1 - \varepsilon_0 c_0^2 A_1) + D_{12}v_3 + D_{13}v_3^2] + \\ &\quad + (\varepsilon_0 c_0 P_1 + D_{14}v_3 + D_{15}v_3^2 + D_{16}v_3^3)(2\varepsilon_0 c_0^2 \beta_1 A_1 + D_{17}v_3 + 2D_{13}v_3^2)\}, \\ Q_2(v_3) &= [\beta_1(\beta_1 P_1 - \varepsilon_0 c_0^2 A_1) + D_{12}v_3 + D_{13}v_3^2](\varepsilon_0 c_0^2 \beta_1 A_1 + D_{20}v_3 + \\ &\quad + 2D_{13}v_3^2) + A_1\beta_1^3 c_0(-2\varepsilon_0 c_0 P_1 + D_{18}v_3 + D_{19}v_3^2 + 3D_{16}v_3^3). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Здесь $D_{17}, D_{18}, D_{19}, D_{20}$ – параметры, имеющие вид

$$\begin{aligned} D_{17} &= c_0 \beta_1 \beta_3 [\varepsilon_0 (A_2 - A_1) - B_2], \quad D_{18} = D_{14} - 2c_0 D_7, \\ D_{19} &= 2(D_{15} - c_0 D_8), \quad D_{20} = D_{17} + c_0 \beta_1 D_6. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Подставим Q_1, Q_2 из (4.5) в уравнение (4.4) и учтем, что $P_0 = \varepsilon_0 P_1$. Следовательно, приходим к уравнению, которое не содержит функцию $g(v_3)$:

$$A_1\beta_1^3 c_0 Q_1^2(v_3) + Q_1(v_3)Q_2(v_3)[\beta_1(\beta_1 P_1 - \varepsilon_0 c_0^2 A_1) + D_{12}v_3 + D_{13}v_3^2] - Q_1^2(v_3)(\varepsilon_0 c_0 P_1 + D_{14}v_3 + D_{15}v_3^2 + D_{16}v_3^3) = 0. \quad (4.7)$$

Условия существования у уравнений (4.1) ИС (4.2) находим из требования, чтобы равенство (4.7) было тождеством по переменной v_3 . Отметим, что уравнение (4.7) получено при условии $c_0 \neq 0$.

Особый случай. Рассмотрим случай, когда ИС (4.2) становится тождеством для всех $g(v_3)$ и v_3 . Тогда получим условия

$$c_0 = 0, P_2 = 0, D_{12} = 0, D_{13} = 0, D_{14} = 0, D_{15} = 0, D_{16} = 0. \quad (4.8)$$

В силу (2.10), (4.3) из равенства $P_2 = 0$ следует

$$p_0 = 0, \quad (4.9)$$

равенства $D_{12} = 0$ и $D_{14} = 0$ выполняются тождественно, а другие равенства из (4.8) можно представить через первоначальные параметры:

$$\beta_1^2(B_2 + B_3 - 2\varepsilon_0 A_1) + \beta_3^2(B_1 + B_2 + 2\varepsilon_0 A_1) = 0, \quad \beta_1 s_1 + \beta_3 s_3 = 0, \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \beta_1^2[2\varepsilon_0^2(A_2 - A_1) + \varepsilon_0(2B_1 - B_2 - B_3) + 2(C_2 - C_3)] + \\ + \varepsilon_0 \beta_3^2[B_1 - B_2 + 2\varepsilon_0(A_1 - A_2)] = 0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Поскольку ИС (4.2) при условиях (4.9)–(4.11) выполняется тождественно, то обратимся к уравнению (4.1). Если выполняется равенство $D_6 = 0$, которое на основании (2.10) запишем в виде

$$\varepsilon_0(2A_1 - A_2) + B_2 = 0, \quad (4.12)$$

то уравнение (4.1) интегрируется

$$g^2(v_3) = \frac{2}{\beta_1^3 A_1} \left(D_7 v_3 + \frac{1}{2} D_8 v_3^2 + D^* \right), \quad (4.13)$$

где D^* – произвольная постоянная, а D_7 и D_8 таковы

$$D_7 = \beta_1 s_1, \quad D_8 = -\beta_1^2 D_0. \quad (4.14)$$

В силу того, что D^* – может принимать произвольные значения, а переменная v_3 удовлетворяет неравенству $|v_3| < 1$, то функция $g(v_3)$ из (4.13) при указанных свойствах параметров действительна. Зависимость $v_3(t)$ определена формулой (1.14), в которой $g(v_3)$ имеет значение из (4.13). Таким образом, для уравнений (1.1)–(1.4) при выполнении условий $c_0 = 0$, (4.9)–(4.12) построено решение, которое характеризуется ИС (1.8), функциями $g(v_3)$ из (4.13), $\lambda_3(v_3)$ – из (2.11). Интерес представляет второе равенство из (4.10): $\beta \perp s$. Аналогичное условие имело место в одном из случаев, рассмотренных в п.3.

Перейдем к рассмотрению уравнения (4.7). Непосредственным вычислением можно показать, что коэффициент при максимальной (одиннадцатой) степени обращается в нуль, а также коэффициент при v_3^0 (свободный член) равен тождественно нулю. Анализ коэффициента при v_3^{10} в уравнении (4.7) на основании равенства $D_{20} - D_{17} = c_0 \beta_1 D_6$ позволяет установить, что при $c_0 = 0$ он обращается в нуль. Учитывая, что в этом случае этот вариант является особым, поскольку в процессе получения уравнения (4.2) параметр c_0 был знаменателем в некоторых выражениях. Так как случай $c_0 = 0$ рассмотрен при дополнительных условиях из (4.8), то исследуем равенство (4.2) только при $c_0 = 0$. Из равенства (4.2), в силу $c_0 = 0$, имеем

$$g(v_3) = -\frac{v_3(D_{14} + D_{15}v_3 + D_{16}v_3^2)}{P_2 + D_{13}v_3^2}. \quad (4.15)$$

Потребуем, чтобы функция $g(v_3)$ из (4.15) была решением уравнения (4.1). Тогда найдем условия $P_2 = 0$, $D_{14} = 0$, при которых функция (4.15) становится квадратичной

по v_3 . В пункте 3 показано, что таких решений уравнения (2.8),(2.9) не имеют. Поэтому при изучении уравнения (4.7) полагаем, что $c_0 \neq 0$.

Рассмотрим уравнение (4.7) при $c_0 \neq 0$. Докажем следующее *утверждение*:

Функция $g(v_3)$ из (4.4) является решением уравнения (4.1) и удовлетворяет ИС (4.2) только в двух случаях – либо она является линейной функцией по переменной v_3 , либо она постоянная.

Пусть параметры D_{13} и D_{16} отличны от нуля, тогда полиномы $Q_1(v_3)$ и $Q_2(v_3)$ принимают вид

$$Q_1(v_3) = 2D_{13}D_{16}v_3^5 + \dots, \quad Q_2(v_3) = 2D_{13}^2v_3^4 + \dots, \quad (4.16)$$

где многоточием обозначены члены полиномов $Q_1(v_3)$, $Q_2(v_3)$, имеющие более низкую степень по v_3 . Из уравнения (4.4) следует, что все корни уравнения $Q_2(v_3) = 0$ являются корнями уравнения $Q_1(v_3) = 0$. Учитывая это свойство из формулы (4.4) получим, что $g(v_3)$ – линейная функция по v_3 . Если в (4.16) положим $D_{13} = 0$, $D_{16} \neq 0$, то из формул (4.5) следует, что максимальная степень многочлена $Q_1(v_3)$ при $D_{17} \neq 0$ равна 4, а максимальная степень многочлена $Q_2(v_3)$ равна 3. То есть опять приходим к выводу о том, что $g(v_3)$ – линейная по v_3 . Если $D_{16} \neq 0$, но $D_{17} = 0$, то при условии $c_0 D_8 D_{12} + 2\varepsilon_0 c_0^2 \beta_1 A_1 D_{16} \neq 0$ многочлены $Q_1(v_3)$, $Q_2(v_3)$ имеют максимальные степени, которые равны 3. Из равенства (4.4) следует, что $g(v_3) = \text{const}$. Аналогично рассматриваются другие случаи. Ключевым свойством, которое получаем из (4.4) является утверждение о том, что максимальная степень по v_3 многочлена $Q_2(v_3)$ не может быть выше максимальной степени многочлена $Q_1(v_3)$. Тогда из формулы (4.4) следует, что $g(v_3)$ может быть только многочленом по v_3 с максимальной степенью, которая равна 5. Выше показано, что в классе многочленов по v_3 уравнения (2.8), (2.9) допускают решения только линейные функции. Итак, при $c_0 \neq 0$ новых решений не существует.

5. Заключение. В работе рассмотрены условия существования полурегулярных прецессий первого типа в задаче о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил. Построены новые решения уравнений движения следующих типов

- для функции $g(v_3)$: линейных по v_3 (при $c_0 = 0$ и $c_0 \neq 0$);
- для функции $g^2(v_3)$: квадратичные по v_3 ($c_0 = 0$).

Во втором случае ИС (4.2) выполняется для всех значений v_3 , $g(v_3)$. Зависимость $v_3(t)$ устанавливается путем обращения интеграла (1.14), в котором значения $g(v_3)$ указаны выше. Функция $\lambda_3(v_3)$ определяется из равенства (2.11) с обозначениями (2.12). Уравнения (1.7) на основании (1.14) имеют вид

$$\lambda'(v_3)g(v_3)\sqrt{F(v_3)} = L_*(v_3), \quad (L_*(v_3) = L(t(v_3))). \quad (5.1)$$

$$\lambda_3(v_3) = D_3^*[\mathfrak{x}'(v_3)g(v_3)\sqrt{F(v_3)} + \varepsilon_0 v_3 + \beta_3 g(v_3)]. \quad (5.2)$$

Таким образом, функции $L_*(v_3)$ и $\mathfrak{x}(v_3)$ находятся из уравнений (5.1),(5.2), причем функция $L_*(v_3)$ путем дифференцирования $\lambda_3(v_3)$ по v_3 (для функций $g(v_3)$ и $g'(v_3)$) используются найденные выше решения уравнений (2.4),(2.5)), а функция $\mathfrak{x}(v_3)$ путем обращения соответствующих интегралов (если требуется найти скорость вращения ротора, то она определяется из алгебраического уравнения (5.2) в силу $\lambda_3(v_3)$ из (2.11)).

Отметим, что в случае линейной функции $g(v_3)$ интеграл из (1.14) вычисляется в элементарных функциях переменной v_3 , а в случае квадратичной по v_3 функции $g^2(v_3)$ этот интеграл является эллиптическим. Данные свойства показывают, что в первом

варианте $v_3(t)$ находится обращением рациональной функции, а во втором варианте $v_3(t)$ является эллиптической функцией времени.

Основным предположением при получении результатов в данной статье являются равенства $\beta_2 = 0$, $s_2 = 0$. То есть векторы $\beta = (\beta_1, 0, \beta_3)$ и $s = (s_1, 0, s_3)$ лежат в одной плоскости. Представляет определенный интерес случай $c_0 = 0$, который в силу (3.14) показывает, что $\beta \perp v$, то есть движение гиростата характеризуется свойством ортогональности оси собственного вращения и вектора v .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson W. On the motion of rigid soids in a liquid circulating irrotationally through perforations in them or in any fixed solid / W. Thomson – Proc. Roy Soc. Edinburg. – 1872. – Vol. 7. – P. 668–674.
2. Volterra V. Sur la théorie des variations des latitudes / V. Volterra – Acta. Math. – 1899. – Vol. 22. – P. 201–358.
3. Gray A. A. treatise on gyrostatics and rotational motion / A. A. Gray – Theory and applications. New York: Reprinted by Dover Publications, 1959. – 530 p.
4. Жуковский Н.Е. О движении твердого тела, имеющего полости, наполненные однородной капельной жидкостью / Н.Е. Жуковский // Собр. соч. – Т. 1. – М., 1949. – С. 31–152. (Изд. 1-е: Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Часть физ., 1885. – Т. 17. – Вып. 6. – С. 81–113).
5. Румянцев В.В. Об управлении ориентацией и о стабилизации спутника роторами / В.В. Румянцев // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Математика, механика. – 1970. – № 2. – С. 83–96.
6. Харламов П.В. Об уравнениях движения системы твердых тел / П.В. Харламов // Механика твердого тела. – 1972. – Вып. 4. – С. 52–73.
7. Виттенбург Й. Динамика систем твердых тел / Й. Виттенбург – М.: Изд-во Мир, 1980. – 292 с.
8. Kane T.R. Equivalence of two gyrostatic stability problems / T.R. Kane, R.C. Fowler // Journal of Applied Mechanics. – Vol. 37, No 4. – 1970. – P. 1146–1147.
9. Roberson R.E. The equivalence of two classical problems of free spinning gyrostats / R.E. Roberson // Journal of Applied Mechanics. – Vol. 38, No 3. – 1971. – P. 707–708.
10. Асланов В.С. Движение системы соосных тел переменной массы / В.С. Асланов, А.В. Дорошин // Прикл. математика и механика. – 2004. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 999–1009.
11. Асланов В.С. О двух случаях движения неуровновешенного гиростата / В.С. Асланов, А.В. Дорошин // Изв. РАН. Механика твердого тела. – № 4. – 2006. – С. 42–55.
12. Горр Г.В. Движение гиростата с переменным гиростатическим моментом / Г.В. Горр, А.В. Мазнев, Г.А. Котов – Донецк: Изд-е ГУ «Институт прикладной математики и механики», 2017. – 250 с.
13. Grioli G. Esistenza e determinazione delle precessioni regolari dinamicamente possibili per un solido pesante asimmetrico / G. Grioli // Annali di Matematica. – 1947. – Ser. 4. – Vol. 26, f. 3–4. – P. 271–281.
14. Докшевич А.И. Решения в конечном виде уравнений Эйлера–Пуассона / А.И. Докшевич. – Киев: Наук. думка, 1992. – 168 с.
15. Горр Г.В. Прецессионные движения в динамике твердого тела и динамике систем связанных твердых тел / Г.В. Горр // Прикл. матем. и механика. – 2003. – Т. 67, вып. 4. – С. 573–587.
16. Горр Г.В. Прецессионные движения в динамике твердого тела и в динамике систем связанных твердых тел / Г.В. Горр, А.В. Мазнев, Е.К. Щетинина. – Донецк: ДонНУ, 2009. – 222 с.
17. Горр Г.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев – Донецк: ДонНУ, 2010. – 364 с.
18. Klein F. Über die Theorie des Kreisels / F. Klein, A. Sommerfeld. – N.Y.: Johnson Reprint Corp, 1965. – 966 p.
19. Горр Г.В. О движении главных осей твердого тела, имеющего неподвижную точку, в случае прецессий относительно вертикали / Г.В. Горр, Т.В. Балаклицкая // Механика твердого тела. – 2019. Вып. 49. – С. 55–65.
20. Горр Г.В. О решениях уравнений движения гиростата с переменным гиростатическим моментом / Г.В. Горр, Т.В. Белоконь // Прикл. матем. и механика. – Москва, 2003. – Т. 85, № 4. – С. 139–151.
21. Горр Г.В. О трех инвариантных соотношениях уравнений движения тела в потенциальном поле сил / Г.В. Горр // Прикл. математика и механика. – 2019. – Т. 83, № 2. – С. 202–214.
22. Gorr G.V. On Three Invariant of the Equations of Motion of a Body in a Potential Field of Force / G.V. Gorr // Mechanics of Solid. – 2019. – Vol. 54, Suppl 2. – P. S104–S114.

23. Yehia H.M. One the motion of a rigid body acted upon by potential and gyroscopic forces, I: The equations of motion and their transformations / H.M. Yehia // J. Mecan. Theor. Appl. – 1986. – Vol. 5, No 5. – P. 747–754.
24. Борисов А.В. Динамика твердого тела / А.В. Борисов, И.С. Мамаев. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 384 с.

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

ON ONE CLASS OF SOLUTIONS TO THE EQUATIONS OF MOTION OF A GYROSTAT UNDER THE ACTION OF POTENTIAL AND GYROSCOPIC FORCES

A.V. Maznev, T.V. Belokon, Y.S. Gorbunova

The paper considers conditions for the existence of semiregular precessions of the first type in the problem of the motion of a gyrost at under the action of potential and gyroscopic forces. Using invariant relations describing these precessions and equations of motion of a gyrost at with a variable gyrostatic momentum, new cases of integrability in quadrature Kirchhoff-Poisson class equations are found.

Keywords: gyrost at, potential and gyroscopic forces, precessions.

Мазнев Александр Владимирович

доктор физико-математических наук, доцент; профессор кафедры высшей математики и методики преподавания математики ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: aleksandr_maznev@rambler.ru

Maznev Oleksandr Vladimirovich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Docent, professor at the Department of higher mathematics and methods of teaching mathematics Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.

Белоконь Татьяна Валериевна

Старший преподаватель кафедры высшей и прикладной математики ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: B.Tatyana13@mail.ru

Belokon Tatyana Valerievna

Lecturer, Department of high and applied mathematics, State Organization of Higher Professional Education "Donetsk National University of Economics and Trade Mikhail Tugan-Baranovsky" named, Donetsk, DPR, RF.

E-mail: B.Tatyana13@mail.ru

Горбунова Юлия Сергеевна

Старший преподаватель кафедры аварийно-спасательных работ и техники факультета техносферной безопасности ГОУ ВПО «Академия гражданской защиты» МЧС ДНР, г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: yulya_gorbunova_1993@mail.ru

Gorbunova Yulia Sergeevna

Senior Lecturer of the Department rescue works and equipment of the faculty «Techno-sphere safety» State Educational Institution of Higher Professional Education «The Civil Defence Academy» of EMERCOM of DPR, Donetsk, DPR, RF.

Ф И З И К А

УДК 532.78+536.421.48+544.228

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ М-ТЕРФЕНИЛА
ИЗ РАСПЛАВА ПО ТЕРМОГРАММАМ ПЛАВКОСТИ

© 2022. Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская

Методом циклического термического анализа исследована кристаллизация расплава *м*-терфенила. Установлено, что в зависимости от величины предварительного прогрева расплава относительно температуры плавления и дальнейшего охлаждения фиксируются два вида кристаллизации: квазиравновесная без переохлаждения и неравновесно-взрывная с переохлаждением. Переходы от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной и наоборот, происходили скачкообразно и носили гистерезисный характер. Разработаны схемы изменения энергии Гиббса и энтропии для этих видов кристаллизации. Результаты трактуются с точки зрения молекулярного и кристаллического строения *м*-терфенила.

Ключевые слова: *м*-терфенил, термический анализ, плавление, перегрев, переохлаждение, квазиравновесная кристаллизация, неравновесно-взрывная кристаллизация, энергия Гиббса, энтальпия, пути кристаллизации.

Введение. Мета-терфенил в малых объемах в кристаллическом состоянии используется в качестве сцинтилляторов, люминофоров, фоторезисторов, сенсibilизаторов и др. [1]. Структура и свойства данного дифенилбензола во многом зависят от условий кристаллизации. Кроме того, этот углеводород может выступать в качестве модельного при изучении кинетики кристаллизации из расплава, поскольку он практически не подвержен окислению и деструкции вблизи температуры плавления. Информации по кинетике кристаллизации данного вещества при охлаждении расплава практически нет. Известно лишь, что при охлаждении расплава образуются кристаллы моноклинной модификации с параметрами $a = 24.66$, $b = 7.63$, $c = 14.08$ Å, $\beta = 105^\circ 46'$ [2].

Ранее нами в работе [3–4] методом термического анализа были исследованы другие изомеры терфенила, а именно *о*-терфенил и *п*-терфенил. Было установлено, что в зависимости от термической предыстории расплава при охлаждении обнаруживается переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) практически без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) со значительным переохлаждением, а также некоторые другие закономерности.

В данной работе была поставлена задача – провести подобные исследования на другом изомере дифенилбензолов, а именно *м*-терфениле в тех же условиях.

Методика экспериментов. Эксперименты проводили на лабораторной установке для циклического термического анализа (ЦТА) методом последовательного термоциклирования в координатах температура T – время τ [5]. Испытывали по 5 образцов массами по 0.01, 0.15 и 1.00 г марки ЧДА (Merck KGaA, 99.7 %) разной поставки. Терфенил в герметично закрытых стеклянных ампулах объемом 2 мл помещали в печь сопротивления. Головка термопары была полностью в образце и не касалась стенок ампулы. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью ХА

термопар диаметром 0.5 мм и самопишущего потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 мВ. Дополнительно контроль за термо-ЭДС осуществляли цифровым вольтметром В7-23. Кроме этого ЦТА-граммы записывались с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t UT 325 через интерфейс RS 232 на персональный компьютер. Максимальная приборная погрешность измерения температуры составляла 0.2 К. Термографирование *m*-терфенила проводилось в пределах температур от 304 до 390 К. Т.о. охватывалась область температур на ~ 22 К выше температуры плавления T_L и на ~ 56 К ниже T_L . При этом нижняя граница в циклах поддерживалась постоянной, а верхняя температурная граница либо также сохранялась постоянной, либо последовательно повышалась от цикла к циклу, либо понижалась. На каждом образце записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость нагрева поддерживали постоянной ~ 0.08 К/с, а при отключении печи скорость охлаждения менялась в пределах от 0.08 до 0.03 К/с.

Результаты экспериментов. На первом этапе изучали параметры кристаллизации *m*-терфенила массами по 0.01, 0.15 и 1.50 г в условиях, при которых имели место устойчивые физические переохлаждения ΔT_{ϕ}^{-} относительно температуры плавления T_L ($\Delta T_{\phi}^{-} = T_L - T_{min}$, где T_{min} – температура начала самопроизвольной кристаллизации), а кристаллизация носила неравновесно-взрывной характер.

На рис. 1 показаны термограммы нагревания и охлаждения *m*-терфенила, записанных в одинаковых условиях эксперимента. Все образцы на данном этапе термографировали в пределах от 304 до 376 К с сохранением указанных границ. При нагревании образцов регистрировали плато плавления в интервале от 359.5 до 360.5 К, что в среднем (360 К) совпадает со справочным значением температуры плавления данного вещества [6]. При анализе термограмм было установлено, что для *m*-терфенила, имеющего малые массы (термограммы I-II на рис. 1), регистрируются как бы два переохлаждения: физическое ΔT_{ϕ}^{-} (от T_{min} до T_L) и «видимое» $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ (по подъему температуры от T_{min} до T_x). Кроме того, из рис. 1 видно, что по мере увеличения массы «видимое» переохлаждение $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ возрастает от ~ 2 К для массы 0.01 и достигает максимального значения ~ 32 К для массы 1.5 г при температуре $T_S < T_L$, а величина ΔT_{ϕ}^{-} остается неизменной ~ 37 К (термограмма III). При этом для любой массы величина $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ не достигает ΔT_{ϕ}^{-} . Термограммы I-II на рис. 1 свидетельствуют о том, что процесс затвердевания малых масс *m*-терфенила начинается при T_{min} и заканчивается при температурах T_{x_i} , не достигающих температуры плавления T_L .

Массивный образец (1.5 г) затвердевает в три стадии за общее время τ_S (термограмма III, рис. 1). Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [5] на первой стадии происходит зародышеобразование за инкубационный период τ_1 , на второй – процесс коагуляции зародышей за время τ_2 , в результате чего температура поднимается от T_{min} до T_S , а на третьей стадии – изотермическая докристаллизация при температуре T_S за время τ_3 . Т.о., общее время τ_S затвердевания можно записать в виде суммы $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, причем это время всегда было больше времени плавления τ_L , а

время $\tau_3 < \tau_L$. На данном образце четко прослеживается постоянная разница между температурой плавления $T_L \approx 360$ К и температурой $T_S \approx 355$ К изотермического дозатвердевания расплава. Т.о., фиксировалось еще одно своеобразное переохлаждение $\Delta T_{LS} = T_L - T_S \approx 5$ К.

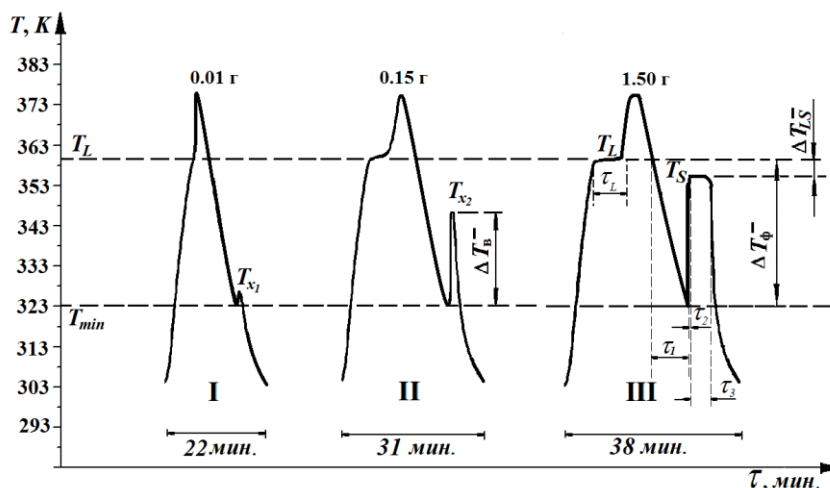


Рис. 1. Термограммы нагрева и охлаждения образцов *m*-терфенила массами 0.01 (I); 0.15 (II) и 1.50 (III) г.

На втором этапе было исследовано влияние перегрева расплава относительно температуры плавления T_L *m*-терфенила ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L$, $T > T_L$) на переохлаждения ΔT_ϕ^- и ΔT_v^- . Для этого использовали образцы массами по 0.15 г. Было установлено, что перегрев жидкого *m*-терфенила влияет как на величину ΔT_ϕ^- , так и на величину ΔT_v^- . Рассмотрим подробно кристаллизацию *m*-терфенила по термограммам, показанным на рис. 2. После достаточно высокого прогрева расплава, например до температуры 383 К, и охлаждения (термограмма I) фиксировалась неравновесно-взрывная кристаллизация с переохлаждением $\Delta T_\phi^- \approx 37$ К относительно температуры плавления. При понижении верхней границы прогрева расплава до некоторой критической температуры $T_\kappa^+ \approx 362$ К (термограммы II–IV) и охлаждении характер кристаллизации и величина переохлаждения практически не менялись. О взрывной кристаллизации свидетельствует быстрый подъем температуры от $T_{min} \approx 323$ К до $T_{x_2} \approx 346$ К. После прогрева расплава от $T_L = 360$ К до критической температуры T_κ^+ (т.е. при перегреве $\Delta T^+ \leq 2.0$ К) и последующего охлаждения происходила квазиравновесная кристаллизация при температуре $T_S \approx 355 \pm 1$ К (термограмма V). При этом "исчезали" как видимое, так и физическое переохлаждения: $\Delta T_\phi^- \approx 0$, $\Delta T_v^- = 0$, но появлялось своеобразное переохлаждение $\Delta T_{LS} = T_L - T_S \approx 5$ К. Стоило только в следующем цикле (термограмма VI) перегреть расплав *m*-терфенила выше 362 К ($\Delta T^+ > 2.0$ К) хотя бы на один градус (363 К) и охладить, так вновь появлялись переохлаждения $\Delta T_\phi^- \approx 37$ К и $\Delta T_v^- \approx 25$ К.

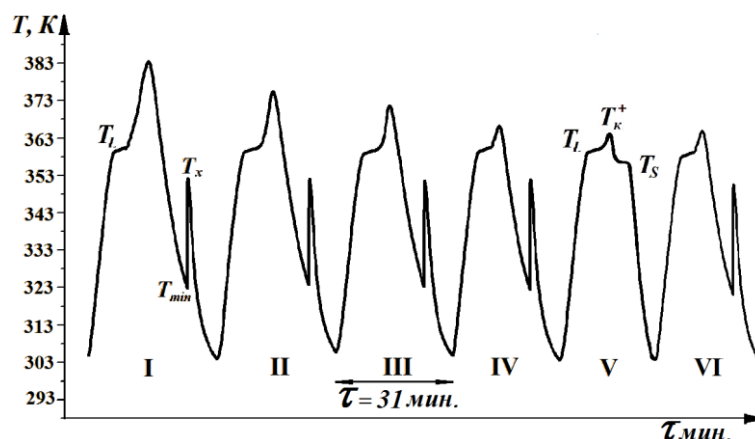


Рис. 2. Термограммы плавления и кристаллизации *m*-терфенила массой 0.15 г, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию (I, II, III, IV, VI) и квазиравновесную (V).

Таким образом, переход от НРВК к КРК и наоборот происходил не только после предварительного понижения верхней границы термоциклов, но и при ее повышении.

Установлено, что дальнейший перегрев расплава выше температуры плавления практически не влиял на средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ и $\langle \Delta T_{\text{в}}^{-} \rangle$ (рис. 2, термограммы I – IV). На основании многочисленных термоциклов был построен обобщающий график зависимости ΔT_{ϕ}^{-} и $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ от перегревов ΔT^{+} (рис. 3).

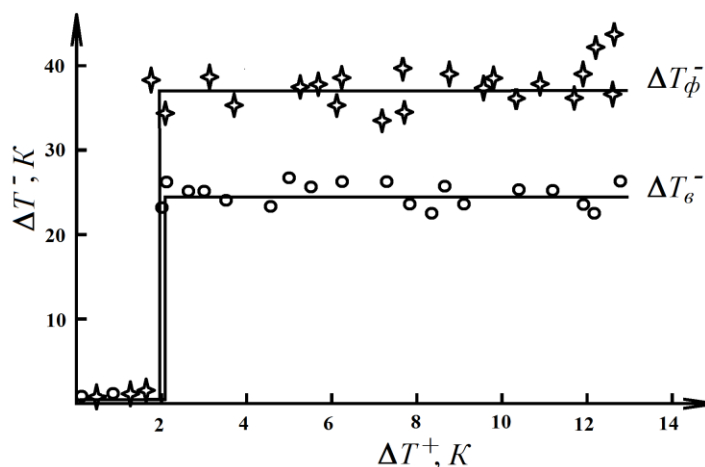


Рис. 3. График зависимости предкристаллизационных переохлаждений ΔT_{ϕ}^{-} и $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ от перегревов ΔT^{+} расплава *m*-терфенила массой 0.15 г.

Математическая зависимость ΔT^{-} от ΔT^{+} представлена через функцию Хевисайда Θ . Для *m*-терфенила в соответствии с нашими данными $\Delta T_{\phi}^{-} = 37^{\circ} \Theta (\Delta T^{+} - 2^{\circ})$, а $\Delta T_{\text{в}}^{-} = 25^{\circ} \Theta (\Delta T^{+} - 2^{\circ})$.

Физическое переохлаждение для *m*-терфенила было использовано для расчета критических размеров зародышей кубической формы l_k и работ A'_k их образования, приходящихся на одну элементарную ячейку. Расчеты проводили по формулам [5]:

$$l_k = 4\sigma_{LS}T_L / \rho_S \Delta H_L \Delta T_{\phi}^{-}, \quad A'_k = A_k / N_{\text{яч}}, \quad A_k = 32\sigma_{LS}^3 T_L^2 / \rho_S^2 \Delta H_L^2 (\Delta T_{\phi}^{-})^2,$$

где A_k – работа образования зародышей размерами l_k , ΔH_L – энтальпия плавления (134.6 кДж/кг), σ_{LS} – межфазная поверхностная энергия на границе расплав – кристалл (23.9 мДж/м²), ρ_s – плотность (1.037 г/см³) [6], $N_{яч}$ – число элементарных ячеек в зародыше: $N_{яч} = l_k^3 / a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta = 1458$. В результате было получено $l_k = 6.66$ нм, $A'_k = 0.045$ эВ. Значения работы A'_k достаточно близки к энергиям вандерваальсовых связей между молекулами $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,3 в кристалле [7].

На следующем этапе было изучено влияние термовременной выдержки расплава *m*-терфенила на величины ΔT_{ϕ}^- и ΔT_v^- . Выдержку образца массой 0.15 г проводили при температуре ~ 325 К, которая была выше T_{min} всего на ~ 2 К.

На рис. 4 приведены термограммы плавкости для образца *m*-терфенила массой 0.15 г. Видно, что после кристаллизации в I-ом и II-ом циклах, его плавлению в III-ем цикле, охлаждении и выдержке переохлажденного расплава в течение 85 минут при температуре ~ 325 К самопроизвольной кристаллизации не происходило. Кристаллизация наступала лишь при дальнейшем (принудительном) охлаждении расплава до $T_{min} \approx 323$ К. Об этом свидетельствует всплеск температуры в конце термограммы III на линии охлаждения. Результаты данного опыта говорят не в пользу флуктуационной модели кристаллизации [8], согласно которой в любой момент времени в переохлажденной области расплава, тем более на границе метастабильности может начаться самопроизвольная кристаллизация.

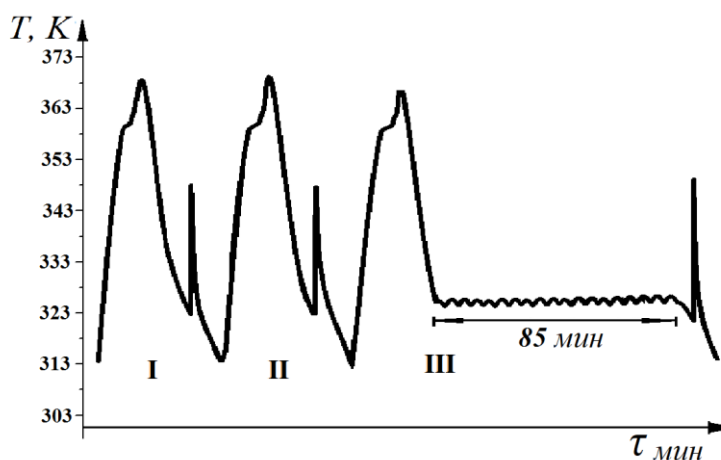


Рис. 4. Термограммы *m*-терфенила массой 0.15 г характеризующие вид кривых охлаждения и кристаллизации после изотермической выдержки расплавов в переохлажденном состоянии.

Перегрев расплава *m*-терфенила влияет и на структуру образующихся кристаллов. На рис. 5 приведены фотоснимки кристаллов *m*-терфенила, полученных в результате КРК и НРВК. Наблюдается следующая картина – после слабого прогрева расплава ($\Delta T^+ \leq 2.0$ К) и последующего затвердевания кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рис. 5, а), а после значительного прогрева расплава и дальнейшего затвердевания – столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (рис. 5, б).

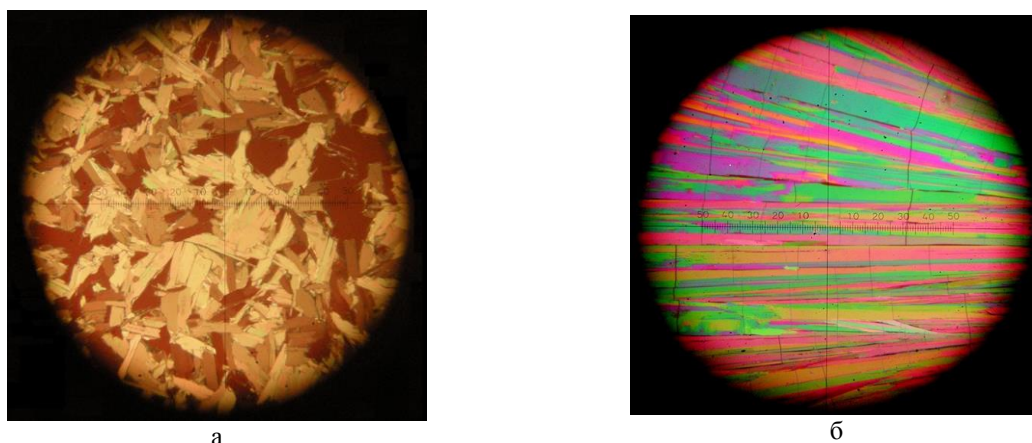


Рис. 5. Кристаллы *m*-терфенила, полученные при квазиравновесной (расплав перегрет на 2 К выше T_L) (а) и неравновесной (расплав перегрет на 10 К выше T_L) (б) кристаллизации. $\times 200$.

Таким образом, получается, что после незначительных переохлаждений расплава и КРК образуется мелкозернистая, а после значительных переохлаждений и НРВК – крупнозернистая структура.

На основании полученных результатов покажем схему изменения энтальпии ΔH для квазиравновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации *m*-терфенила. Для анализа этой схемы начертим условные термограммы (рис. 6), характеризующие оба вида кристаллизации на примере образца массой 1.5 г.

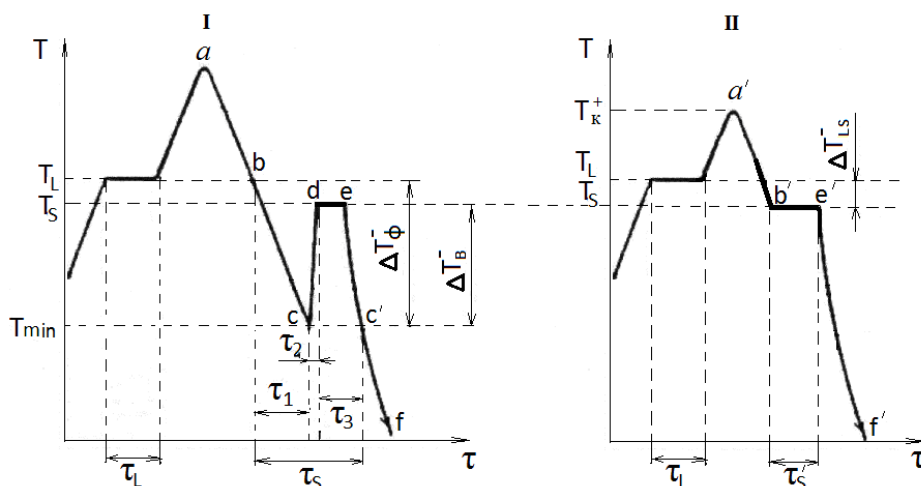


Рис. 6. Схематические термограммы плавкости, характеризующие неравновесную (I) и равновесную (II) кристаллизацию *m*-терфенила.

В соответствии с этими термограммами схема изменения энтальпии при КРК и НРВК может иметь следующий вид (рис. 7).

Стрелками показаны направления процессов нагревания ($\uparrow$), охлаждения ($\downarrow$), прямых ($\rightarrow$) и обратных ($\leftarrow$) фазовых превращений. Учтено кластерное (кл) строение жидкой фазы (ж) от температуры T_L до T_K^+ , образование зародышей (зар) в переохлажденном расплаве и формирование твердой (тв) фазы.

Процесс равновесной кристаллизации является обратимым, а неравновесной кристаллизации – необратимым. Изменение энтальпии можно подсчитать только для обратимого процесса. В данном случае энтальпия плавления ΔH_L должна быть равна

энтальпии кристаллизации ΔH_S . Так как энтальпия есть функция состояния, которая не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы, то для КРК этот путь будет проходить от точки b' до точки e' (рис. 6). Если необратимый и обратимый процессы проводятся в одних и тех же граничных условиях, то изменения энтальпий как в одном, так и в другом случае должны быть одинаковыми. Всякий необратимый процесс можно провести обратимо в несколько стадий в тех же граничных условиях и подсчитать энтальпию для каждой обратимой стадии. Тогда сумма изменений энтальпий этих стадий при НРВК будет равна изменению энтальпии необратимого процесса, т.е. $\Delta H_S = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_L$. Тогда путь кристаллизации будет проходить от точки b, c, d, e .

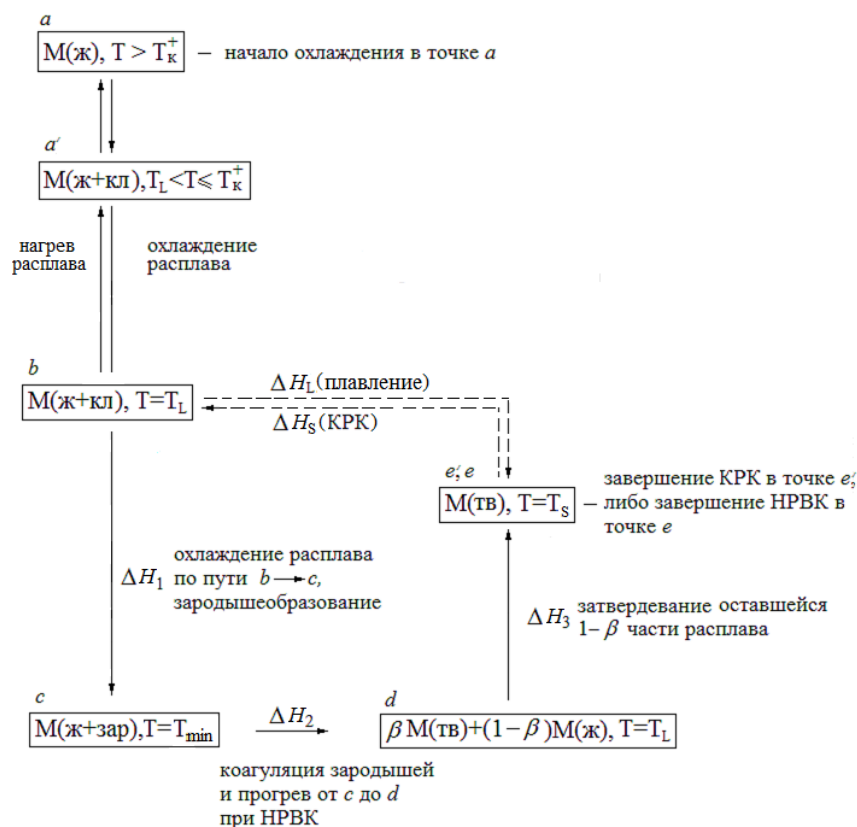


Рис. 7. Схема изменения энтальпии при равновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации для *m*-терфенила.

Для меньших масс (0.01 и 0.15 г) схему изменения энтальпии можно представить в следующем виде с учетом термограмм, приведенных на рис. 1 для кристаллизации типа НРВК и рис. 6 (термограмма II) для КРК (рис. 8).

В отличие от предыдущей схемы на данной схеме показаны пути изменения энтальпии, характеризующие окончание кристаллизации в точках T_x без последующей изотермической кристаллизации при температуре T_S .

По ниже следующим формулам с использованием информации, выявленной при анализе термограмм по методике [5], рассчитывали такие параметры кристаллизации *m*-терфенила как:

– доля α зародышей, образовавшихся во всем расплаве массой m за время τ_1 ($\alpha = \tau_1 / \tau_S$);

- доля β твердой фазы, закристаллизовавшейся в некотором объеме V_x образца массой m_x за время τ_2 ($\beta = m_x / m = c_p \cdot \Delta T_b^- / \Delta H_L$), где $c_p = 1.2$ кДж/кг – удельная теплоемкость твердой фазы вблизи температуры плавления;
- энтальпия ΔH_1 зародышеобразования ($\Delta H_1 = \alpha \Delta H_L \Delta T_\phi^- / 2T_L$);
- энтальпия ΔH_2 коагуляции зародышей ($\Delta H_2 = c_p \Delta T_b^-$) за время τ_2 ;
- энтальпия ΔH_3 изотермической докристаллизации оставшейся части $(1-\beta)$ расплава за время τ_3 ($\Delta H_3 = (1-\beta) \Delta H_L$);
- суммарная энтальпия ΔH_S при НРВК за время τ_s ($\Delta H_S = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$).

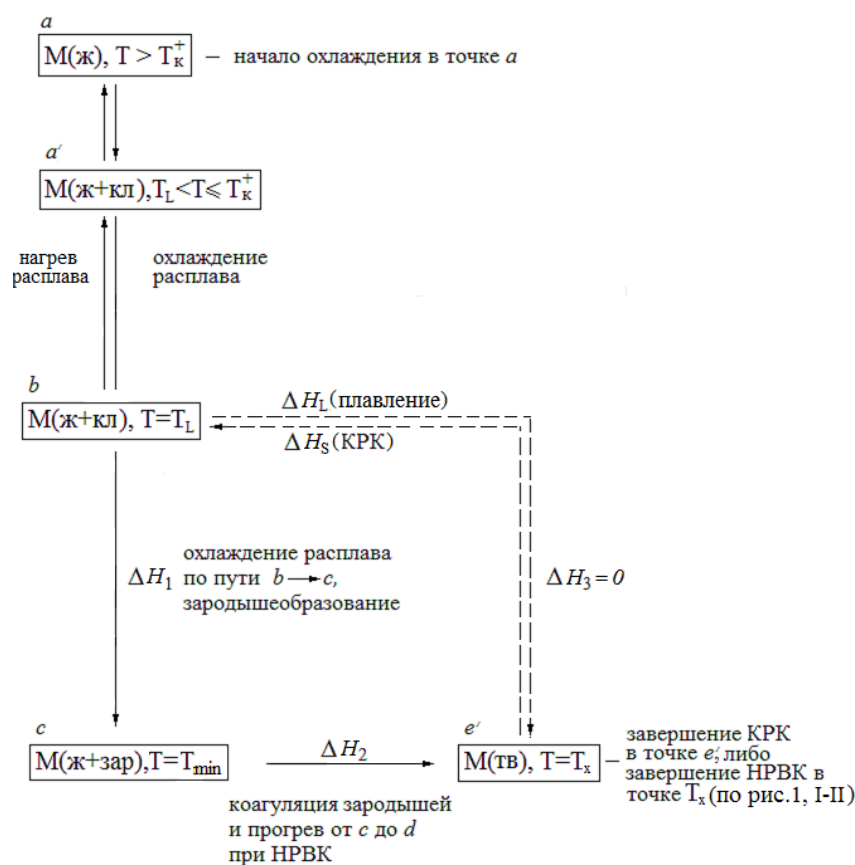


Рис. 8. Схема изменения энтальпии кристаллизации типа КРК и НРВК для меньших масс (0.01 и 0.15 г).

Расчетные значения параметров кристаллизации приведены в таблице. ΔH_{LS} означает разницу между энтальпией плавления ΔH_L и энтальпией кристаллизации ΔH_S .

Таблица

 Параметры кристаллизации *m*-терфенила

m, г	α	β	ΔT_ϕ^- , К	ΔT_b^- , К	КРК	НРВК				ΔH_{LS} , кДж/кг	$\frac{\Delta H_{LS}}{\Delta H_L}$, %
					ΔH_L , кДж/кг	ΔH_1 , кДж/кг	ΔH_2 , кДж/кг	ΔH_3 , кДж/кг	ΔH_S , кДж/кг		
0.01	0.81	0.03	36.5	2	134.6	5.3	2.4	130.6	138.3	3.7	2.8
0.15	0.82	0.22	37.0	25	134.6	5.5	27.6	105.0	138.1	3.5	2.6
1.50	0.83	0.27	35.5	32	134.6	5.7	37.2	98.6	141.5	6.9	5.1

Как видно из этой таблицы суммарное значение энтальпии кристаллизации (ΔH_L) при НРВК практически совпадает с энтальпиями плавления (ΔH_L) и кристаллизации при КРК, так как в этом случае $\Delta H_L = \Delta H_S$.

Анализ результатов. Как известно, движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса ΔG_{LS} между жидкой G_L и твердой G_S фазами [8]. Как видно из проведенных экспериментов, в зависимости от термической предыстории расплава *m*-терфенила при кристаллизации фиксируются различные термограммы, характеризующие тот или иной процесс затвердевания. Проследим пути изменения энергий Гиббса $G_L(T)$ и $G_S(T)$, соответствующие термограммам на рис. 1. Учитывая, что при кристаллизации *m*-терфенила фиксировались несколько видов переохлаждений, можно предположить, что для образцов массами 0.01, 0.15 и 1.5 г при неравновесной кристаллизации пути будут проходить через точки: $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d_1 \rightarrow f$, $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d_2 \rightarrow f$ и $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ соответственно (рис. 9). Точки d_1 и d_2 соответствуют промежуточным температурам T_{x_1} и T_{x_2} , а точка d – температуре T_S на рис. 1.

Путь квазиравновесной кристаллизации образцов любой массы пройдет через точки $a' \rightarrow b' \rightarrow e' \rightarrow f$, где точка a' соответствует критической температуре T_K^+ (или перегреву T_K^+ на термограмме V рис. 1), b' – началу, e' – завершению кристаллизации при T_S , f – конечной температуре охлаждения в цикле. Если сравнивать перечисленные направления при любом виде кристаллизации с направлением изменения энергии Гиббса при нагревании, то получаются гистерезисные явления фазовых переходов плавление – кристаллизация.

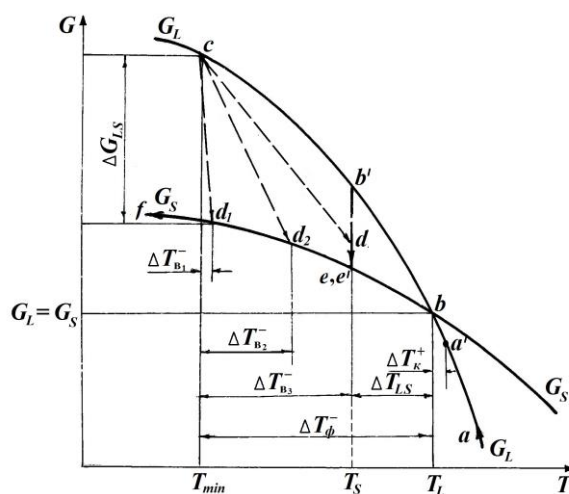


Рис. 9. Пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации образцов различной массы

Для трактовки переходов от КРК к НРВК в зависимости от термической предыстории расплава следует обратиться к молекулярной и кристаллической структурам *m*-терфенила. На рис. 10 показана молекула $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,3, у которой фенильные группы связаны друг с другом в положениях 1,3 от центрального ядра.



Рис. 10. Структура молекулы $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$ *m*-терфенила: а) электронные облака в молекуле; б) проекция молекулы на плоскость Y-X (т.е. вдоль осей с и а).

Связь между молекулами $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,3 в кристаллах осуществляется за счет вандерваальсовых сил, имеющих разные значения вдоль осей X, Y, Z. По параметрам a , b , c оценивались относительные энергии связей U вдоль этих направлений: $U^a \approx 0.31 U^b$, $U^a \approx 0.57 U^c$, $U^c \approx 0.54 U^b$, где U^a , U^b , U^c – энергии связей вдоль соответствующих осей X, Y, Z. Из этих энергетических соотношений, можно предположить, что при плавлении в первую очередь должны разрушаться наиболее слабые связи между молекулами вдоль направлений a и c . При слабом прогреве кристалла чуть выше температуры плавления в расплаве возможно сохранение групп, связанных между собой молекул $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,3 вдоль определенного направления с сохранением ближнего порядка. При охлаждении подобной, не совсем разрушенной решетки, связи могут легко восстанавливаться, а кристаллизация будет квазиравновесной. При больших прогревах жидкой фазы должны разрушаться все связи между молекулами в кристаллах. При охлаждении такой жидкости с хаотически расположенными молекулами им необходим определенный инкубационный период для налаживания связей и встраивания в упорядоченную структуру. В течение этого времени расплав переохлаждается, а при образовании таких структурных единиц, как кристаллоподобные кластеры и зародыши, возможна их коагуляция, что может способствовать началу неравновесной кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection / S.V. Budakovsky, N.Z. Galunov, J.K. Kim and other// IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2007. – V. 54. – No 6. – P. 2734-2740.
2. Dejace J. Donnass Cristallographiques sur le metaterphenyle / J. Dejace // Ar. Real Soc. Exp. Fis. Y quim. – 1964. – V. 60. – No 2-3. – P. 221-228.
3. Александров В.Д. Особенности кристаллизации *o*-терфенила при охлаждении жидкой фазы / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 1. – С. 54-62.
4. Покинтелица Е.А. Особенности кристаллизации *n*-терфенила при охлаждении из расплава / Е.А. Покинтелица // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 3-4. – С. 67-73.
5. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
6. Бабилов Ю.М. Органические и кремнийорганические теплоносители / Ю.М. Бабилов, Д.С. Рассказов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 150 с.
7. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия / А.И. Китайгородский. – М.: АН СССР, 1955. – 364 с.
8. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

ANALYSIS OF THE FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF *m*-TERPHENYL
FROM THE MELT BY THERMOGRAMS OF FUSIBILITY

E.A. Pokintelitsa, N.V. Shchebetovskaya

The method of cyclic thermal analysis was used to study the crystallization of *m*-terphenyl melt. It has been established that, depending on the magnitude of the preliminary heating of the melt relative to the melting temperature and further cooling, two types of crystallization are fixed: quasi-equilibrium without overcooling and non-equilibrium-explosive with overcooling. The transitions from equilibrium crystallization to non-equilibrium-explosive and vice versa occurred abruptly and had a hysteresis character. Schemes for changing the Gibbs energy and entropy for these types of crystallization have been developed. The results are interpreted in terms of the molecular and crystal structure of *m*-terphenyl.

Keywords: *m*-terphenyl, thermal analysis, melting, overheating, overcooling, quasi-equilibrium crystallization, non-equilibrium explosive crystallization, Gibbs energy, enthalpy, crystallization paths.

Покинтелица Елена Анатольевна

кандидат технических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, ДНР, РФ.
E-mail: lnk0013@gmail.com

Pokintelitsa Elena Anatolyevna

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Physical Materials Science, SEI HPE «Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture», Makeevka, DPR, RF.
E-mail: lnk0013@gmail.com

Щебетовская Наталья Витальевна

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

Shchebetovskaya Nataly Vitalievna

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

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 547.288.4:541.124/541.123

**ОРГАНИЗОВАННЫЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ДИМЕРНЫХ КАТИОННЫХ ПАВ В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА
АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ
МОСТИКОВОГО ЗВЕНА**

© 2022. *И.А. Белоусова, Т.М. Зубарева, М.К. Туровская, Н.Г. Разумова,
Т.С. Гайдаш, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов*

Изучены мицеллярные эффекты димерных катионных имидазолиевых ПАВ ($C_{12}H_{25}Im^+-CH_2-CH(OH)-CH_2Im^+C_{12}H_{25}\cdot 2Cl^-$, $C_{12}H_{25}Im^+-(CH_2)_3-Im^+C_{12}H_{25}\cdot 2Br^-$) и мономерного – 1-метил-3-додецилимидазолий бромида (MDImB) в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот. Максимальное увеличение скорости реакции для всех субстратов имеет место в организованных микрогетерогенных системах на основе функционализированного гидроксильной группой димерного ПАВ. Анализ кинетических данных в рамках псевдофазной распределительной модели указывает, что основным фактором, ответственным за величины мицеллярных эффектов, выступает концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе. Порядок изменения констант связывания субстрата согласуется с данным выводом. Важнейшую роль в мицеллярном катализе играют функционализация мостикового звена и гидрофобные свойства субстрата.

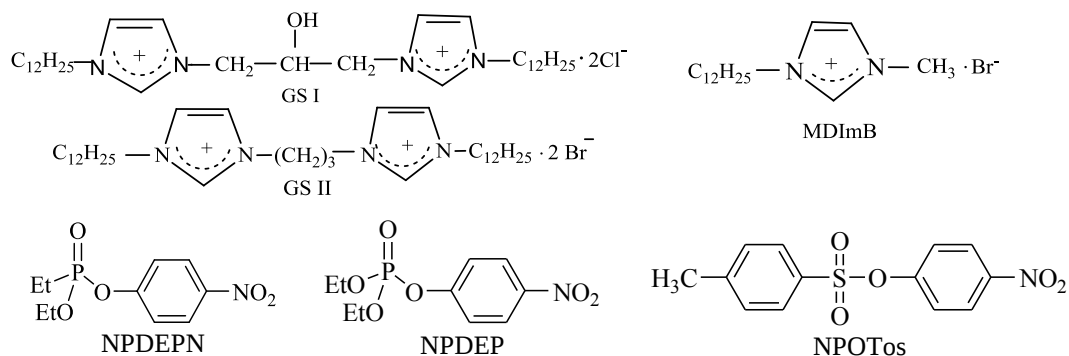
Ключевые слова: димерные катионные ПАВ; мицеллярный «катализ»; эффект концентрирования; мостиковое звено; экотоксиканты.

Введение. Дизайн супернуклеофильных организованных микрогетерогенных систем (ОМС) на основе ПАВ для быстрого и необратимого разложения экотоксикантов базируется на реализации ряда принципов [1–11]. Во-первых, большинство экотоксикантов – соединения плохо растворимые в воде, поэтому в качестве реакционной среды особый интерес представляют водные растворы детергентов, мицеллярная псевдофаза которых эффективно солюбилизирует соответствующие субстраты. Во-вторых, реакции нуклеофильного замещения у электронодефицитных центров – фосфора, серы – обычно ускоряются катионными ПАВ, нейтральные же практически не влияют на скорость процесса, а анионные ингибируют процесс. В третьих, наиболее простой и экономически выгодный подход к разложению экотоксикантов – щелочной гидролиз субстратов в ОМС. И, наконец, дополнительные возможности в мицеллярном катализе обеспечивает введение функциональных групп в молекулу детергента.

В последнее десятилетие огромное число работ посвящено синтезу и исследованию физико-химических характеристик димерных детергентов (Gemini Surfactant, GS) [1–3, 12–16]. Уникальные свойства этого класса ПАВ делают весьма перспективным создание супернуклеофильных ОМС на их основе для разложения экотоксикантов. Несомненно, такие ОМС должны обеспечить аномально высокие скорости реакции в «мягких» условиях – кислотность среды, низкие концентрации реагентов, температура, отсутствие стерических препятствий и др. Один из возможных путей модификации GS – введение в мостиковое звено функционального фрагмента. Роль такого фрагмента может заключаться в следующем: изменение строения мицелл, эффективности солюбилизации, полярности слоя Штерна, насыщенности его молекулами воды и др.

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

В настоящей работе изучен щелочной гидролиз ацилсодержащих субстратов – 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфорной (NPDEP), диэтилфосфоновой (NPDEPN) и толуолсульфоновой (NPOTos) кислот в ОМС на основе GS, функционализированного гидроксильной группой. Реакционная способность гидроксид-иона в присутствии функционализированного ПАВ (GS I) сопоставлена с таковой в ОМС на основе GS с метиленовой группировкой (GS II) и мономерного детергента (MDImB).

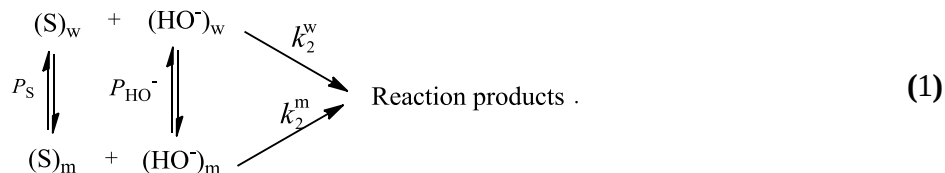


Исследованные субстраты отличаются как по гидрофобным свойствам, так и по электрофильности реакционного центра. Эффективность солюбилизации NPOTos в ОМС на основе димерных ПАВ обычно на порядок выше, чем для эфиров фосфорной кислоты [17, 18]. В то же время по реакционной способности NPOTos и NPDEP уступают NPDEPN ~ в 10 раз [19]. Следовательно, такой выбор субстратов позволяет установить взаимосвязь между мицеллярными эффектами и концентрированием реагентов, а также электрофильностью субстратов.

Экспериментальная часть. Синтез и очистка димерных катионных имидазолиевых ПАВ осуществлялась согласно методикам, приведенным в [20], а мономерный детергент MDImB получали, как указано в [21]. Структура соединений подтверждена данными ^1H -ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Методика кинетических измерений в ОМС детально рассмотрена в работах [1–3]. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744. Контроль за проведением реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °C, $\lambda = 400$ нм), спектрофотометр Genesys 10S UVVIS Thermo Electron Corp.

Результаты и их обсуждение. Щелочной гидролиз ацилсодержащих субстратов (S) протекает по двум параллельным маршрутам: в воде (w) и мицеллярной псевдофазе (m).



В схеме (1) k_2^w и k_2^m , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность HO^- -иона в воде и мицеллах ПАВ.

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

В уравнении (2) P_S и P_{HO^-} – коэффициенты распределения субстрата и гидроксид-иона между мицеллярной и водной фазами.

Скорость щелочного гидролиза возрастает как с ростом концентрации ПАВ, по мере все более полного связывания реагентов (рис. 1), так и pH среды, указывая на то, что реагирующей формой выступает гидроксид-анион (рис. 2) [22].

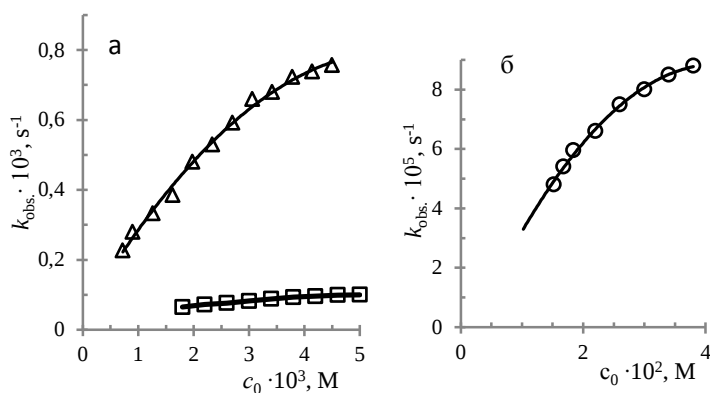


Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости (k_{obs} , s^{-1}) от концентрации ПАВ (а: GS I – Δ , GS II – $\square$, б: MDImB – $\circ$) для щелочного гидролиза NPDEP; pH 11.0, вода, 25 °C

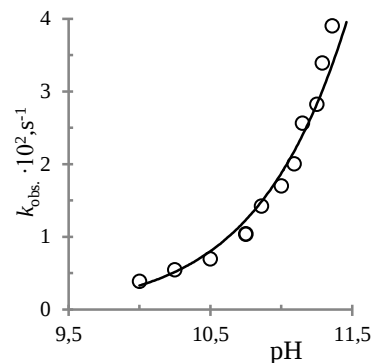


Рис. 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости (k_{obs} , s^{-1}) от pH среды для реакции щелочного гидролиза NPDEPN при $[\text{GS I}] = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; вода, 25°C

Анализ кинетических данных проведен в рамках псевдофазной распределительной модели (ПРМ) [23]. С учетом схемы (1) и коэффициентов распределения субстрата и гидроксид-иона (2) наблюдаемая скорость реакции (k_{obs} , s^{-1}) подчиняется выражению:

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

где $c = c_0 - \text{смс}$, М (смс – критическая концентрация мицеллообразования);

c_0 – суммарная концентрация ПАВ;

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

$K_{\text{S}} \approx P_{\text{S}} \cdot V_{\text{m}}$ и $K_{\text{HO}^-} \approx P_{\text{HO}^-} \cdot V_{\text{m}}$, M^{-1} – константы связывания субстрата и нуклеофила;

$k_{\text{m}} = (k_2^{\text{m}}/V_{\text{m}})$, s^{-1} – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе.

В таблице представлены основные физико-химические параметры, позволяющие описать процесс щелочного гидролиза в ОМС на основе GS I, GS II, MDImB, и факторы, ответственные за наблюдаемые мицеллярные эффекты. Наблюдаемые константы скорости щелочного гидролиза изменяются в ряду: GS I > GS II > MDImB (см. рис. 1). Такие кинетические закономерности реализуются для всех изученных в работе субстратов. Эффективное мицеллообразование при крайне низких смс позволяет достигать близких скоростей реакции при концентрациях димерных ПАВ на порядок меньших, чем в ОМС на основе MDImB. Так, для эфира NPDEPN величины $k_{\text{obs}} \approx 1.0\text{--}1.5 \cdot 10^{-3}$, s^{-1} при c_0 (GS I, II) = $3 \cdot 10^{-3}$, М, c_0 (MDImB) = $3 \cdot 10^{-2}$, М. На величину мицеллярных эффектов, несомненно, оказывают влияние структурные особенности ПАВ, в частности, длина алкильного «хвоста» и функционализация мостикового фрагмента. Действительно, увеличение числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе приводит к росту мицеллярных эффектов [1–3]. Такой характер влияния гидрофобности алкильного «хвоста» является скорее правилом, чем исключением [1], и связано это, прежде всего, с более эффективным концентрированием электронейтральных субстратов, например, эфиров фосфорных и толуолсульфоновой кислот, по мере увеличения длины алкильного фрагмента. Однако, следует иметь ввиду, что

изменение гидрофобности алкила в ряду $C_{12}H_{25} < C_{14}H_{29} < C_{16}H_{33}$ сопровождается и уменьшением растворимости. Последняя характеристика крайне важна с практической точки зрения. Поэтому выбор ПАВ с додецильным заместителем представляется оптимальным.

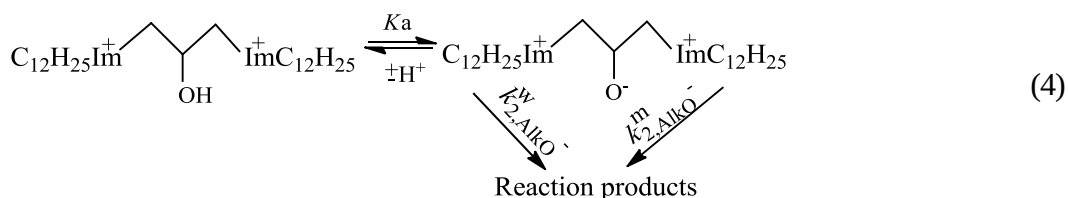
Таблица

Физико-химические параметры щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в ОМС на основе ПАВ – GS I, II и MDImB; pH 11.0; вода, 25°C

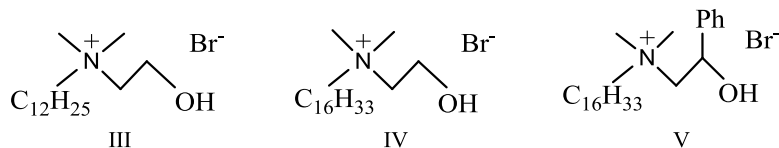
ПАВ	Субстрат	смс, М	K_s, M^{-1}	k_m, s^{-1}	$k_2^m, M^{-1}s^{-1}$	k_{obs}^m / k_{obs}^w
GS I	NPDEPN	$8 \cdot 10^{-5}$	170 ± 20	1,28	0,76	$91(c_0=4 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPDEP	$8 \cdot 10^{-5}$	190 ± 20	0,064	0,033	$81(c_0=4,5 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPOTos	$8 \cdot 10^{-5}$	1530 ± 10	1,23	0,73	$3300(c_0=4,5 \cdot 10^{-3}, M)$
GS II	NPDEPN	$1,6 \cdot 10^{-4}$	310 ± 20	0,065	0,037	$7,5(c_0=5 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPDEP	$1,6 \cdot 10^{-4}$	230 ± 20	0,0073	0,0044	$10(c_0=5 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPOTos	$1,6 \cdot 10^{-4}$	5140 ± 250	0,011	0,0065	$28(c_0=5 \cdot 10^{-3}, M)$
MDImB	NPDEPN	$8,5 \cdot 10^{-3}$	43 ± 5	0,29	0,096	$12(c_0=5 \cdot 10^{-2}, M)$
	NPDEP	$8,5 \cdot 10^{-3}$	32 ± 2	0,0166	0,0055	$7(c_0=5 \cdot 10^{-2}, M)$
	NPOTos	$8,5 \cdot 10^{-3}$	390 ± 85	0,018	0,006	$20(c_0=1,3 \cdot 10^{-2}, M)$

В пользу этого свидетельствуют достаточно низкое значение смс, высокая нуклеофильная реакционная способность гидроксид-иона и растворимость ПАВ, обеспечивающая необходимую концентрацию детергента. Выше уже было отмечено, что максимальная скорость щелочного гидролиза имеет место для GS I, т.е. ПАВ, функционализированного гидроксильной группой. Одной из возможных причин может быть существование еще одного потока в ОМС на основе ПАВ GS I с участием ионизированной гидроксильной группы.

Важнейшая роль в мицеллярных эффектах ПАВ несомненно принадлежит структуре мостикового звена [24]. Среди факторов, оказывающих влияние на скорость щелочного гидролиза в мицеллярной псевдофазе, следует выделить следующие. Во-первых, изменение полярности микроокружения. Так межмолекулярные взаимодействия между молекулами воды и гидроксильной группой GS I, способствующие гидрофиллизации мицеллярной псевдофазы, могут приводить к изменению степени связывания OH^- -иона и к дополнительной стабилизации переходного состояния реакции [5]. Во-вторых, нельзя исключить и реализацию еще двух параллельных маршрутов: нуклеофильной атаки ионизированной гидроксильной группы на электронодефицитные центры субстратов в воде и мицеллярной псевдофазе ОМС на основе ПАВ (схема).



Однако, едва ли алкоголиз эфиров может внести заметный вклад в наблюдаемую скорость щелочного гидролиза. Константы кислотной ионизации гидроксильной группы мономерных тетраалкиламмониевых ПАВ III–V составляют: 12.9 (III), 12.4 (IV) и 12.7 (V) [5, 25].



Величина pK_a гидроксильной группы в GS I вряд ли может быть меньше 11.0. С учетом доли ионизированной OH^- -группировки, максимальной концентрации ПАВ, увеличения скорости процесса при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу (не более 100 раз) вклад алкоголиза в величину k_{obs} вряд ли превышает $\sim 5\text{--}10\%$.

Нуклеофильность гидроксид-иона в реакциях с изученными субстратами в воде, как указано выше, изменяется в ряду $k_2^w, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$: NPDEPN > NPDER $\approx$ NPOTos (см. рис. 3), а скорость реакции линейно возрастает с увеличением pH среды [19]. При этом величины k_2^w определяются не только электрофильностью и нуклеофильностью реагентов, но и рядом других факторов, влияющих на скорость реакции нуклеофильного замещения.

В присутствии ПАВ при $\text{pH} = \text{const}$ зависимость $k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ для всех субстратов имеет вид типичный для реакций нуклеофильного замещения (рис. 4–6) [1–3].

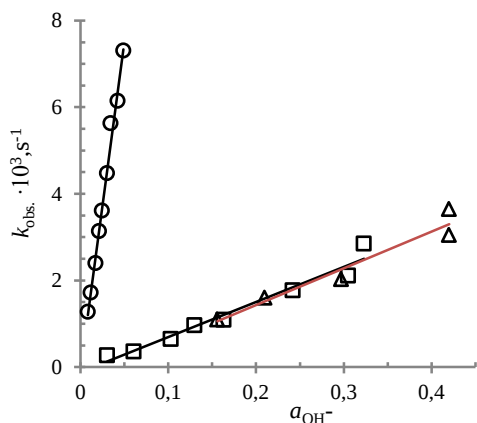


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$) от a_{OH^-} для щелочного гидролиза NPDEPN – о, NPDER – □ и NPOTos – Δ; вода, 25 °C [19].

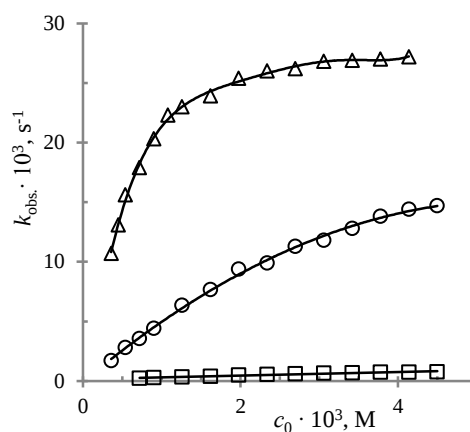


Рис. 4. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$) от концентрации ПАВ GS I для щелочного гидролиза NPDEPN – о, NPDER – □ и NPOTos – Δ; pH 11.0, вода, 25 °C.

По мере всё более полного связывания эфиров скорость реакции возрастает и стремится к предельной величине (см., например, зависимость « $k_{\text{obs}}-c_0$ » для гидролиза NPOTos на рис. 4). Варьирование природы субстрата существенно влияет на мицеллярные эффекты димерных и мономерных детергентов. В случае ОМС на основе функционализированного GS I максимальные мицеллярные эффекты отмечаются для NPOTos, а таковые для NPDEPN и NPDER близки (см. табл.). Сопоставление физико-химических параметров щелочного гидролиза однозначно указывает на определяющую роль гидрофобного взаимодействия и, как следствие, существование различий в концентрировании субстратов в мицеллярной псевдофазе. Так, величина K_S для NPOTos в ОМС на базе GS I приблизительно в 20 раз выше, чем для NPDEPN и NPDER. Следствие – максимальный мицеллярный эффект для тозилата. При этом следует иметь ввиду, что увеличение наблюдаемых констант скорости зависит и от изменения нуклеофильной реакционной способности гидроксид-иона (срав. k_2^m , в табл.). Аномально высокие мицеллярные эффекты в реакции щелочного гидролиза NPOTos как раз и обеспечиваются увеличением K_S и k_2^m (см. табл.).

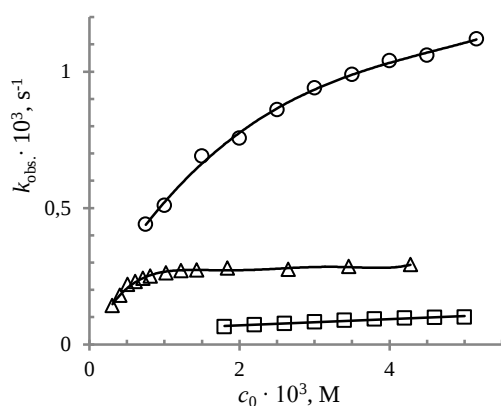


Рис. 5. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$) от концентрации ПАВ GS II для щелочного гидролиза NPDEPN – $\circ$, NPDEP – $\square$ и NPOTos – Δ ; pH 11.0, вода, 25 °C.

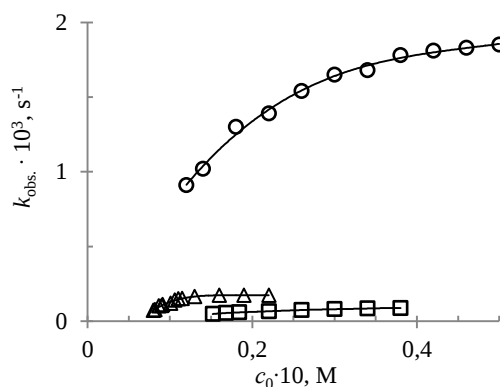


Рис. 6. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$) от концентрации ПАВ (MDImB) для щелочного гидролиза NPDEPN – $\circ$, NPDEP – $\square$ и NPOTos – Δ ; pH 11.0, вода, 25 °C.

Выводы. 1. Кинетические закономерности щелочного гидролиза в водных растворах димерных ПАВ, в том числе, функционализированного детергента типичны для процессов нуклеофильного замещения с участием гидроксид-иона (влияние pH, гидрофобность субстрата/ПАВ, эффектов концентрирования и др.). 2. Правомерность выбора димерного функционализированного ПАВ с додецильным алкильным «хвостом» как основы ОМС для разложения модельных аналогов экотоксикантов, подтверждена физико-химическими характеристиками реакции щелочного гидролиза в изученной системе: аномально низкие $\sigma_{\text{пс}}$ и значительные мицеллярные эффекты (~ 100 раз) при концентрациях детергентов 10^{-3} – 10^{-4} М. 3. Конструирование высокоэффективных ОМС нуклеофильного механизма действия должно базироваться на установлении взаимосвязи «структура субстрата / ПАВ – свойство – мицеллярные эффекты. Такой подход позволяет проводить целенаправленную модификацию ОМС на основе ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review / T. M. Prokop'eva, A. B. Mirgorodskaya, I. A. Belousova [et al.] // Химическая безопасность – 2021. – Vol. 5, No 2. – P. 8-48.
2. Дикатионные имидазолиевые ПАВ с гидроксильным заместителем в спейсерном фрагменте / Р. А. Кушназарова, А. Б. Миргородская, В. А. Михайлов [и др.] // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92, № 4. – С. 630-639.
3. Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: III. Системы на основе катионных димерных имидазолиевых ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната / И. А. Белоусова, Т. М. Зубарева, Т. С. Гайдаш [и др.] // Журн. орган. химии. – 2021. – Т. 57, вып. 3. – С. 352-362.
4. Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds / T. M. Zubareva, A. V. Anikeev, E. A. Karpichev [et al.] // Theor. Exp. Chem.. – 2012. – Vol. 47, No 6. – P. 37-383.
5. Dicationic hydroxylic surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect / A. B. Mirgorodskaya, F. G. Valeeva, S. S. Lukashenko [et al.] // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 250. – P. 229-235.
6. Bhattacharya S., Kumar P. V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69. – P. 55-562.
7. Bayissa L. D., Ohmat Y., Hoj M. Influences of Micelle Formation and Added Salts on the Hydrolysis Reaction Rate of *p*-Nitrophenyl Benzoate in Aqueous Buffered Media // Int. J. Chem. Kinet. – 2017. – Vol. 49. – P. 71-82.

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

8. Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate Catalyzed by Gemini Surfactants with Different Hydrophobic Tail Groups / J. Pang Qin-Hui, Zang Rong-Rong, Kang Ge-Li [et al.] // Dispersion Sci. Technol. – 2015. – Vol. 27, No 5. – P. 671-675.
9. Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом / Ю. С. Симаненко, А. Ф. Попов, Т. М. Прокопьева [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 238-244.
10. Duirk S. E., Desetto L. M., Davis G.M. Transformation of Organophosphorus Pesticides in the Presence of Aqueous Chlorine: Kinetics, Pathways, and Structure-Activity Relationships Environ // Sci. Technol. – 2009. – Vol. 43, No 7. – P. 2335-2340. – <https://doi.org/10.1021/es802868y>
11. Polarz S. Added-Value Surfactants / S. Polarz, M. Kunkel, A. Donner, M. Schlött // Chem. Eur. J. – 2018. – Vol. 24, No 71. – P. 18842-18856. – DOI: 10.1002/chem.201802279
12. Noujeim N., Leclercq L., Schmitzer A. R. Imidazolium Cations in Organic Chemistry: From Chemzymes to Supramolecular Building Blocs // Current Organic Chemistry. – 2010. – Vol. 14, No 14. – P. 1500-1516.
13. Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances / A. Bhadani, T. Misono, S. Singh [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – Vol. 231, No 3. – P. 36-38.
14. Progress in synthesis and application of zwitterionic Gemini surfactants / Y. Cheng, Y. Yang, C. Niu [et al.] // Frontiers of Materials Science. – 2019. – Vol. 13, No 3. – P. 242-257.
15. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants / M. Ao, G. Xu, Y. Zhu, Y. Bai // J. Colloid Interface Sci. – 2008. – Vol. 326, No 2. – P. 490-495.
16. The Crystal Structure of Imidazole at 103 K by Neutron Diffraction / R. K. McMullan, J. Epstein, J. R. Ruble, B. M. Craven // Acta Crystallogr. B. – 1979. – Vol. B35. – P. 688-691.
17. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: II. Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants / I. V. Kapitanov, I. A. Belousova, A. E. Shumeiko [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2014. – Vol. 50, No 5. – P. 694-704.
18. Supernucleophilic Systems Underlain by Functionalized Surfactants in Cleavage of 4-Nitrophenyl Esters of Phosphorus and Sulfur Acids: IV. Micellar Effects of Functionalized Surfactants with a Variable Nature of the Head Group and Hydrophobicity in Transfer Reactions of the Phosphonyl Group / T. M. Prokop'eva, I. A. Belousova, M. K. Turovskaya [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2018. – Vol. 54, No 11. – P. 1630-1637.
19. Inorganic Anionic Oxygen-Containing α -Nucleophiles – Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the α -Nucleophile Series / Yu. S. Simanenko, A. F. Popov, T. M. Prokop'eva [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2002. – Vol. 38, No 9. – P. 1286-1298.
20. Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds / T. M. Zubareva, A. V. Anikeev, E. A. Karpichev [et al.] // Theor. Exp. Chem. – 2012. – Vol. 47, No 6. – P. 37-383.
21. Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид-ионы / И. В. Капитанов, Т. М. Прокопьева, Ю. С. Садовский [и др.] // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80. – С. 30-37.
22. Реакционная способность неорганических α -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: III. Системы на основе катионных димерных имидазолиевых ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната / И. А. Белоусова, Т. М. Зубарева, Т. С. Гайдаш [и др.] // Журн. орган. химии. – 2021. – Т. 57, вып. 3. – С. 352-362.
23. Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К. Физико-химические основы мицеллярного катализа // Усп. хим. – 1973. – Т. 42. – P. 1729-1756.
24. Димерный катионный детергент, функционализированный гидроксильной группой в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната / И. А. Белоусова, Т. М. Зубарева, Н. Г. Разумова [и др.] // Вестник ДонНУ. Серия А. Естественные науки. – 2021. – № 4. – С. 52-61.
25. Effect of micellization on acid dissociation and headgroup conformation of hexadecyl(2-hydroxy-ethyl)dimethylammoniumbromide / S. F. Yunes, H. J. Foroudian, N. D. Gillitt, C. A. Bunton // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2005. – Vol. 262. – P. 260-268.

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

ORGANIZED MICROHETEROGENEOUS SYSTEMS BASED ON DICATIONIC SURFACTANTS IN BASE CATALYSED HYDROLYSIS OF ACYL CONTAINING SUBSTRATES. SPACER FUNCTIONALIZATION

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

Micellar effects of dicationic imidazolium surfactants ($C_{12}H_{25}Im^+-CH_2-CH(OH)-CH_2Im^+C_{12}H_{25}\cdot 2Cl^-$), ($C_{12}H_{25}Im^+-(CH_2)_3-Im^+C_{12}H_{25}\cdot 2Br^-$) and monocationic 1-methyl-3-dodecylimidazolium bromide (MDImB) in base catalysed hydrolysis of 4-nitrophenylesters of phosphonic, phosphoric and toluenesulfonic acids were studied. For all substrates, the largest reaction rates were achieved in organized microheterogeneous systems based on hydroxyl-functionalized dicationic surfactant. Kinetic data analysis in a frame of pseudophase distribution model indicate that concentration of reagents is the main factor responsible for micellar effects. Substrates binding constants order of change coincides with this finding. Functionalization of spacer and hydrophobic properties of substrate play the most important roles in micellar catalysis.

Keywords: dicationic surfactants; micellar catalysis; concentrating effect; spacer; ecotoxicants.

Белюсова Ирина Алексеевна

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

Belousova Irina Alekseevna

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

Зубарева Татьяна Михайловна

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

Zubareva Tatyana Mikhailovna

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

Туровская Мария Кендеховна

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

Turovskaya Mariaya Kendexovna

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

Разумова Нина Григорьевна

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

Razumova Nina Grigoryevna

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

Гайдаш Татьяна Степановна

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

Gaidash Tatyana Stepanovna

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

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

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

Prokop'eva Tatyana Mefodievna

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

Михайлов Василий Александрович

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

Mikhailov Vasilii Aleksandrovich

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

Белюсова И.А., Зубарева Т.М., Туровская М.К., Разумова Н.Г.,
Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.

УДК 678.6

**ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ЭПОКСИДНО-КРЕМНЕЗЕМНЫЕ КОМПОЗИТЫ,
ПОЛУЧЕННЫЕ УПРОЩЕННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**© 2022. *Р.И. Лыга, В.М. Михальчук, Т.Н. Могила, В.В. Рудяк*

На основе циклоалифатического олигомера УП-650Т и тетраэтоксисилана (ТЭОС) синтезированы эпоксидно-кремнеземные композиты. Содержание SiO_2 в композитах составляло 0,5–10 %. Образцы получали по упрощенной золь-гель технологии без предварительного формирования частиц наполнителя. Исследовано влияние содержания кремнезема на термомеханические свойства композитов и их устойчивость к термоокислительной деструкции. При введении нанокремнезема в состав полимерной матрицы аминного отверждения происходит наложение двух противоположных эффектов (пластификации и армирования). Образование пространственной кремнеземной сетки приводит к армированию полимерной матрицы композитов и уменьшает относительное удлинение пленочных образцов на 1–2 порядка. Кремнеземный наполнитель, синтезированный золь-гель методом, повышает термостабильность композитов: основная стадия деструкции начинается при более высоких температурах, температура 50 %-ой потери массы образцов увеличивается на 79 °С. Эпоксидно-кремнеземные композиты окисляются с меньшей скоростью.

Ключевые слова: эпоксидные композиты; диоксид кремния; золь-гель метод; получение; свойства.

Введение. Получение нанокомпозитов является наиболее перспективным направлением химии и технологии полимерных материалов. Комбинирование двух и более фаз в полимерных композитах обеспечивает их повышенную термическую стабильность и теплостойкость, адгезионную и когезионную прочность, устойчивость к действию агрессивных сред и т. д. Использование наноразмерных неорганических наполнителей позволяет в широких пределах варьировать свойства композитов. Материалы с высокими эксплуатационными характеристиками получают на основе эпоксидных полимеров и диоксида кремния. Например, при введении SiO_2 в сетчатую полимерную матрицу повышаются ее прочность и модуль упругости на 24 и 38 % соответственно [1]. Получены покрытия для защиты металлических поверхностей от коррозии, каменных и мраморных сооружений от биоповреждений [2–4]. Разработано антикоррозионное гидрофобное покрытие для алюминиевого сплава, обладающее стойкостью к истиранию и механической прочностью [3]. Такая модификация свойств органической полимерной матрицы нанокомпозитов возможна при небольших количествах наполнителя.

Для получения эпоксидно-кремнеземных композитов целесообразно использовать золь-гель метод. Золь-гель синтез обладает преимуществами по сравнению с другими методами получения наноразмерных материалов, так как позволяет обеспечивать высокую чистоту синтезируемого продукта и регулировать его микроструктуру. Такой способ расширяет возможности синтеза наносистем в условиях невысоких температур и химической однородности за счет равномерного распределения компонентов в золе [5]. Однако, ввиду чувствительности получаемой коллоидной системы к различным факторам (количеству воды, pH среды и др.), синтез агрегативно устойчивого золя затруднен. В связи с этим необходим подбор концентрационных соотношений компонентов золя, порядка и времени их смешения, что будет способствовать формированию агрегативно устойчивой системы.

Определенных успехов удалось достичь при получении эпоксидных нанокомпозитов, наполненных SiO_2 , с использованием катионной полимеризации и

ангидридного отверждения органической компоненты. В работе [6] показано, что в области малых добавок SiO_2 -частиц происходит повышение когезионной прочности композитов ангидридного отверждения и адгезионной прочности клеевых соединений алюминиевого сплава Д16 по сравнению с немодифицированным полимером. Поэтому такие системы могут быть рекомендованы как антикоррозионные покрытия для алюминиевых сплавов. Высокие защитные параметры на поверхности алюминиевого сплава Д16 были достигнуты при получении эпоксидных покрытий ангидридного отверждения на основе циклоалифатических олигомеров и тетраэтоксисилана [7, 8]. Тем не менее, при получении оптимальных свойств полимеров и композитов, отвержденных ангидридами, необходимо либо контролировать содержание гидроксильных групп (в отсутствие катализатора) и проводить отверждение при высоких температурах достаточно длительное время, либо большое внимание уделить выбору ускорителя отверждения с целью исключения его участия в побочных реакциях и негативного влияния на эксплуатационные свойства композитов [9]. Наличие в реакционной смеси низкомолекулярных гидроксилсодержащих соединений при получении эпоксидных композитов катионной полимеризацией обуславливает непродуктивное расходование функциональных групп. Это отражается на свойствах композитов, и покрытия на их основе демонстрируют не самые высокие защитные параметры [10].

В указанных выше и многих других работах использовали классический способ золь-гель синтеза: предварительно проводили гидролиз с последующей поликонденсацией алкоксида кремния, и уже в полученный золь частиц SiO_2 вводили компоненты, необходимые для образования сетчатой полимерной матрицы композитов. Реализация такого метода получения нанокомпозитных покрытий на практике вызывает большие затруднения, особенно для крупногабаритных изделий. Продолжительное время созревания золя, необходимость введения органических растворителей для гомогенизации реакционной системы и их удаления вакуумированием (вместе с летучими компонентами реакций гидролитической поликонденсации) и др. Поэтому нами был разработан упрощенный вариант проведения золь-процесса. В работе [11] осуществлен способ проведения золь-гель синтеза эпоксидных композитов аминного отверждения, наполненных диоксидом кремния, при котором образование золя частиц кремнезема происходило непосредственно в смеси смолы и амина. При этом использовали циклоалифатический эпоксидный олигомер и циклоалифатический полиамин, что позволило исключить введение органического растворителя в систему. Амин в реакционной смеси выполнял роль не только отверждающего агента, но и катализатора гидролитической поликонденсации алкоксида кремния, что способствовало более полному протеканию реакции гидролиза и формированию кремнеземных частиц.

Целью данной работы было применение упрощенного золь-гель метода для получения эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения, обладающих повышенной устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции.

Экспериментальная часть. Для получения эпоксидных композитов использовали циклоалифатический триэпоксид на основе 1,1-диметил-3-циклогексена УП-650Т ($M = 360 \text{ г·моль}^{-1}$, ЭЧ = 37,4 %; $\eta = 0,4 \text{ Па·с}$ (25°C)), очищенный молекулярной дистилляцией при давлении ниже $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., циклоалифатический полиамин Ancamine 2579 ($\rho = 200 \text{ мПа/с}$ (25°C); АЧ, мг КОН/г = 315 мг, в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению атомов водорода аминогрупп и эпоксидных групп смолы), а также тетраэтоксисилан ($M = 208,33 \text{ г·моль}^{-1}$,

$\rho = 0,933 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)). Количество используемого алкоксида кремния рассчитывали на массовую долю чистого SiO_2 в композитах от 0,5 до 10 %.

Термомеханический анализ полученных композитов проводили на автоматической лабораторной установке с цифровой регистрацией данных, состоящей из термокриокамеры ТК-500 и измерителя-регулятора программного ТРМ251 фирмы ОВЕН и модуля введения МВА8. Измерения проводили на плёночных образцах размером $25 \times 6 \times 0,2 \text{ мм}$ при постоянно действующей растягивающей нагрузке. Скорость нагревания составляла $4 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Выход золь-фракции W_{sol} нанокомпозитов определяли экстракцией низкомолекулярных веществ органическим растворителем при температуре $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 72 часов.

Газовольюметрическим методом определяли максимальную скорость поглощения кислорода V_{max} при $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении кислорода 1 бар, для чего использовали плёночные образцы эпоксидных композитов массой 150–200 мг. Термогравиметрические исследования проводили в динамическом режиме на дериватографе Q 1500 D системы Paulik–Paulik–Erdey в среде кислорода воздуха при $20\text{--}850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости нагревания $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Математическую обработку данных термомеханического анализа проводили с использованием программы SciDAVis, а данных дериватографического метода – программы для аппроксимации кривых и анализа данных Fityk 1.3.1. Для разделения дифференциальных кривых скорости потери массы образцов на составляющие был использован набор кривых, описываемых функцией Гаусса и методом аппроксимации Nelder-Mead Simplex.

Анализ результатов. Для получения эпоксидных кремнийоксидных композитов использовали упрощенный золь-гель метод, заключающийся в формировании частиц кремнеземного нанонаполнителя непосредственно в эпоксидно-аминной реакционной смеси. Компоненты системы смешивали в следующей последовательности: сначала в эпоксидную смолу вводили аминный отвердитель, а затем добавляли необходимое количество тетраэтоксисилана. В амине содержится абсорбированная вода, в количестве, достаточном для начала гидролитической поликонденсации ТЭОС [12]. В реакционной системе начинаются два процесса, протекающие одновременно: поликонденсация между эпоксидным олигомером и амином с образованием полимерной сетки и гидролитическая поликонденсация алкосилана, катализируемая амином. При этом недостающее количество воды, необходимой для гидролиза тетраэтоксисилана, адсорбируется из воздуха.

Образцы композитов формировали в виде пленок толщиной $200 \pm 10 \text{ мкм}$. Для этого жидкие композиции отверждали между стеклянными пластинами, предварительно обработанными антиадгезивным раствором на основе диметилдихлорсилана.

С применением описанной методики получены эпоксидно-кремнийоксидные композиты с 0,5–10 мас.% наполнителя. Во всем диапазоне содержания кремнеземного наполнителя образцы композитов представляли собой прозрачные пленки, находящиеся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре. Температура начала перехода композитов в высокоэластическое состояние, принятая за температуру стеклования T_g полученных образцов, составляла $76\text{--}88 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, табл. 1). Установлено, что при содержании SiO_2 до 3 % T_g композитов практически не отличается от температуры стеклования немодифицированного полимера аминного отверждения, но температура завершения перехода композитов в высокоэластическое состояние T_e в данном диапазоне концентраций кремнезема увеличивается на

несколько градусов. При содержании наполнителя выше 3 мас.%, температура стеклования образцов снижается: T_g композита, содержащего 10 % кремнезема, на 12 °С ниже параметра чистого полимера (табл. 1). При этом также снижается температура максимума основного α -релаксационного перехода (рис. 2, б). Таким образом, первичная оценка результатов термомеханического анализа синтезированных композитов продемонстрировала проявление пластифицирующего влияния кремнеземного наполнителя, сформированного *in situ*, при его более высоком содержании. Снижение температуры стеклования композитов, содержащих диоксид кремния, может происходить в результате избирательной адсорбции одного из компонентов реакционной системы на поверхности частиц наполнителя, что приводит к формированию сетки с пониженной концентрацией сшивающих узлов [13]. Снижение густоты сшивки композитов подтверждается более высокими значениями выхода золь-фракции композитов, по сравнению с ненаполненным полимером и образцом с минимальным содержанием кремнезема (табл. 1).

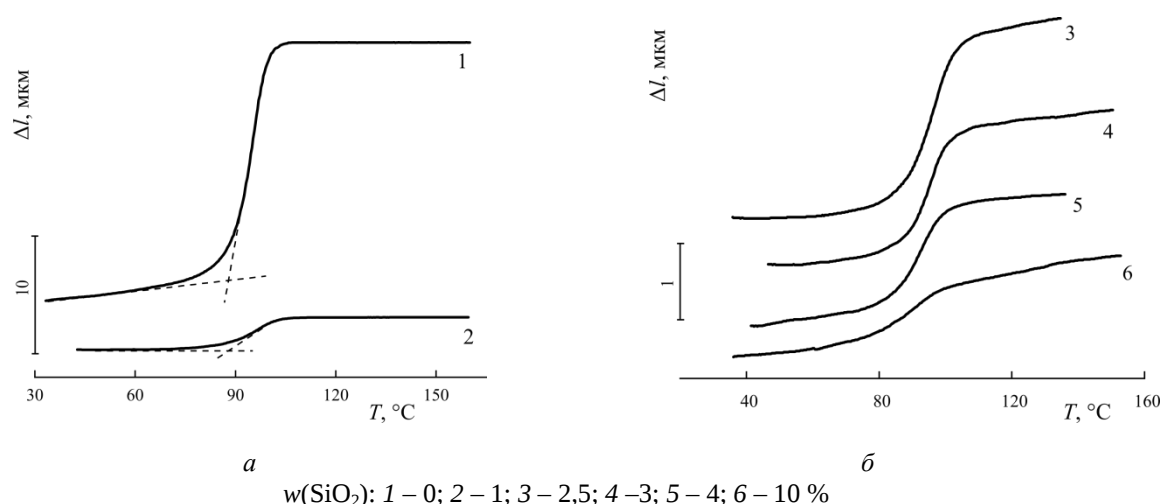


Рис. 1. Термомеханические кривые, соответствующие немодифицированному полимеру и эпоксидно-кремнеземным композитам аминного отверждения

Таблица 1

Температура стеклования T_g , температура завершения перехода композитов в высокоэластическое состояние T_e , температурный интервал α -релаксационного перехода ΔT и выход золь-фракции W_{sol} композитов

$w(\text{SiO}_2)$, мас. %	T_g , °C	T_e , °C	ΔT , °C	W_{sol} , %
0	88	100	12	6,8
0,5	89	104	15	6,8
1	86	103	17	7,6
1,5	88	103	15	8,2
2	88	101	13	9,1
2,5	88	101	13	8,8
3	88	101	13	7,3
4	85	100	15	7,6
5	81	99	18	8,6
10	76	99	23	8,3

В ранее проведенных исследованиях отмечается возможность взаимодействия между полимером и наполнителем, которое приводит к изменению подвижности полимерных цепей на границе раздела между фазами [14]. Межфазный слой полимер/наполнитель часто рассматривается как отдельная фаза, которая может приводить к существенным изменениям физико-механических свойств материала [15]. На дифференциальных термомеханических кривых изучаемых композитов образование межфазного переходного слоя с повышенной сегментальной подвижностью проявляется в наличии плечей и максимумов на восходящих ветвях пиков, которые соответствуют основным α -релаксационным переходам (рис. 2). В результате этого полимерная матрица композитов становится неоднородной по молекулярной подвижности и в целом наблюдается увеличение температурного интервала основного α -релаксационного перехода ΔT при высоком содержании SiO_2 в системе (табл. 1). Природа слабо выраженных максимумов ниже и выше основного пика перехода в высокоэластическое состояние требует отдельного дополнительного изучения.

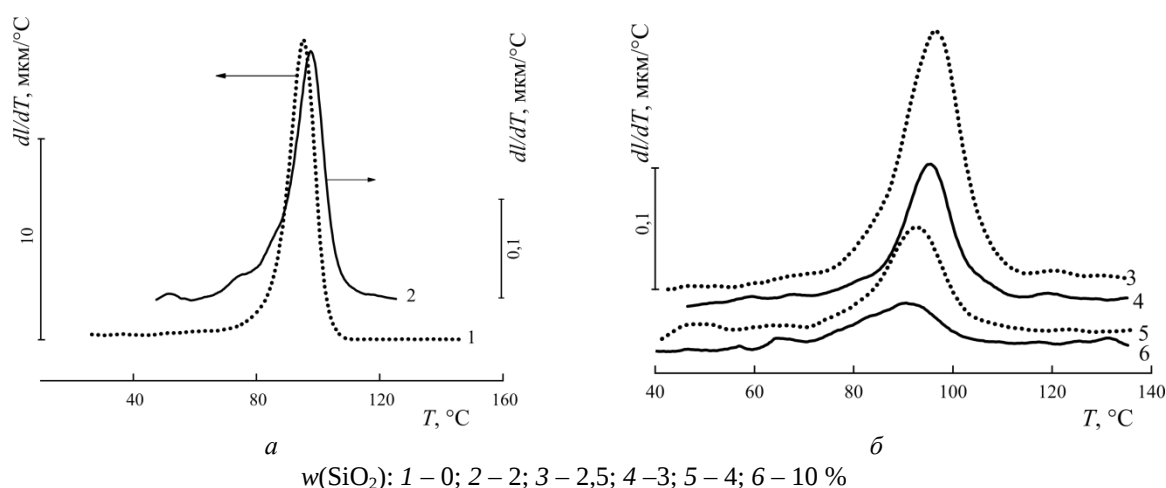


Рис.2. Дифференциальные термомеханические кривые, соответствующие немодифицированному полимеру и эпоксидно-кремнеземным композитам аминного отверждения

Из рисунка 2 также видно, что по мере увеличения массовой доли наполнителя в композитах наблюдается смещение области размораживания сегментальной подвижности полимерной составляющей, включая межфазные слои, в сторону низких температур. Однако, одновременно со смещением температурного интервала перехода при повышении массовой доли отвердителя многократно снижается высота пиков α -релаксационных переходов с одновременным уменьшением их площади. Это связано с тем, что уже при низких концентрациях наполнителя (0,5–1 %) многократно снижается удлинение образцов композита после перехода полимерной матрицы в высокоэластическое состояние (рис. 1, а, 2, а). Высота пиков, отвечающих переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние композитов, и площадь под ними на 1–2 порядка меньше, чем у эпоксидного полимера аминного отверждения (рис. 2, а, б). Данный факт можно объяснить тем, что одновременно с образованием эпоксидного сетчатого полимера формируется также пространственная неорганическая сетка, образованная частицами SiO_2 , которая ограничивает деформацию органической составляющей композитов. Иными словами, синтезированный *in situ* кремнеземный наполнитель армирует полимерную матрицу композитов. Об армирующем влиянии кремнеземного наполнителя, синтезируемого золь-гель методом, сообщалось и ранее

[4]. Такой эффект был объяснен формированием в полимерной матрице пространственного кластера неорганических наночастиц.

С применением дериватографического метода изучена устойчивость полученных композитов к термоокислительной деструкции. Установлено, что вид кривых потери массы и скорости потери массы полимера и композитов схожи между собой. Из рисунка 3 видно, что потеря массы образцов начинается при температуре около 50 °С и происходит непрерывно во всем температурном диапазоне. Установлено, что температура, которая отвечает максимальной скорости деструкции композитов, во всем диапазоне концентраций кремнеземного наполнителя повышается незначительно (до 6 °С). При увеличении степени наполнения композита температура начала самой быстрой стадии процесса сдвигается на 27 °С в сторону более высоких температур, при этом температура завершения данного процесса увеличивается на 17 °С. Более существенным является изменение температуры, отвечающей 50 %-ой потере массы эпоксидных композитов: с 280 до 359 °С (табл. 2). Стабилизирующее влияние неорганической составляющей композитов приводит также к снижению интенсивности экстремумов основной стадии деструкции при увеличении содержания наполнителя (рис. 3, б).

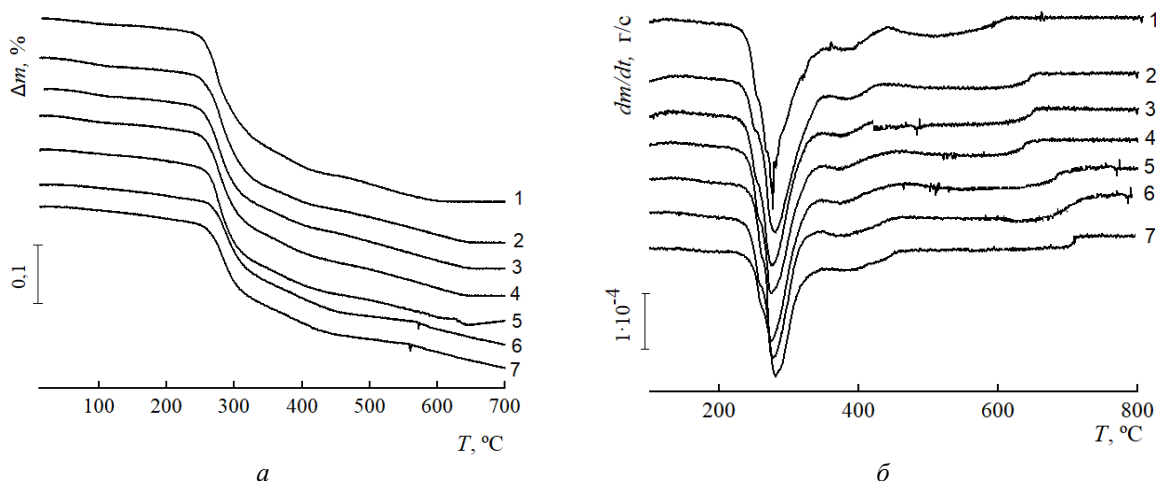


Рис. 3. Дериватографические кривые потери массы (а) и скорости потери массы (б) полимера (1) и композитов (2–7), содержащих наполнитель SiO_2 в количестве 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6) и 10 (7) %

Таблица 2

Температуры, соответствующие началу основной стадии деструкции (T_{start}), 50 %-ой потере массы (T_{50}), максимальной скорости деструкции (T_{max}) и окончанию основной стадии деструкции (T_{fin}) полимера и эпоксидно-кремнеземных композитов

$w(\text{SiO}_2)$, мас. %	T_{start} , °C	T_{50} , °C	T_{max} , °C	T_{fin} , °C
0	216	280	276	343
0,5	228	280	280	345
1	228	296	282	349
1,5	228	298	282	346
2	230	299	280	344
2,5	234	302	278	346
3	238	303	278	346
4	242	304	279	350
5	243	314	280	355
10	240	359	282	360

При исследовании методом дериватографии сложных процессов, таких как деструкция полимеров, часто используют математическое разделение экспериментальной кривой на составляющие, каждая из которых описывается распределением Гаусса, а их сумма повторяет экспериментально полученную кривую (рис. 4). Первый небольшой пологий максимум при температуре до 100 °С, обусловлен удалением летучих низкомолекулярных веществ, химически несвязанных с полимерной матрицей композитов, таких как абсорбированная влага и продукты гидролитической поликонденсации алкоксида кремния – вода, спирт, а также низкомолекулярные примеси. На этой стадии происходит 6,5–9 %-ая потеря массы образцов. Немодифицированный полимер аминного отверждения теряет 6 %. Вторая стадия деструкции с максимумом при 190 °С, которая также характеризуется низкой скоростью потери массы. В этой области температур идет термически инициированная термоокислительная деструкция полимеров, которая ниже будет рассмотрена более детально.

На третьей самой быстрой стадии деструкции композита (полимера), ее еще называют основной стадией процесса, потеря массы образцов достигает 50 %. Глубокие стадии окислительных процессов приводят к быстрой деструкции образца при 275 °С. На этой и последующей четвертой стадии (375 °С) теряется 70 % массы образцов. По мнению авторов работы [16] здесь интенсивно проходят реакции, связанные с инициированным разрушением оксипропиленовых цепей с образованием карбонильных групп и двойных связей, и происходит улетучивание таких продуктов деструкции, как ацетальдегид, ацетон, вода и низкомолекулярные углеводороды. А на четвертой стадии деградации идет окончательное разрушение фрагментов макромолекулярных образований и углубление окислительных процессов (рис. 4).

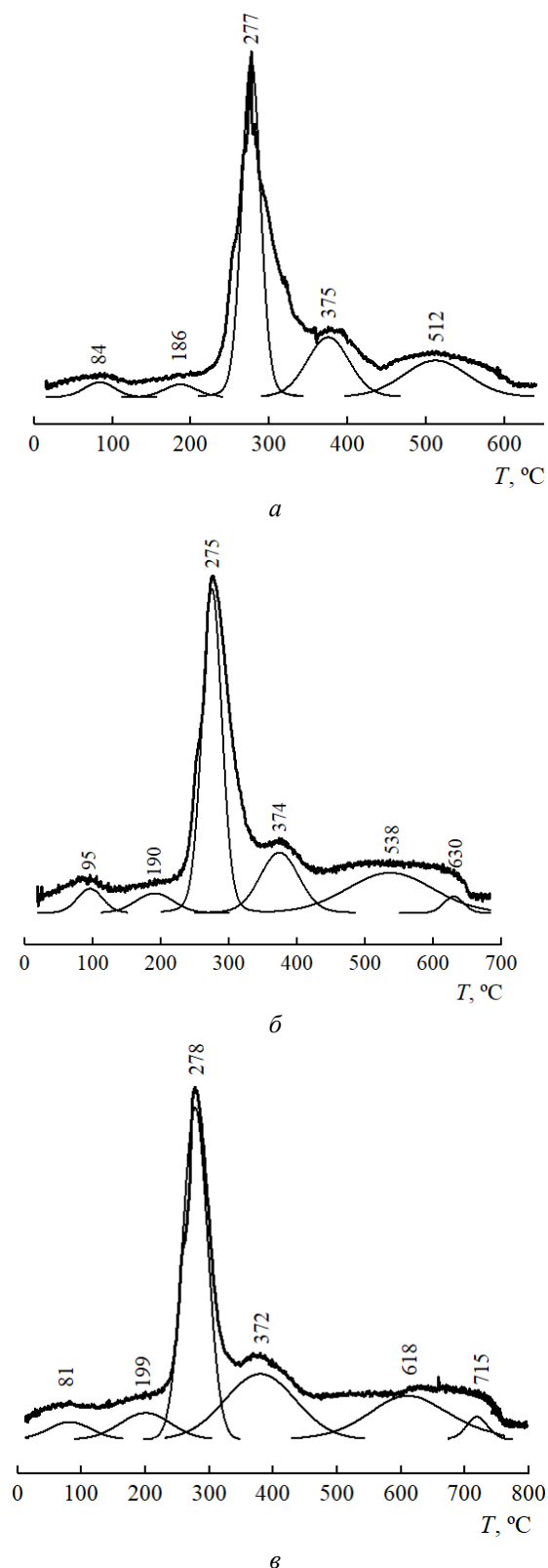
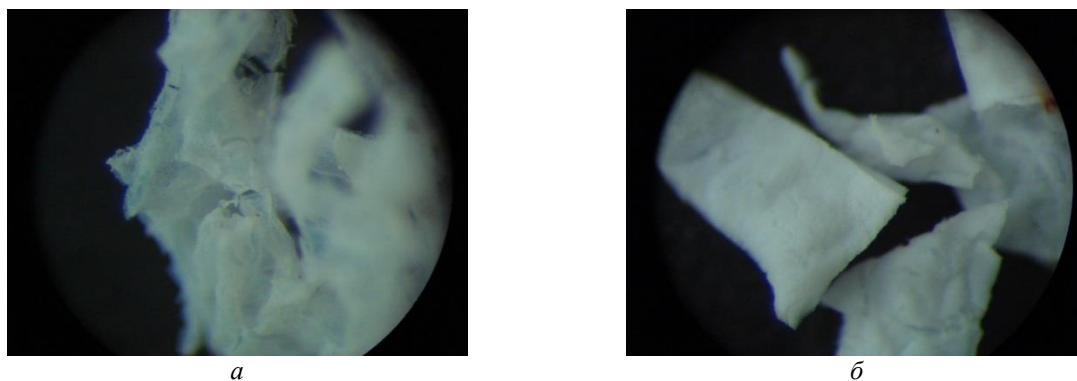


Рис. 4. Дериватографические кривые скорости потери массы (а) полимера и композитов, содержащих 2 (б) и 5 % (в) наполнителя SiO₂, после математической обработки

В целом, анализируя площади под кривыми, установлено, что основная потеря массы образцов происходит на стадиях 2–4 в диапазоне от 150 до 450 °С, что в принципе характерно для эпоксидных полимеров и композитов на их основе.

На пятой стадии продолжается термоокислительная деструкция продуктов пиролиза, которая протекает с выделением газообразных продуктов, и происходит окончательное выгорание коксового остатка. На кривых DTG это проявляется в виде пологих максимумов (512–618 °С). При введении в состав полимера кремнеземного наполнителя и с увеличением его содержания эти максимумы смещаются в сторону более высоких температур, и наблюдается пролонгирование завершающей стадии (рис. 4). Увеличение температурного интервала заключительной стадии деструкции объясняется диффузионными ограничениями удаления летучих продуктов разложения вследствие формирования в композитах достаточно плотной сетки, образованной кремнеземными частицами. Поэтому, чем больше степень наполнения композита кремнеземом, тем дольше идет выгорание коксового остатка. Действительно, как видно из рис. 5, после полного выгорания органической составляющей пленочного образца композита кремнеземный остаток представляет собой пластинки аэрогеля, повторяющие размеры и форму исходных образцов. С увеличением содержания диоксида кремния в исходном композите плотность аэрогеля повышается. Образование аэрогеля является бесспорным подтверждением формирования кремнеземной сетки и ранее высказанного предположения о ее армирующем влиянии на органическую полимерную матрицу композитов.



$w(\text{SiO}_2)$: а – 2; б – 4 мас. %

Рис. 5. Микрофотографии композитов после термогравиметрических исследований

Более детальное изучение второй стадии термоокислительной деструкции композитов проведено газовольюметрическим методом, и проанализировано влияние кремнеземного наполнителя на максимальную скорость поглощения кислорода образцами (рис. 6). Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при 180 °С представлены на рис. 6, а. Максимальная скорость окисления определялась линейной аппроксимацией участков кривых, соответствующих квазистационарному режиму автоокисления полимера и композитов. Установлено, что при введении в полимер возрастающего количества кремнеземного наполнителя максимальная скорость окисления снижется от $1,07 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹·с⁻¹ до $2,33 \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹·с⁻¹. Следовательно, диоксид кремния ингибирует процесс автоокисления композитов, и при его массовой доли 10 % скорость поглощения кислорода снижается в 5 раз. Авторы работы [17] объясняют способность кремнезема ингибировать окислительные процессы антирадикальной активностью гидроксильных групп на поверхности кремнийоксидных частиц.

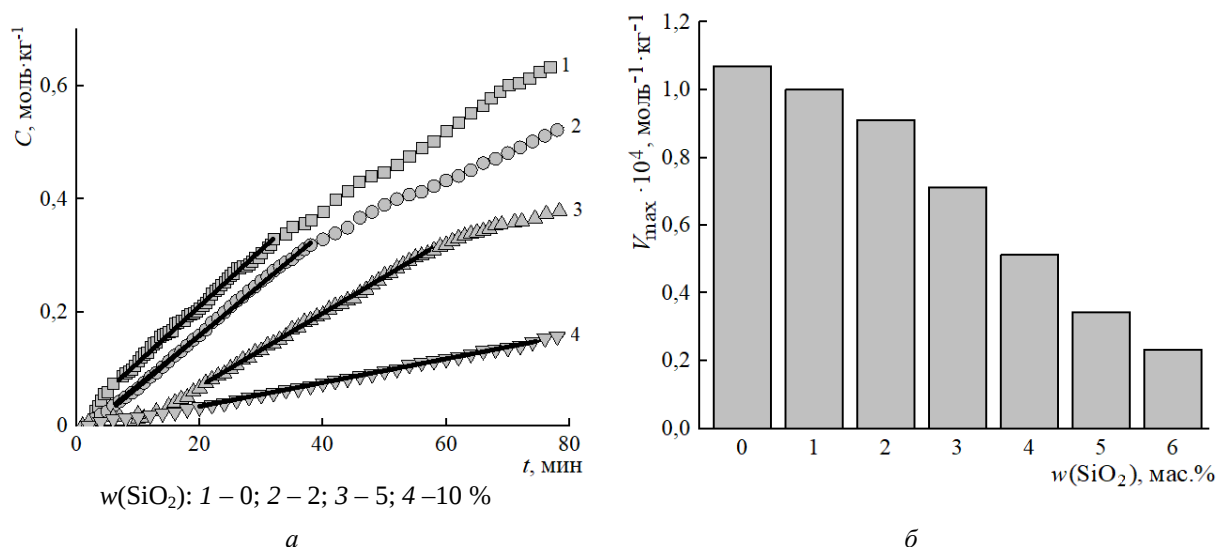


Рис. 6. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода (а) и зависимость скорости развившегося процесса окисления (б) образцов от содержания SiO_2 . $T = 180^\circ\text{C}$

Выводы. Таким образом, используя упрощенный золь-гель метод с формированием *in situ* частиц кремнеземного наполнителя из тетраэтоксисилана непосредственно в среде реакционной смеси эпоксидный олигомер/аминный отвердитель, получены стеклообразные прозрачные композиты на основе циклоалифатической эпоксидной смолы. Такой метод исключает необходимость введения и последующего удаления органических растворителей и использования катализатора гидролитической поликонденсации алкоксида кремния. Установлено, что введение кремнеземного наполнителя в композиты в количестве 0,5–3 % практически не влияет на термомеханические свойства композитов, а при более высоком содержании SiO_2 наблюдается его пластифицирующее влияние на эпоксидную полимерную матрицу: температура стеклования образцов снижается на 12°C . В то же время образование пространственной сетки из частиц кремнезема приводит к армированию полимерной составляющей композитов и ограничивает деформацию образцов, уменьшая его относительное удлинение на 1–2 порядка.

Образование пространственной кремнеземной сетки оказывает влияние на все стадии термоокислительной деструкции композитов. Установлено, что с увеличением массовой доли кремнезема основная стадия деструкции начинается при более высоких температурах, например, при 5 % SiO_2 T_{start} сдвигается на 27°C в сторону увеличения. Температура, при которой теряется половина массы образцов композитов, повышается от 280 до 359°C . Присутствие кремнезема в составе композитов увеличивает также температурный интервал завершающей стадии выгорания коксового остатка. Кремнеземный наполнитель оказывает ингибирующее влияние на термоокислительную деструкцию композитов, и при его содержании 10 % максимальная скорость автоокисления полимерной матрицы снижается в 5 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jumahat, A. Tensile properties of nanosilica/epoxy nanocomposites [Text] / A. Jumahat, C. Soutis, S. Abdullah [Text] // *Procedia Engineering*. – 2012. – No 41. – P. 1634–1640.
2. Zeng, D., Liu, Z.; Zou, L.; Wu, H. Corrosion Resistance of Epoxy Coatings Modified by Bis-Silane Prepolymer on Aluminum Alloy [Text] // *Coat.* – 2021. – Vol. 11, No 842. – 11 p. – URL: <http://doi.org/10.3390/coatings11070842>

3. Corrosion Behavior and Mechanical Properties of a Nanocomposite Superhydrophobic Coating [Text] / D. Sebastian [et al.] // Coat. – 2021. – Vol. 11, No 652. – 14 p. – URL: <https://doi.org/10.3390/coatings11060652>
4. Исследование мезоструктуры биоактивных покрытий для каменных материалов на основе эпоксидно-силоксановых золь, модифицированных наноалмазами, методом малоуглового рассеяния нейтронов [Текст] / Т. В. Хамова [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, Вып. 1. – С. 107–115.
5. Brinker, C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – Academic Press, Inc., 1990. – 912 p.
6. Вязкоупругие и прочностные свойства эпоксидно-силоксановых нанокомпозитов ангидридного отверждения [Текст] / С. В. Жильцова [и др.] // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 5. – С. 421–428.
7. Епоксидні полімери і епоксидно-силоксанові композити, отверднені ізо-метилтетрагідрофталеовим ангідридом у присутності ацетилацетонатів металів : автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.06 / Г. О. Лугова; ДВНЗ «Укр. держ. хіміко-технол. ун-т». – Дніпропетровськ, 2012. – 20 с. – укр.
8. Epoxy-silica nanocomposite coatings of anhydride curing [Text] / S. V. Zhil'tsova, N. G. Leonova, V. M. Mikhal'chuk, R. I. Lyga // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2017. – № 5. – P. 27–33.
9. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.
10. Композитные пленочные покрытия на основе эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации и их антикоррозионные свойства [Текст] / Лыга Р.И. [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 257–261.
11. Устойчивость эпоксидно-кремнезёмных композитов аминного отверждения к термоокислительной деградации [Текст] / М. В. Сайфутдинова, Р. И. Лыга, В. М. Михальчук, О. И. Дихтенко // Вестник Новгородского государственного университета. Сер.: Технические науки. – Великий Новгород, 2017. – № 5 (103). – С. 109–113.
12. Лыга, Р. И. Формирование нанокомпозитов на основе эпоксидных смол и тетраэтоксисилана [Текст] / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук, Т. Г. Тюрина // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – 2020. – № 3–4. – С. 48–57.
13. Effect of Reaction Conditions on the Structure of Interpenetrating Polymer Networks. V. The influence of a high energy surface on curing of epoxy-allylic interpenetrating net-works / V. M. Mikhalchuk, Y. S. Lipatov, V. F. Stroganov, E. M. Yagund // Polym. Networks Blends. – 1997. – Vol. 7, No 4. – P. 133–137.
14. Вязкоупругие и прочностные свойства эпоксидно-силоксановых нанокомпозитов ангидридного отверждения / С.В. Жильцова [и др.] // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 5. – С. 421–428.
15. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции. / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев – М.: Химия, 1982. – 232 с.
16. Закордонський, В. Деякі аспекти впливу високодисперсних наповнювачів на термічну стійкість епоксидного полімеру ЕД-20 / В. Закордонський, С. Гнатишин, Р. Складанюк // Праці Наукового товариства ім. Шевченка. – 2007. – Т. XVIII: Хемія і біохемія. – С. 118–132.
17. Bondioli, F. Poly (methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposite obtained by non-hydrolytic sol-gel synthesis [Text] / F. Bondioli, M. Messori, D. Morselli // Appl. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 122, No 3. – P. 1792–1799.

Поступила в редакцию 30.09.2022 г.

THERMOSTABLE EPOXY-SILICA COMPOSITES OBTAINED BY A SIMPLIFIED SOL-GEL METHOD

R.I. Lyga, V.M. Mikhal'chuk, T.N. Mogila, V.V. Rudyak

Based on the UP-650T cycloaliphatic oligomer and tetraethoxysilane (TEOS), epoxy-silica composites were synthesized. The content of SiO₂ in composites was 0.5–10%. Samples are obtaining by a simplified sol-gel technique without exemplary formation of filler particles. The effect of silica content on the thermomechanical properties of composites and their stability to thermal oxidative degradation were studied. When nanosilica is introduced into the amine-cured polymer matrix, two opposite effects (plasticization and reinforcement) are superimposed. Formation of three-dimensional silica networks leads to reinforcing of composites polymer matrix and reduces elongation of film samples on 1–2 order. Silica filler, synthesized by the sol-gel method, increases the thermal stability of composites: the intensive stage of destruction begins at higher temperatures, the temperature of the 50% weight loss of samples increases by 79 °C. Epoxy-silica composites oxidize at a slower rate.

Keywords: epoxy composites; silica; sol-gel method; obtaining; properties.

Лыга Рита Ивановна

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры физической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: lygarita@mail.ru

Lyga Rita Ivanovna

Candidate of Chemical Sciences, Docent,
Assistant Professor at the Department of Physical
Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: lygarita@mail.ru

Михальчук Владимир Михайлович

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: vmikhal@gmail.com

Mikhal'chuk Vladimir Mihaylovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry
SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk,
DPR, RF.

Могила Татьяна Николаевна

аспирант кафедры физической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: mr.t.95@mail.ru

Mogila Tatyana Nikolaevna

graduate student at the Department of Physical
Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR, RF.

Рудяк Виктория Викторовна

студент химического факультета
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: victoria.086_ry@mail.ru

Rudyak Victoria Viktorovna

student of Chemical faculty
SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk,
DPR, RF.

УДК 547:541.127:541.128

ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-АРОИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНОВ

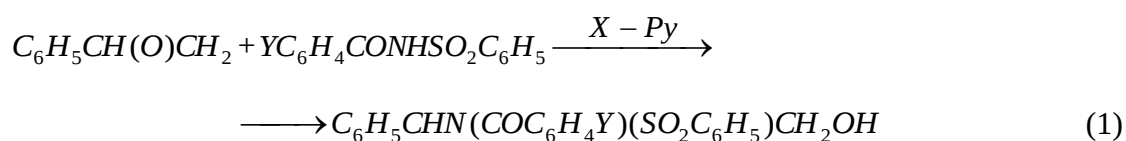
© 2022. И.В. Садовая

Изучена кинетика реакций фенилоксирана с Y-замещенными N-ароилбензолсульфонамидами в ацетонитриле при 293 К в присутствии X-замещенных пиридинов. Проведен перекрестный корреляционный анализ кинетических результатов. Показано, что совместные эффекты структуры N-ароилбензолсульфонамидов и пиридинов в перекрестной реакционной серии являются неаддитивными. Определены изопараметрические точки по параметрам варьируемых факторов.

Ключевые слова: фенилоксиран, N-ароилбензолсульфонамиды, пиридины, катализ, перекрестные корреляции, изопараметрические точки.

Введение. Разнообразие реакций раскрытия оксиранового цикла, их механизмы, широкое применение в органическом синтезе, при получении эпоксидных полимеров, биологически активных веществ, привлекает внимание химиков на протяжении многих десятилетий [1–5]. Актуальной задачей химии оксиранов является установление количественных закономерностей, учитывающих влияние внутренних и внешних факторов на скорость, региоселективность и механизмы взаимодействия оксирановых субстратов с различными по природе реагентами [6–13]. Особый интерес представляют реакции оксиранов, в которых имеет место взаимодействие совместных эффектов нескольких варьируемых факторов. Для описания этих серий реакций требуется привлечение основанных на принципе полилинейности [14] уравнений с перекрестными членами, коэффициенты которых учитывают такое взаимодействие и тем самым значительно увеличивают их прогностическую и механистическую ценность. В этом отношении показательны реакции арилоксиранов с аренсульфоновыми и аренкарбоновыми кислотами [11–13], в которых ярко проявляется взаимодействие эффектов структуры оксиранового субстрата, протонодонорного реагента, катализатора, температуры, что дало возможность получить экспериментальные доказательства уникального в химии феномена изопараметричности. Недавно [6] мы установили, что катализируемая пиридинами реакция фенилоксирана с N-бензоилбензолсульфонамидом относится к изозонтальной типу. В этой реакции совместные эффекты заместителей X в пиридинах и температуры имеют аддитивный характер. Представляет интерес выяснить характер эффектов структуры N-ароилбензолсульфонамида и катализатора в этих реакционных сериях.

Целью настоящей работы является изучение перекрестного влияния структурных факторов на скорость реакций фенилоксирана с Y-замещенными N-ароилбензолсульфонамидами $YC_6H_4CONHSO_2C_6H_5$ ($Y = 4-CH_3, H, 3-F, 4-NO_2$), в присутствии X-замещенных пиридинов X-Py ($X = 4-C_2H_5, H, 3-COOC_2H_5, 3-CN$) в ацетонитриле при 293 К:



Экспериментальная часть. Ацетонитрил (ЧДА) сушили и перегоняли над P_2O_5 . Коммерческий фенилоксиран (98 %, Merk) и пиридины (ХЧ) перегоняли в вакууме. N-ароилбензолсульфонамиды очищали перекристаллизацией из этанола. Как было установлено ранее [6], продуктами реакций (1) являются первичные спирты. Для измерения скорости процесса взаимодействие между реагентами прерывали по истечении заданного времени разбавлением реакционных растворов метанолом (соотношение объемов 1 : 10), после чего определяли количество не вступившей в реакцию кислоты рН-метрическим титрованием водным раствором $NaOH$. Кинетику реакций (1) изучали при более чем десятикратном избытке фенилоксирана (S) относительно начальной концентрации N-ароилбензолсульфонамида (HA): $[S]_0 \gg \gg [HA]_0 = 0,0410 - 0,125$ моль/л. Концентрация X -Пу (m) варьировалась в интервале $0,0116 - 0,0863$ моль/л.

Результаты и их обсуждение. Во всех случаях при фиксированных концентрациях m наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_1 , c^{-1}) сохраняли постоянство значений по ходу процесса (погрешность их определения не превышала 5 %), т. е. выполнялись первые порядки по реагентам. Эффективные константы скорости второго порядка определяли из соотношения (2).

$$k_2 = k_1 / [S]_0. \quad (2)$$

Между величинами k_2 и m соблюдались прямолинейные зависимости ($r \geq 0.998$) с экстраполяцией на начало координат, что указывает на первый порядок по катализатору. Итак, исследуемый процесс имеет общий третий порядок, а его скорость описывается уравнением (3).

$$-d[HA]/dt = k_1[HA] = k_3[S]_0[HA]m. \quad (3)$$

Каталитические константы скорости третьего порядка k_3 ($л^2 \cdot моль^{-2} \cdot c^{-1}$) определяли из зависимости (4).

$$k_1 = k_3 m. \quad (4)$$

Их значения для всех исследованных реакций приведены в табл. 1. Они значительно уменьшаются (увеличиваются) по мере усиления электроноакцепторных свойств заместителей X (Y). Статистическая обработка кинетических данных выполнена при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 1

Константы скорости $k_3 \cdot 10^5$ ($л^2 \cdot моль^{-2} \cdot c^{-1}$) реакций фенилоксирана с Y -замещенными N-ароилбензолсульфонамидами в присутствии X -замещенных пиридинов в ацетонитриле при 293 К

$X (\sigma_X)$	$Y (\sigma_Y)$			
	4- CH_3 , (-0.17)	H (0)	3-F (0.34)	4- NO_2 (0.78)
4- C_2H_5 (-0.15)	0.56 ± 0.02	0.79 ± 0.01	1.80 ± 0.01	6.47 ± 0.07
H (0)	0.42 ± 0.01	0.617 ± 0.005	—	5.80 ± 0.02
3- $COOC_2H_5$ (0.37)	0.185 ± 0.008	0.292 ± 0.007	0.776 ± 0.001	3.55 ± 0.03
3-CN (0.56)	0.106 ± 0.005	0.20 ± 0.01	0.554 ± 0.007	2.74 ± 0.06

Для количественной оценки влияния заместителей X и Y на скорость реакций (1) использовали корреляционные уравнения Гаммета (4) и (5). Результаты обработки кинетических данных (табл. 1) по уравнениям (4) и (5) приведены в табл. 2.

$$\lg k_3 = \lg k_3^{st} + \rho_X \sigma_X, \quad (4)$$

$$\lg k_3 = \lg k_3^{st} + \rho_Y \sigma_Y. \quad (5)$$

Таблица 2

Значения коэффициентов ρ_X и ρ_Y в уравнениях (4) и (5) для реакций фенилоксирана с Y-замещенными N-ароилбензолсульфонамидами в присутствии X-замещенных пиридинов в ацетонитриле при 293 К

X	ρ_Y	r	Y	ρ_X	r
4- C_2H_5	1.12 ± 0.05	0.998	4- CH_3 ,	-1.00 ± 0.05	0.998
H	1.21 ± 0.04	0.998	H	-0.85 ± 0.02	0.999
3- $COOC_2H_5$	1.35 ± 0.05	0.998	3-F	-0.73 ± 0.02	0.999
3-CN	1.47 ± 0.04	0.999	4- NO_2	-0.53 ± 0.03	0.997

Как видно из табл. 2, вычисленные по уравнению Гаммета коэффициенты чувствительности ρ_X и ρ_Y для частных реакционных серий зависят соответственно от заместителей Y в N-ароилбензолсульфонамиде и заместителей X в пиридине. Это указывает на неаддитивность совместного влияния структуры N-ароилбензолсульфонамида и пиридина на скорость процесса в перекрестной реакционной серии (1), что подтверждается величинами коэффициента перекрестного взаимодействия ρ_{XY} , равного угловым наклонам линейных зависимостей (6) и (7).

$$\rho_X = (-0.89 \pm 0.02) + (-0.47 \pm 0.05)\sigma_Y, \quad (6)$$

$$S_0 = 0.036, r = 0.989, n = 4;$$

$$\rho_Y = (1.20 \pm 0.01) + (0.47 \pm 0.03)\sigma_X, \quad (7)$$

$$S_0 = 0.019, r = 0.995, n = 4.$$

Таким образом, для количественной оценки совместного влияния заместителей X и Y на скорость реакции (1) было использовано уравнение перекрестной корреляции (8) для двухпараметрового случая принципа полилинейности [14].

$$\lg k_3 = \lg k_3^{st} + \rho_X^{st}\sigma_X + \rho_Y^{st}\sigma_Y + \rho_{XY}\sigma_X\sigma_Y, \quad (8)$$

где k_3^{st} – константа скорости в стандартных условиях ($X = Y = H$, $\sigma_X = \sigma_Y = 0$), ρ_X^{st} и ρ_Y^{st} – коэффициенты чувствительности стандартных реакционных серий (соответственно $\sigma_Y = 0$ и $\sigma_X = 0$), ρ_{XY} – коэффициент перекрестного взаимодействия. При расчете параметров уравнения (8) по программе мультилинейного регрессионного анализа получена регрессия (9).

$$\lg k_3 = (-5.21 \pm 0.01) + (-0.89 \pm 0.03)\sigma_X + (1.2 \pm 0.03)\sigma_Y + (0.46 \pm 0.08)\sigma_X\sigma_Y, \quad (9)$$

$$S_0 = 0.033, R = 0.997, F = 1324, n = 15.$$

Благодаря статистически значимому коэффициенту перекрестного взаимодействия ($\rho_{XY} = 0.46 \pm 0.08$) регрессия (9) относится к изопараметрической. Ее атрибутами являются изопараметрические точки (ИПТ) по константе заместителя $\sigma_X^{III} = -\rho_Y/\rho_{XY} = -2.61$ и по константе заместителя $\sigma_Y^{III} = -\rho_X/\rho_{XY} = 1.93$, а также одно и то же значение константы скорости в этих точках $\lg k_3^{III} = \lg k_3^{st} - \rho_X \rho_Y / \rho_{XY} = -2.89$, $k_3^{III} = 1.29 \cdot 10^{-3}$, л²·моль⁻²·с⁻¹. Экспериментальное достижение ИПТ σ_Y^{III} , где скорость процесса не должна зависеть от структуры заместителя X в пиридине ($\rho_X = 0$), не представляется возможным, поскольку для этого нужно ввести в молекулу N-ароилбензолсульфонамида нереально мощные электроноакцепторные заместители Y

($\Sigma\sigma_Y = 1.93$). Что же касается ИПТ σ_X^{III} , где на скорость процесса не должно влиять изменение структуры заместителей Y в N -ароилбензолсульфонамиде ($\rho_Y = 0$), то эта точка также не может быть реализована в эксперименте, поскольку для этого нужно ввести в молекулу пиридина нереально мощные электронодонорные заместители X ($\Sigma\sigma_X = -2.61$).

Выводы. Результаты многофакторного кинетического эксперимента показали, что реакционная серия (1) является изопараметрической и характеризуется двумя ИПТ – по константе заместителя X в пиридинах ($\sigma_X^{III} = -2.61$) и по константе заместителя Y в N -ароилбензолсульфонамидах ($\sigma_Y^{III} = 1.93$), соответствующих максимуму реакционной способности системы ($k_3^{III} = 1.29 \cdot 10^{-3}$, л²·моль⁻²·с⁻¹).

В данной работе показана перспективность метода перекрестного корреляционного анализа для количественного изучения совместного влияния эффектов структуры на скорость реакций раскрытия оксиранового цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Regioselective nucleophilic opening of epoxides and aziridines under neutral conditions in the presence of β -cyclodextrin in water / B. Srinivas, V. Pavan Kumar, R. Sridhar et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 261, No 1. – P. 1–5.
2. Highly efficient catalytic cyclic carbonate formation by pyridyl salicylimines / S. Subramanian, J. Park, J. Byun et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – P. 9478–9484.
3. Experimental and computational studies of the mechanism of base-catalyzed ring opening of 2-(chloromethyl)oxirane by benzoic acid / Y. Bepalko, E. Shved, E. Bachalova, M. Sinel'nikova // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2021. – Vol. 53, No 3. – P. 356–368.
4. Pathare, S. P. An efficient protocol for regioselective ring opening of epoxides using sulfated tungstate: application in synthesis of active pharmaceutical ingredients atenolol, propranolol and ranolazine / S. P. Pathare, K. G. Akamanchi // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – V. 54. – P. 6455–6459.
5. Dormer J. Kinetics and mechanism of reaction of aryl oxiranes with dinitrogen pentoxide in dichloromethane / J. Dormer, R. B. Moodie // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions II*. – 1994. – No 6. – P. 1195–1200.
6. Шпанько И. В. Изознтальпийные каталитические эффекты пиридинов в реакциях фенилоксирана с N -ароилбензолсульфонамидами / И. В. Шпанько, И. В. Садовая // *Журнал общей химии*. – 2019. – Т. 89, № 12. – С. 1835–1841.
7. Карат Л. Д. Корреляционные зависимости типа структура – реакционная способность для реакций замещенных бензанилидов с α -оксидами / Л. Д. Карат, О. Н. Карпов, В. И. Стрельцов // *Украинский химический журнал*. – 1993. – Т. 59, № 4. – С. 442–444.
8. Карат Л. Д. Кинетика реакции сульфонамидов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном, катализируемой галогенидами тетраалкиламмония / Л. Д. Карат, В. И. Стрельцов, О. Н. Карпов // *Журнал органической химии*. – 1992. – Т. 28, № 12. – С. 2459–2463.
9. Bepalko Y. N. Experimental and theoretical study on the kinetics and mechanism of the amine-catalyzed reaction of oxiranes with carboxylic acids / Y. N. Bepalko, E. N. Shved // *Reaction kinetics, mechanism and catalysis*. – 2019. – V. 126. – No 2. – P. 903–919.
10. Yutilova K. Behavior of epichlorohydrin catalytic acidolysis reaction with the variation of solvent polarity / K. Yutilova, E. Shved, S. Shuvakin // *Reaction kinetics, mechanism and catalysis*. – 2018. – V. 125. – No 1. – P. 15–24.
11. Садовая И. В. Влияние структурных факторов на кинетику и региоселективность реакций арилоксиранов с аренсульфоновыми кислотами / И. В. Садовая // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 126–129.
12. Шпанько И. В. Явление изопараметричности и кинетический энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект. Экспериментальные доказательства, полученные при изучении катализируемых пиридинами реакций фенилоксирана с бензойными кислотами / И. В. Шпанько, И. В. Садовая // *Кинетика и катализ*. – 2014. – Т. 55, № 1. – С. 59–66.
13. Shpan'ko I. V. Enthalpy-entropy compensation effect and other aspects of isoparametricity in reactions between trans-2,3-bis(3-bromo-5-nitrophenyl)oxirane and arensulfonic acids / I. V. Shpan'ko, I. V. Sadovaya // *Reaction kinetics, mechanism and catalysis*. – 2018. – V. 123. – No 2. – P. 473–484.

14. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л.: Химия, 1977. – С. 35.

Поступила в редакцию 03.09.2022 г.

STRUCTURAL CROSS EFFECTS IN THE REACTIONS OF PHENYLOXIRANE WITH N-AROYL BENZENESULFONAMIDES IN THE PRESENCE OF PYRIDINES

I.V. Sadovaya

The kinetics of reactions of phenyloxirane with *Y*-substituted N-arylbenzenesulfonamides in acetonitrile at 293 K in the presence of *X*- substituted pyridines was studied. A cross-correlation analysis of the kinetic results was carried out. It is shown, that the combined effects of the structure of N-arylbenzenesulfonamides and pyridines in the cross reaction series are non-additive. The isoparametric points were determined according to the parameters of variable factors.

Keywords: phenyloxirane, N-arylbenzenesulfonamides, pyridines, catalysis, cross correlations, isoparametric points.

Садовая Ирина Владимировна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник кафедры биохимии и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: sadovaya@bk.ru

Sadovaya Irina Vladimirovna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Senior Researcher at the Department of Biochemistry and Organic Chemistry, SEI HPE "Donetsk National University", Donetsk, DPR, RF.
E-mail: sadovaya@bk.ru

УДК 547.318 : 541.64

КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН, МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ, В ОТСУТСТВИЕ ИНИЦИАТОРА

© 2022. Т.Г. Тюрина, О.М. Заречная, С.П. Кобзев

На основе результатов, полученных с привлечением методов ^1H ЯМР спектроскопии, дилатометрии и квантово-химических расчетов различного уровня рассмотрена кинетика и предложен механизм двухкомпонентной сополимеризации N-винилпирролидона и малеинового ангидрида в отсутствие инициатора. Проведено сопоставление с процессами сополимеризации в системах «N-винилпирролидон – метилметакрилат», «малеиновый ангидрид – метилметакрилат»; обсуждена роль комплексов мономеров.

Ключевые слова: N-винилпирролидон; малеиновый ангидрид; метилметакрилат; сополимеризация безинициаторная; кинетика; комплексы мономеров.

Введение. Сополимеры малеинового ангидрида (МА) и/или N-винилпирролидона (ВП) достаточно широко применяются в медицине и фармацевтике, поскольку они биосовместимы, растворимы в воде, а наличие в боковой цепи этих полимеров центров присоединения молекул лекарств, белков, ферментов в мягких условиях позволяет использовать их в биологическом анализе или в качестве носителей лекарственных средств пролонгированного действия. Так, связывание сополимеров МА с ВП, как полимерной матрицы, с различными лекарственными препаратами исследуется, например, в работах [1–7]. Многие сополимеры МА проявляют собственную физиологическую активность. Авторами [8] на серии сополимеров, включая МА–метилметакрилат (ММА), с помощью испытаний *in vivo* и *in vitro* показано, что они имеют хорошие показатели цитотоксичности. Полимерные материалы на основе сополимеров ВП с ММА предлагается применять для получения мягких контактных линз [9, 10], заполнения костных дефектов в широком спектре ортопедических заболеваний, в качестве фиксаторов или стимуляторов репаративной регенерации костной ткани [11, 12]. Соплимер ВП–ММА способен рассасываться в организме и применяется в различных изделиях медицинского назначения, например, протезов для создания каркаса при резекциях гортани [13].

Возможность введения подобных полимеров в живые организмы существенно зависит от величины их молекулярной массы и наличия остаточных примесей мономеров и инициаторов, так как их в большинстве случаев получают радикальной сополимеризацией в растворе или массе, что требует подробного изучения кинетики процесса сополимеризации.

Из изучаемых нами мономеров МА является π -акцептором, ВП – сильным электронодонором (π – p – π -донор), а ММА может проявлять свойства донора или акцептора в зависимости от окружения. Для некоторых систем донорно-акцепторных мономеров, в том числе с малеиновым ангидридом, обнаружено протекание спонтанного полимеризационного процесса; его механизм не выяснен, возможно, он не имеет универсального объяснения [14]. Среди виниловых мономеров для ВП

характерно участие в реакции передачи цепи за счет отрыва атома Н концевой группой $\text{CH}_2=$, а также образование с МА комплекса с высокой K_p [15], что может быть предпосылкой протекания спонтанной сополимеризации в смеси этих мономеров.

Цель работы состояла в изучении кинетики двухкомпонентной сополимеризации пар мономеров ВП–МА, ВП–ММА и ММА–МА в отсутствие инициатора и влиянии образования комплексов между мономерами на этот процесс.

Экспериментальная часть. Для исследования использовали мономеры: ВП фирмы “Merck” дополнительно сушили над гидроксидом калия и дважды перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию $91 \pm 0,05$ °C / 6 мм. рт. ст. ($n_D^{20} = 1,5115$), МА очищали двойной возгонкой ($t_{\text{пл}} = 53$ °C), а ММА после отмывки от ингибитора и осушения над CaCl_2 перегоняли в атмосфере азота, отбирая фракцию $22 \pm 0,02$ °C / 25 мм. рт. ст. Для полной очистки от ингибирующих примесей перегонянный ММА прогревали с добавкой пероксида бензоила и повторно перегоняли в вакууме. Мономеры и растворители после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали данным литературы и использовались с содержанием основного вещества не менее 99,98 %.

Сополимеризацию проводили в массе при 313 и 333 К в атмосфере аргона. Скорость накопления полимера определяли dilatометрически, а также рассчитывали по данным ^1H ЯМР спектров полимеризационных смесей. В некоторых случаях процесс проводили в запаянных стеклянных ампулах. При достижении заданной степени конверсии полимеризацию прерывали, dilatометр или ампулы охлаждали водой со льдом, отбирали пробы реакционной смеси для анализа, а из оставшейся смеси продукт высаживали диэтиловым эфиром. Сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы (около 36 ч) при комнатной температуре. Состав полученных сополимеров определяли методом потенциометрического титрования для сополимеров МА и ^1H ЯМР. Спектры растворов сополимеров ВП с МА и ВП с ММА в $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 записывали с помощью прибора Bruker Avance II (400 МГц, стандарт – ТМС).

Потенциометрическое титрование проводили с использованием иономера И-160МИ со стеклянным электродом ЭС-10603 и хлорсеребряным электродом ЭСр-10103 в качестве индикаторного и электрода сравнения. В качестве титранта водных полимерных растворов использовали 0,1 н р-р NaOH, титр стандартизировали по янтарной кислоте.

Результаты и их обсуждение.

Изучение кинетики накопления сополимеров в отсутствие инициатора для систем ВП–МА, ВП–ММА, ММА–МА (рис. 1, кривые 1–3, 5) позволило установить, что при температуре 313 К скорость полимеризации ВП весьма мала ($1,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с), и она на порядок меньше, чем для ММА, которая составляет $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с (рис. 1, кривые 6 и 4). Эти результаты согласуются с имеющимися представлениями о слабой активности данных мономеров в термической полимеризации [16].

Однако сополимеризация в бинарных системах, содержащих ВП и акцепторный мономер, протекает с высокой

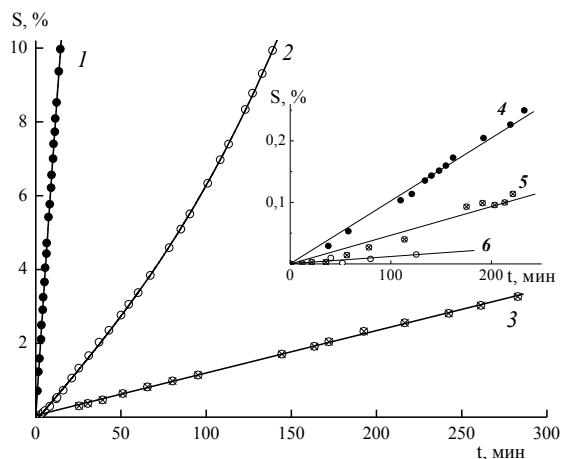


Рис. 1. Кривые накопления (со)полимера в отсутствие инициатора для систем: ВП:МА=1:1 (1, 2); ВП:ММА=1:1 (3); ММА (4); МА:ММА=1:1 (5) и ВП (6) в массе при 333 К (1) и 313 К (2-6).

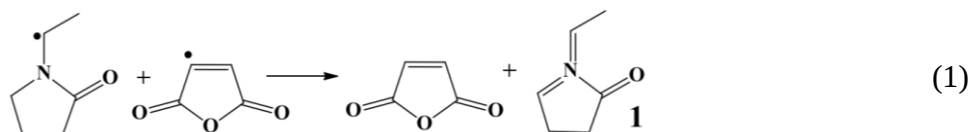
скоростью, которая в случае смеси ВП с ММА составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, т. е. в ~ 10 раз превышает скорость полимеризации ММА в этих условиях (рис. 1, кривые 3 и 4). Для смеси ВП с МА эта величина равна $10,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, что в 6 раз больше, чем для ВП с ММА (рис. 1, кривая 2).

Полученные результаты указывают на протекание спонтанного иницирования, которое принято связывать [14] с наличием комплекса мономеров, способного распадаться с образованием первичных активных центров. В случае рассматриваемых систем образование комплексов экспериментально доказано ранее [17] для ВП...ММА и уточнено нами для ВП...МА [15]. Согласно величинам констант комплексообразования K_p , равным 0,17 [17] и 0,58 л/моль [15], в изучаемых системах содержится 1,57 и 3,15 моль/л комплексно-связанных ВП...ММА и ВП...МА соответственно. Более высокие значения K_p и концентрации комплексов в смеси ВП с МА по сравнению с ВП–ММА должны обеспечить более высокую скорость сополимеризации в первом случае, что и наблюдается в нашем эксперименте (рис. 1, кривые 2 и 3).

Достаточно полное и обоснованное объяснение природы безинициаторной сополимеризации в системе ВП–МА, а также роли комплекса между мономерами в ней позволила получить проведенная нами серия работ [18 – 20].

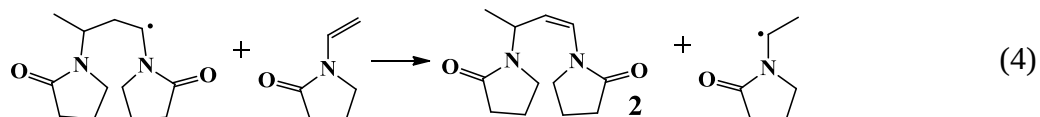
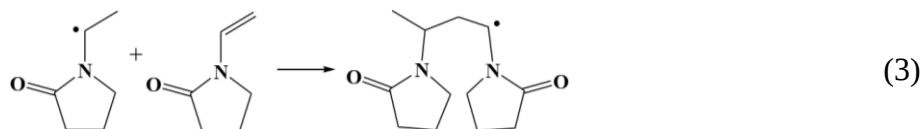
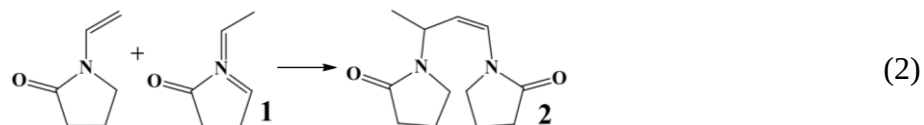
Для доказательства образования радикальных продуктов в смеси ВП и МА в отсутствие радикального инициатора, ранее нами было проведено исследование растворов ВП, МА и их смесей без и в присутствии стабильного радикала ДФПГ методом спектрофотометрии [20]. Анализ электронных спектров показал, что именно в смеси мономеров при отсутствии других добавок, протекают процессы образования новых соединений, вероятно, с несколькими сопряженными двойными связями, а также радикалов.

В ходе квантово-химических расчетов (уровень HF/6-311G и HF/6-311+G(d)) нами было показано [19], что взаимодействие мономеров в π -H-комплексе ВП и МА обеспечивает благоприятные энтропийный и стереохимический факторы, содействует переносу протона от МА к ВП и образованию их радикалов, что далее приводит к интермедиату **1**, представляющему собой структурный изомер ВП, в котором атом водорода цикла ВП мигрировал к метиленовой группе двойной связи (реакция (1)).



Выполненные в работе [19] расчеты позволяют представить структуру интермедиата **1** «резонансным гибридом» синглетной бирадикальной и цвиттер-ионной форм. Предсказанное в этом расчете соединение **1** способно вступать в экзотермическую реакцию с ВП при относительно небольшой энергии активации и может активно расходоваться в последующих реакциях, в частности, при образовании димера ВП (**2**) – 1,3-бис-(пирролидин-2-он-1-ил)бут-1-ена, обнаруженного в эксперименте по данным ^1H ЯМР [18] (реакция (2)), и/или олигомеров. Образовавшиеся радикалы ВП, наряду с продуктом **1** и мономером ВП, также могут конкурентно участвовать в реакциях продолжения цепи (реакция (3)), в том числе в образовании димера **2** (реакции (3) – (4)). В свою очередь, димер **2**, в молекуле которого есть группа $\text{CH}=\text{CH}$, также способен к участию в полимеризационном процессе. При этом в ходе

реакции (1) происходит регенерация МА, что соответствует низкому его расходованию в эксперименте при конверсии примерно до 10 мас.%. [18].



Представленные выше результаты дополняют данные эксперимента, проведенного при 298 К в атмосфере воздуха. Смесь ВП и МА была выдержана в течение 24 суток (624 ч), и после обработки осадителем (эфир) имела вид прозрачной однородной светло-желтой смолы. Эфирный экстракт после испарения растворителя и сушки до постоянной массы в вакуум-эксикаторе представлял собой большое количество мелких кристаллов, с небольшим количеством светло-желтой смолообразной массы на дне емкости.

Согласно данным ^1H ЯМР, в обоих случаях смолообразный продукт являлся олигомерами ВП, а кристаллы – непрореагировавшим МА, гидролизованным до малеиновой кислоты. Возможно, единичные звенья МА включаются в смолообразный олигомер, однако трудность анализа состоит в том, что протоны звена МА имеют широкий сигнал без четко выраженного максимума в области 3-4 м. д., на который накладываются сигналы групп N-CH и N-CH₂. Сопоставление интенсивности сигналов в области 4,0-3,0 и 2,5-1,0 м. д. (CH₂ цикла ВП и цепи) указывает на их соответствие структуре звена ВП и поэтому данные спектров не позволяют сделать вывод о количестве звеньев МА, вошедших в цепь (рис. 2).

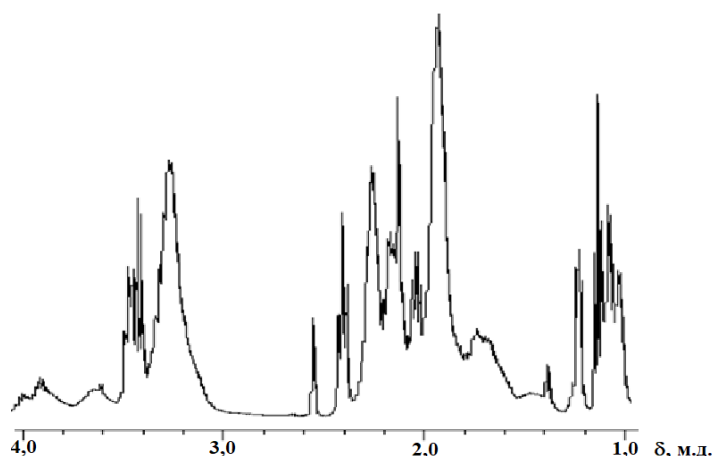


Рис. 2. Фрагмент ^1H ЯМР спектра продукта, выделенного из смеси ВП:МА 1:1 после выдержки при 313 К в течение 202 мин.

С другой стороны, присутствие в спектре олигомера дублетных и мультиплетных сигналов с центрами при 1,3; 1,2; 1,01; 0,92; 0,86 м. д. (рис. 2) указывает на наличие в его структуре метильных групп, связанных с различными структурными

элементами олигомера, которые могут появиться за счет активного участия в его образования димера ВП, имеющего в своем составе группы CH_3 (1,25-1,16 м. д., d). Если принять, что сигналы (в основном, дублеты) в области 1,3-1,0 м. д. появляются как результат наличия звеньев димера, содержащих группы CH_3 различной конфигурации, то $\frac{1}{3}$ общей интенсивности сигналов в этой области должна соответствовать 1 Н звена димера в составе сополимера. Тогда из интенсивности сигналов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2\text{CO}-$ цикла ВП можно найти соотношение звеньев ВП и его димера. Соответствующий расчет показывает, что в составе олигомера звенья димера и ВП входят в соотношении $\sim 5:1$. Таким образом, в растворе смеси ВП и МА в атмосфере воздуха при комнатной температуре активно идут реакции образования димера ВП и его полимеризации.

Эксперимент также был проведен в растворе метилэтилкетона в инертной атмосфере. Результаты определения содержания компонентов в смеси после выдержки раствора при температурах 298 и 313 К представлены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, при 298 К в растворе ВП и МА в МЭК образование димера идет со скоростью, вдвое большей, чем образование сополимера или олигомера. Это относится к процессам, протекающим без инициатора (пероксид бензоила, ПБ) и в его присутствии. При этом скорость образования димера при введении ПБ возрастает на 30 % (48 % с учетом вхождения димера в состав сополимера). При более высокой температуре, 313 К, количество образующегося димера в растворе МЭК и в массе мономеров не зависит от наличия добавки инициатора.

Таблица 1

Результаты определения содержания компонентов в смеси ВП и МА (по 2,398 моль/л) в метилэтилкетоне методом ^1H ЯМР ¹⁾

Компоненты	Выдержка смеси	
	4 суток, 298 К	
	ВП+МА	ВП+МА+0,001 моль/л ПБ
Обнаруживается: ВП (мономер)	0,866 (36,1 %)	0,468 (19,8 %)
ВП в димере	0,990 (41,3 %)	1,30 (55,0 %)
ВП в сополимере (олигомере)	0,550 ²⁾ (22,9 %)	0,638 (26,7 %)
всего ВП	2,406 (~ 100 %)	2,406 (~ 100 %)
$S_{\text{грав}}$ (олигомер, СПЛ), %	1,4 % (по ВП)	17,5 % (общ)
Компоненты	4 ч, 313 К	
	4 суток, 313 К	
	ВП+МА	ВП+МА+0,001 моль/л ПБ
Обнаруживается: ВП (мономер)	0,876 (36,5 %)	0,436 (18,2 %)
ВП в димере	1,054 (43,8 %)	1,036 (43,2 %)
ВП в сополимере (олигомере)	0,494 ²⁾ (20,6 %)	0,939 (39,3 %)
всего ВП	2,424 (101 %)	2,411 (101 %)
$S_{\text{грав}}$ (олигомер, СПЛ), %	4,6 % (по ВП)	44,7 % (общ)

¹⁾ Расчет по интенсивности сигналов МЭК (приведение к исходной концентрации ВП и МА 2,4 моль/л); ²⁾ соотношение ВП:МА $\sim 70:30$ мол. %.

Образование побочных продуктов **1** и **2** может быть одной из причин нелинейной зависимости S от времени при 313 К (рис. 1, кривая 2). Регенерация МА в реакции (1) и участие ВП в реакциях (3)–(4) образования димера, как и вклад димера **2** в рост цепи, должны неизбежно привести к преобладающему расходу ВП (табл. 2), многократно опережающему скорость связывания МА в процессе сополимеризации.

Таблица 2

Данные расходования мономеров, накопления димера ВП и олигомерных продуктов (S , мас.%) и коэффициент контракции ($k_{\text{олиг}}$) в процессе сополимеризации ВП с МА (1:1) при 313 К в отсутствие инициатора

Время, мин	$S_{\text{ВП}}$	$S_{\text{МА}}$	S (метод ЯМР)		$S_{\text{общ.}}\%$ (дилатометрия)	$k_{\text{олиг}}$
			димер 2	сополимер (олигомер)		
26	1,5	0,1	0,23	1,37	0,57	0,055
52	3,2	0,4	1,13	2,51	1,7	0,092
95	8,1	0,3	3,3	5,04	4,8	0,113
116	10,8	0,4	4,4	6,77	6,8	0,124
124	11,9	0,4	4,9	7,37	7,6	0,127
152	15,8	0,5	6,1	10,23	10,52	0,131
172	18,6	0,5	7,0	12,17	13,03	0,138
188	20,9	0,6	7,9	13,56	14,99	0,143
202	22,8	0,7	8,6	14,81	16,54	0,155

Согласно данным, полученным при анализе ^1H ЯМР спектров реакционных смесей, выход димера ВП достаточно велик и составляет $\sim 1/3$ от общей конверсии мономеров (табл. 2). Следует отметить, что по данным дилатометрии конверсия мономеров меньше, в частности, за промежутки времени 26, 52, 152 и 202 мин – в 2,7; 2,1; 1,6 и 1,4 раза (табл. 2). Как видно из этого сравнения, метод гравиметрии для анализа на ранних стадиях в данном случае неприменим, поскольку продукты сополимеризации имеют низкую молекулярную массу. Действительно, они представляют собой смолу, которую удастся выделить из реакционной смеси лишь начиная со 150 мин.

Кроме того, сопоставление величин S , полученных двумя методами (табл. 2), показывает, что количество образовавшихся продуктов по данным дилатометрии близко к выходу олигомеров, рассчитанному по разности общей конверсии мономеров и выхода продукта 2 согласно ЯМР. Такой результат, по нашему мнению, связан с изменением коэффициента контракции в ходе сополимеризации. Так, если принять, что при образовании димера ВП коэффициент контракции вдвое меньше, чем в случае присоединения ВП к радикалу ($k = 0,133$), т. е. равен 0,0665, то согласно данным дилатометрии (табл. 2) $k_{\text{олиг}}$ изменяется криволинейно, от 0,055 (26 мин) до 0,134 (141 мин) затем остается постоянным до 188 мин и, наконец, начинает снова возрастать. Это может означать, что образование олигомерных продуктов протекает в начальный период с участием димера ВП, затем основной является реакция присоединения ВП, и только при достижении $S_{\text{общ}} > 20$ мас.% возможно участие МА в росте цепи. Это предположение согласуется с результатами кислотно-основного титрования и данными ЯМР, в соответствии с которыми в смолообразном продукте сополимеризации при высокой конверсии содержится до 20 мол. % звеньев МА.

Все полученные результаты подтверждают, что образование димера является главным побочным процессом, который приводит к появлению аномалий в кинетике сополимеризации смеси ВП с МА в отсутствие инициатора, поскольку вследствие этого образуются низкомолекулярные продукты, содержащие на 7-8 звеньев ВП и 3-2 звена МА, которые образуются за счет присоединения к первичным радикалам свободных молекул мономеров, в основном ВП, и соединения 2 – димера ВП. Малеиновый ангидрид, как мы полагаем, играет роль активатора процесса образования радикальных частиц в его смеси с N-винилпирролидоном.

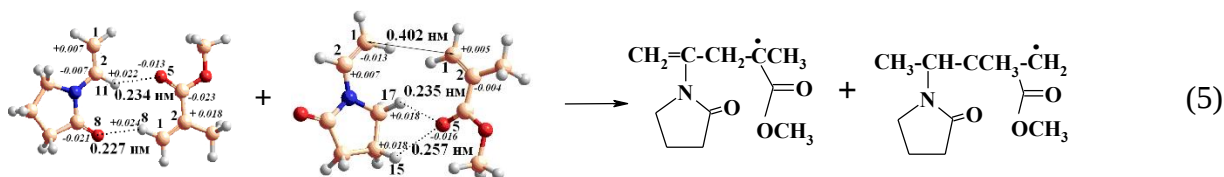
В реакционной смеси ВП с ММА, в отличие от сополимеризации его с МА, не обнаружено образования димера ВП или других побочных низкомолекулярных или олигомерных продуктов. Состав сополимеров, величина характеристической вязкости и оценочные значения молекулярной массы мало зависят от температуры сополимеризации и конверсии (табл. 3).

Таблица 3

Конверсия, состав и характеристическая вязкость сополимеров ВП с ММА, полученных в отсутствие инициатора [18]

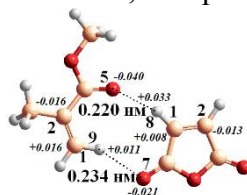
Основные параметры сополимера	Температура процесса сополимеризации				
	313 К	333 К			
S, %	3,6	2,5	11,8	24,0	52,4
Звенья ВП, мол. %	19,3/22,1	19,8	23,1	18,8	19,0
$[\eta]$, дл/г	3,92	–	4,30	3,86	3,72
$M_n \cdot 10^{-6}$	1,29	–	1,60	1,34	1,11

Эти результаты и кривые накопления полимера во времени, которые остаются прямолинейными до конверсии примерно 52 мас. % (333 К), указывают на то, что механизм образования первичных радикалов здесь иной, чем в смеси ВП с МА. Так, согласно проведенному в [18] полуэмпирическому расчету (метод АМ1) в структуре двух комплексов ВП...ММА, образующихся в результате различного взаимодействия групп С=О и С=С, возрастает отрицательный заряд на С¹ и положительный на Н¹¹ молекулы ВП, что может способствовать отрыву атома Н одной комплексно-связанной его молекулы от другой по реакции (5):



Нельзя исключать при этом также возможность реакции отрыва Н и образование радикала при участии не связанной в комплекс молекулы ВР.

При изучении системы ММА-МА нами найдено образование комплекса этих мономеров с K_p , равным 0,24 л/моль [18], что соответствует его содержанию 2,64 моль/л, однако общая скорость процесса сополимеризации снижается в 1,75 раза по сравнению с индивидуальным ММА (рис. 1, кривая 5). Причиной этого может быть уменьшение в 1,6 раз содержания более активного сомономера ММА (с 9,18 до 5,71 моль/л в массе ММА и смеси ММА:МА 1:1) или увеличение скорости реакций обрыва и передачи цепи за счет молекул МА. Однако мы полагаем, что малая скорость сополимеризации МА с ММА объясняется тем, что эти мономеры образуют только Н-комплексы, в структуре которых за счет взаимодействия $C-H \cdots O=C$ происходит перераспределению зарядов на виниловой группе обоих мономеров, что приводит к дезактивации двойной связи ММА в его составе. Примером может служить полученная в расчете [18] структура комплекса $MA \cdots MMA$, которая образуется за счет двух Н-связей:



Группы C=C двух мономеров в этом комплексе удалены друг от друга, что не позволяет их одновременное присоединение к растущей цепи и образование радикалов при распаде такого комплекса. Из этого следует, что само по себе образование комплекса мономеров не обязательно предполагает его участие в иницировании, росте цепи или способствует ускорению сополимеризации.

Выводы. Полученные результаты показывают, что процессы, протекающие в смесях двух мономеров, не могут быть описаны одной общей схемой и существенно зависят от природы мономеров. Особенно ярко это положение осуществляется в случае смеси N-винилпирролидона с малеиновым ангидридом, в которой механизм полимеризационного процесса значительно отклоняется от простой схемы бинарной сополимеризации и обуславливается специфическими свойствами молекулы N-винилпирролидона. В целом, образование комплексов между молекулами мономеров может как способствовать ускорению процесса сополимеризации, так и затруднять его.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popescu I. Pharmaceutical applications of maleic anhydride acid copolymers // Handbook of polymers for pharmaceutical technologies / Ed.: V. K. Thakur, M. K. Thakur. – Salem : Scrivener Publishing LLC ; Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2015. – Vol. 2, Ch. 10. – P. 281-309.
2. Design of a pH-sensitive polymeric carrier for drug release and its application in cancer therapy / H. Kamada [et al.] // Clin. Cancer Res. – 2004. – № 10. – P. 2545–2550.
3. Synthesis and characterization of poly(N-vinyl pyrrolidone-alt-maleic anhydride): conjugation with bovine serum albumin / L. Veron, M. Revol, B. Mandrand, T. Delair // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – Vol. 81. – P. 3327–3337.
4. Synthesis, characterization and antibacterial activity of copolymer (N-vinylpyrrolidone – maleic anhydride) with N-diethylethanolamine / Hemalatha P., Veeraiah M.K., Prasannakumar S., Anasuya K.V. // IJRET: Intern. J. Res. Eng. Techn. – 2014. – Vol. 3, No 3. – P. 56–64.
5. Synthesis and characterization of a new oxadiazole-functionalized maleic anhydride-N-vinylpyrrolidone copolymer and its application in CaCO₃ based microparticles / M.-D. Damaceanu, M. Mihai, I. Popescu, M. Brum, S. Schwarz // React. Funct. Polym. – 2012. – Vol. 72. – P. 635–641.
6. Mejia C.H.S., Urbano B.F., Carrasco A.F.O. Potential drug delivery system: study of the association of a model nitroimidazole drug with aggregates of amphiphilic polymers on aqueous solution // Brazil. J. Pharm. Sci. – 2011. – Vol. 47, No 4. – P. 725–731.
7. Auzely-Velty R., Cristea M., Rinaudo M. Galactosylated N-vinylpyrrolidone-maleic acid copolymers: synthesis, characterization, and interaction with lectins // Biomacromolecules – 2002. – Vol. 3. – P. 998-1005.
8. Synthesis and biocompatibility of maleic anhydride copolymers: 1. Maleic anhydride–vinyl acetate, maleic anhydride–methyl methacrylate and maleic anhydride–styrene / D. Spridon, L. Panaitescu, D. Ursu, C.V. Uglea, I. Popa, R.M. Ottenbrite // Polym. Int. – 1997. – Vol. 43. – P. 175–181.
9. Пат. 2001048 РФ. МПК6 C08 F 226/10. Способ получения полимерного материала для мягких контактных линз / Говорков А.Т., Волхонская Л.И., Сталковский В.В. – №4952719/05; Заявл. 03.06.1991. Опубл. 15.10.1993, Б.И. № 37-38.
10. Патент 2372882 РФ. МПК A61F 9/00 (2006.01). Способ определения степени набухания мягкой контактной линзы при сорбции ею лекарства / Даниличев В. Ф., Рейтузов В. А., Павлюченко В. Н., Сосновский А. А., Бакиев М. Н., Григорьев Д. В., Некраш Н. А. – №2008118937/14; Заявл. 13.05.2008. Опубл. 20.11.2009. Бюл. № 32.
11. Пат. 2072871 РФ МПК⁶ A 61 L 27/00. Материал для заполнения дефектов костных тканей / Белых С.И., Давыдов А.Б., Малахов О.А., Беренцвейг Б.Р., Сафронова Л.Д. – №5020314/14; Заявл. 29.12.1991. Опубл. 10.02.1997, // <http://ec.espacenet.com>.
12. Левин Д.В. Лабораторно-экспериментальное обоснование использования резорбируемых пластин для остеосинтеза. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. М. 2005.
13. Лекарственные препараты и изделия медицинского назначения на основе биосовместимых полимеров (Каталог). М.:АО"Инполимед", 2010. – 50 с.
14. Голубев В.Г. Механизм чередующейся сополимеризации (обзор) // Высокомолекул. соед. – 1994. – Т. 36, № 2. – С. 298-319.

15. Межмолекулярные взаимодействия N-винилпирролидона и малеинового ангидрида / А.В. Штонда, Т.Г. Тюрина, В.В. Зайцева, Н.М. Хлестов // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 6. – С. 101-108.
16. Хувинк Р, Ставерман А. Химия и технология полимеров, Т.1. Л. : Химия, 1965. – С.226, 266.
17. Czerwinski W.K. Solvent effects on free-radical polymerization, 2 IR and NMR spectroscopic analysis of monomer mixtures of methyl methacrylate and N-vinyl-2-pyrrolidone in bulk and in model solvents // Makromol. Chem. – 1991. – V.192. – P. 1297-1305.
18. Зайцева В.В. Образование и распад молекулярных комплексов N-винилпирролидона, метилметакрилата и малеинового ангидрида / В.В. Зайцева, Т.Г. Тюрина, С.Ю. Зайцев // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 1093-1104.
19. Квантовохимическое исследование взаимодействия N-винилпирролидона с малеиновым ангидридом / Т.Г. Тюрина, О.М. Заречная, В.В. Зайцева, С.Ю. Зайцев // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, № 3. – С. 485-494.
20. Взаимодействие малеинового ангидрида и N-винилпирролидона или их смеси с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом / Т.Г. Тюрина, О.М. Заречная, В.В. Зайцева, С.Ю. Зайцев // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90, № 5. – С. 664-674.

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

COPOLYMERIZATION KINETICS IN TWO-COMPONENT SYSTEMS INCLUDING N-VINYLPYRROLIDONE, MALEIC ANHYDRIDE AND METHYL METHACRYLATE IN THE ABSENCE OF AN INITIATOR

T.G. Tyurina, O.M. Zarechnaya, S.P. Kobzev

Based on the results obtained by ¹H NMR spectroscopy, dilatometry, and quantum chemical calculations at various levels, the kinetics are considered and a mechanism is proposed for the two-component copolymerization of N vinylpyrrolidone and maleic anhydride in the absence of an initiator. A comparison was made with the copolymerization processes in the systems "N-vinylpyrrolidone – methyl methacrylate", "maleic anhydride – methyl methacrylate"; the role of monomer's complexes is discussed.

Keywords: N-vinylpyrrolidone; maleic anhydride; methyl methacrylate; non-initiator copolymerization; kinetics; monomer complexes.

Тюрина Татьяна Григорьевна

доктор химических наук,
заведующий отделом исследований радикальных
реакций ГБУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: t_tyurina@mail.ru

Заречная Ольга Михайловна

кандидат химических наук,
научный сотрудник ГБУ «Институт физико-
органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: olga777_62@mail.ru

Кобзев Сергей Петрович

кандидат химических наук,
младший научный сотрудник ГБУ «Институт
физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: kobzevsp13@yandex.ua

Tyurina Tatiana

Doctor of Chemical Sciences,
Head of Department,
SBI "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry", Donetsk, DPR, RF.

Zarechnaya Olga

Candidate of Chemical Sciences,
Researcher,
SBI "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry", Donetsk, DPR, RF.

Kobzev Sergey

Candidate of Chemical Sciences,
Junior Researcher,
SBI "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry", Donetsk, DPR, RF.

ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ДИКАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С БЕЛКОВЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

© 2022. С.Л. Хилько, А.А. Котенко

Методом формы висячей капли исследованы тензиометрические свойства (динамическое и равновесное поверхностное натяжение) водных растворов смесей дикатионных имидазолиевых ПАВ с короткими метиленовыми мостиковыми фрагментами и β -лактоглобулином или β -казеином на границе с воздухом. Установлено, что образование комплексов между белковыми полиэлектролитами и дикатионными ПАВ приводит к изменению характеристик равновесных значений поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Образование комплексов с противоположно заряженными компонентами смеси в объеме раствора может оказаться полезным для практического применения.

Ключевые слова: дикатионные имидазолиевые ПАВ; полиэлектролиты; β -казеин; β -лактоглобулин; поверхностное натяжение; тензиометрия.

Введение. Одним из актуальных направлений химии и химической технологии является исследование адсорбционных свойств смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ). В таких смесях возможны проявления эффектов синергизма и антагонизма, что имеет как теоретическое значение, так и важные практические применения [1]. Такие системы широко используются при составлении рецептур моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, косметических средств, фармацевтических и других препаратов [1, 2].

В настоящее время большое внимание уделяется высокоорганизованным системам на основе геминальных (димерных) ПАВ. Это соединения, состоящие из двух гидрофильных головных групп и двух гидрофобных хвостов, соединенных мостиком (спейсер), который ковалентно связывает фрагменты дифильных молекул по полярным группам или вблизи этих групп по гидрофобным частям [3–5].

Интерес к димерным ПАВ связан с необычными коллоидно-химическими свойствами, отличными от свойств их мономерных аналогов. Растворы димерных ПАВ характеризуются высокой способностью к образованию переменных агрегатных образований, т.е. к изменению физической формы мицеллярных структур. В значительной степени свойства димерных ПАВ определяются природой мостиковых фрагментов [3, 4].

Исследованиям взаимодействий в системах ПАВ-полиэлектролит посвящено большое количество работ [6–9]. Это связано с тем, что такие системы имеют отношение к таким практически важным явлениям, как конформационное изменение биополимеров, флотация и флокуляция дисперсных систем, а также систем депонирования лекарственных средств и генного материала и др.

Взаимодействия в смесях димерных ПАВ с белковыми полиэлектролитами могут оказаться полезными, поскольку известно о биологических применениях геминальных ПАВ в качестве средств доставки лекарственных препаратов и ДНК в клетки организмов при их взаимодействии с биомолекулами и др. [10, 11].

Целью работы было исследование взаимодействий дикатионных имидазолиевых ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами с β -лактоглобулином или β -казеином методом тензиометрии.

Экспериментальная часть. В работе использовались дикатионные имидазолиевые ПАВ с цетилсодержащим радикалом и мостиковыми фрагментами с количеством метиленовых групп (m) 2 и 4. Вещества были синтезированы по усовершенствованной общей схеме, разработанной в работах [12, 13]¹. Общая формула ПАВ приведена на рис. 1.

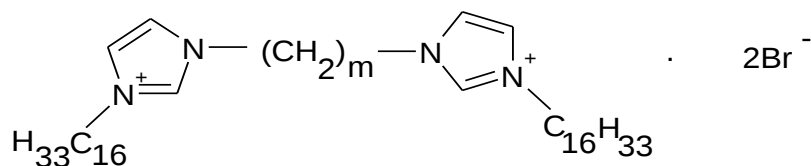


Рис. 1. Общая формула дикатионного диимидазолиевого ПАВ
(дибромид 1,3-бис (3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-алкан)

Растворы β -лактоглобулина и β -казеина (Sigma, Германия) использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили в фосфатном буфере (0,1 М, pH = 7) путем перемешивания соответствующих количеств Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Исходные растворы хранили максимум 3 дня в холодильнике при температуре 5°C.

Динамическое (γ_d , мН/м) и равновесное (γ_r , мН/м) поверхностное натяжение водных растворов ПАВ при постоянной (фиксированной) концентрации измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany). Принцип работы тензиометра описан в работах [14, 15].

Растворы ПАВ готовили в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение $72,0 \pm 0,2$ мН/м, которое оставалось без изменений во временном интервале до 10^5 секунд (около 28 часов).

Результаты и их обсуждение. Была выбрана концентрация дикатионного имидазолиевого ПАВ, близкая к величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ) – $C_{\text{ПАВ}} = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л. Равновесное значение поверхностного натяжения при этой концентрации составляло 35 мН/м. Эта концентрация была постоянной в смесях. Концентрацию β -лактоглобулина и β -казеина в смесях варьировали.

Формирование поверхностных слоев высокомолекулярных природных ПАВ занимает значительное время. Это связано с тем, что при адсорбции большие молекулы значительно медленнее достигают границы раздела фаз из объема раствора по сравнению с низкомолекулярными ПАВ стандартной структуры.

Динамика снижения поверхностного натяжения растворов глобулярного белка β -лактоглобулина при формировании его поверхностного слоя занимает более 50 000 секунд (рис. 2). В смесях β -лактоглобулина с дикатионными ПАВ, которые обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами, время достижения равновесных значений поверхностного натяжения значительно ниже.

В отличие от других молочных белков β -казеин не имеет третичной структуры. В разбавленных водных растворах β -казеин характеризуется слабо выраженной вторичной структурой [16]. Как следует из рис. 3, для смесей β -казеина и дикатионных ПАВ с мостиковым фрагментом $m = 2$ динамика снижения поверхностного натяжения значительно отличается от растворов β -казеина и его смеси с димерным ПАВ с мостиком $m = 4$.

¹ Вещества синтезированы к.х.н. В.А. Михайловым (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко).

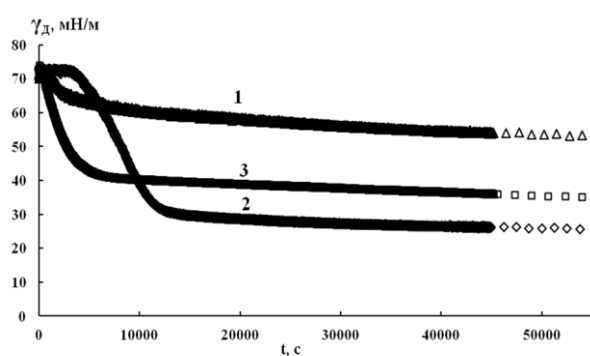


Рис. 2. Изменение динамического поверхностного натяжения растворов β -лактоглобулина (1) и смеси β -лактоглобулина и диимидазолиевого ПАВ (2, 3) от времени на границе раздела жидкость-газ. Динимидазолиевый ПАВ, $m = 2$ (2), $m = 4$ (3). Концентрация β -лактоглобулина 1×10^{-7} моль/л

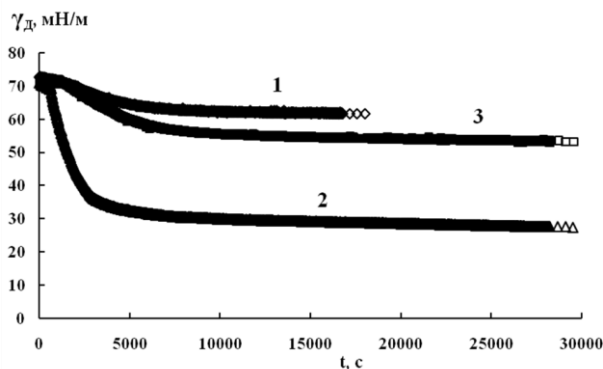


Рис. 3. Изменение динамического поверхностного натяжения растворов β -казеина (1) и смеси β -казеина и диимидазолиевого ПАВ (2, 3) от времени на границе раздела жидкость-газ. Динимидазолиевый ПАВ, $m = 2$ (2), $m = 4$ (3). Концентрация β -казеина 1×10^{-7} моль/л

По мере увеличения концентрации β -лактоглобулина в смеси величина равновесного поверхностного натяжения растворов сначала мало изменяется, а затем возрастает, достигая значения γ_p , характерного для раствора β -лактоглобулина (рис. 4).

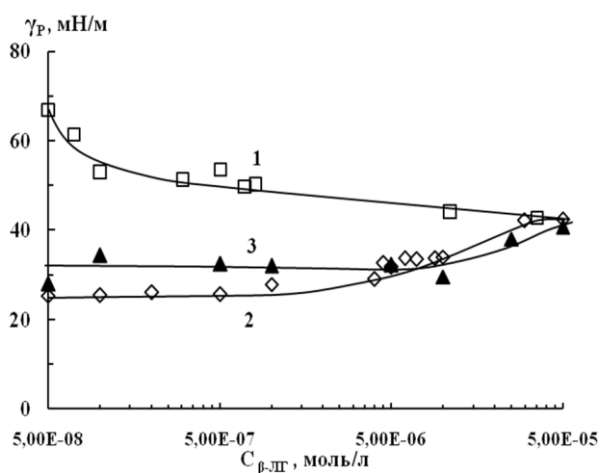


Рис. 4. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов β -лактоглобулина (β -ЛГ) (1) и смеси β -лактоглобулина и диимидазолиевого ПАВ (2, 3) от концентрации β -лактоглобулина на границе раздела жидкость-газ. Динимидазолиевый ПАВ, $m = 2$ (2), $m = 4$ (3)

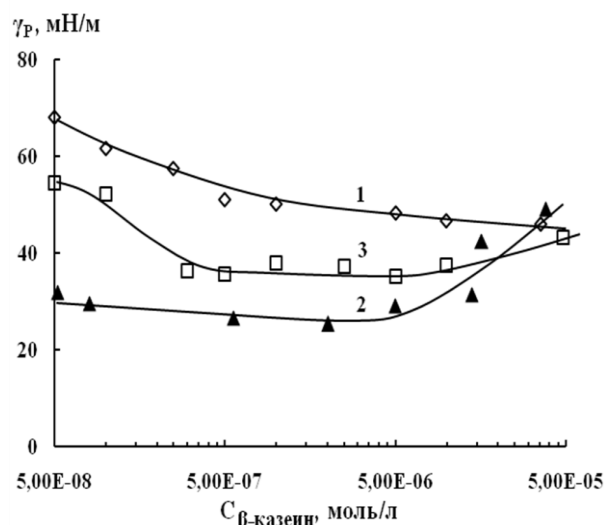


Рис. 5. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов β -казеина (1) и смеси β -казеина и диимидазолиевого ПАВ (2, 3) от концентрации β -казеина на границе раздела жидкость-газ. Динимидазолиевый ПАВ, $m = 2$ (2), $m = 4$ (3)

Подобным образом изменяется величина равновесного поверхностного натяжения растворов β -казеина в смесях с диимидазолиевыми ПАВ ($m = 2$ и 4), которая возрастает по мере увеличения концентрации β -казеина и достигает значения γ_p , характерного для растворов β -казеина (рис. 5).

Количество метиленовых групп в мостиковом фрагменте диимидазолиевого ПАВ не сказывается на закономерностях изменения величин равновесного поверхностного натяжения растворов смесей этих компонентов.

Такое поведение (рис. 4, 5) может указывать на конкурентную адсорбцию в смесях диимидазолиевых ПАВ и двух типов природных полиэлектролитов на поверхности раздела жидкость-газ. При этом белковые полиэлектролиты проявляют доминирующее влияние на характеристики поверхностного слоя по сравнению с дикатионными ПАВ.

Можно предположить, что образование комплексов дикатионных имидазолиевых ПАВ с β -лактоглобулином или с β -казеином связано с постепенным разрушением адсорбционного слоя димерного ПАВ по мере увеличения концентрации белков с образованием комплексов между ними в объеме раствора.

Необычность приведенных выше закономерностей связана с тем, что конкурируют за поверхность раздела фаз дикатионные ПАВ и полиэлектролиты, имеющие противоположно заряженные гидрофильные группы. Обычно при взаимодействии анионных и катионных ПАВ на границе раздела фаз наблюдается образование электронейтральных комплексов и усиление поверхностной активности, которое выражается в снижении поверхностного натяжения и характеризуется как проявление эффекта синергизма [1, 2, 17, 18]. При взаимодействии противоположно заряженных компонентов ПАВ-полиэлектролит также могут образовываться разнообразные комплексы в зависимости от состава и природы компонентов на границах раздела фаз и в объеме раствора [19–21].

В смесях диимидазолиевых ПАВ с разным количеством метиленовых групп в мостиковом фрагменте и β -лактоглобулином или β -казеином разрушение адсорбционного слоя дикатионного ПАВ может быть связано с образованием комплексов ПАВ-полиэлектролит, которые уходят в объем раствора, а поверхностный слой заполняется избытком макромолекул белковых полиэлектролитов. Образование комплексов между компонентами с противоположными зарядами приводит к отрицательному влиянию на характеристики поверхностного слоя и выраженное доминирование макромолекул природных полиэлектролитов при конкурентной адсорбции на межфазной границе.

Необычность поведения смесей компонентов с противоположно заряженными гидрофильными функциональными группами может быть связана с особой специфической структурой дикатионных ПАВ с предельно короткими мостиковыми фрагментами на границе раздела фаз и строением ассоциатов этих ПАВ в растворе.

Выводы.

1. Динамика снижения поверхностного натяжения водных растворов чистых белков и их смесей с дикатионными имидазолиевыми ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами существенно различаются.

2. Образование комплексов между компонентами в смеси приводит к отрицательному влиянию на характеристики равновесных значений поверхностного натяжения и на формирование поверхностного слоя на границе раздела фаз. Образование таких комплексов в объеме раствора может оказаться полезным для практического применения, например, в качестве средств доставки лекарственных препаратов и ДНК в клетки организмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: [пер. с англ.] / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 526 с.
2. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena / M.J. Rosen, J.T. Kunjappu. – John Wiley & Sons Ltd.: New York, 2012. – 616 p.

3. Menger F.M. Gemini surfactants with acetylenic spacers / F.M. Menger, J.S. Keiper, V. Azov // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – No 5. – P. 2062-2067.
4. Kamal M.S. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery / M.S. Kamal // *J. Surfactants and Detergents*. – 2016. – Vol. 19, No 2. – P. 223-236.
5. Hait S.K. Gemini surfactants: A distinct class of self assembling molecules / S.K. Hait, S.P. Moulik // *Current Science*. – 2002. – Vol. 82, No 9. – P. 1101-1111.
6. Polyelectrolyte–surfactant complexes at interfaces and in bulk / S. Guillot, D. McLoughlin, N. Jain, M. Delsanti, D. Langevin // *J. Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15, No 1. – P. 219-224.
7. Пчелинцева М.Н. Динамическое поверхностное натяжение водных растворов полиэлектrolитных комплексов / М.Н. Пчелинцева, Н.Н. Кочурова, Г. Петцольд, К. Лунквиц // *Коллоид. журн.* – 2000. – Т. 62, № 5. – С. 672-677.
8. Bakshi M.S. Synergistic interactions in the mixed micelles of cationic gemini with zwitterionic surfactants: fluorescence and Krafft temperature studies / M.S. Bakshi, K. Singh // *J. Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 287(1). – P. 288-297.
9. Javadi A. Dynamics of Competitive Adsorption of Lipase and Ionic Surfactants at the Water–Air Interface / A. Javadi, S. Dowlati, R. Miller, E. Schneck, K. Eckert, M. Kraume // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36. – P. 12010-12022.
10. Mirgorodskaya A.B. Supramolecular systems based on gemini surfactants for enhancing solubility of spectral probes and drugs in aqueous solution / A.B. Mirgorodskaya, L.Ya. Zakharova, E.I. Khairutdinova, S.S. Lukashenko, O.G. Sinyashin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – Vol. 510, No 5. – P. 33-42.
11. Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of gemini surfactants / R. Sharma, A. Kamal, M. Abdinejad, R.K. Mahajan, H.-B. Kraatz // *Advances in Colloid and Interface Sci.* – 2017. – Vol. 248, No 10. – P. 35-68.
12. Ao M. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants / M. Ao, G. Xu, Y. Zhu, Y. Bai // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2008. – Vol. 326, No 2. – P. 490-495.
13. Ren C. Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide / C. Ren, F. Wang, Z. Zhang, et al. // *Colloids Surf. A*. – 2015. – Vol. 467. – P. 1-8.
14. Loglio G. Novel Methods to Study Interfacial Layers / G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller // *Amsterdam: Elsevier*. – 2001. – Vol. 11. – P. 439-446.
15. Zholob S.A. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry / S.A. Zholob, A.V. Makievski, R. Miller, V.B. Fainerman // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 31. – No 134-135. – P. 322-329.
16. Латникова А.В. Динамические поверхностные свойства растворов комплексов β -казеина и поверхностно-активных веществ / А.В. Латникова, S.-Y. Lin, Б.А. Носков // *Коллоид. журн.* – 2009. – Т. 71, № 2. – С. 217-228.
17. Williams J.M. High internal phase water-in-oil emulsions: influents of surfactants and co-surfactants on emulsion stability and foam quality / J.M. Williams // *Langmuir*. – 1991. – Vol. 7. (7). – P. 1370-1377.
18. Богданова Ю.Г. Влияние химической природы компонентров на смачивающее действие растворов смесей поверхностно-активных веществ / Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, Б.Д. Сумм // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2004. – Т. 45, № 3. – С. 186-194.
19. Guillot S. Polyelectrolyte–surfactant complexes at interfaces and in bulk / S. Guillot, D. McLoughlin, N. Jain, M. Delsanti, D. Langevin // *J. Physics: Condensed Matter*. 2003. – Vol. 15, No 1. – P. 219-224.
20. Пчелинцева М.Н. Динамическое поверхностное натяжение водных растворов полиэлектrolитных комплексов / М.Н. Пчелинцева, Н.Н. Кочурова, Г. Петцольд, К. Лунквиц // *Коллоид. журн.* – 2000. – Т. 62. – № 5. – С. 672-677.
21. Cao C. Impact of ionic liquid-type imidazolium surfactant additions on dynamic properties of BSA adsorption layer at different pH / C. Cao, J. Lei, T. Huang, F.P. Du // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 10. – P. 8896-8904.

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

**TENSIOMETRIC PROPERTIES OF MIXTURES OF DICATIONIC IMIDAZOLIUM
SURFACTANTS WITH PROTEIN POLYELECTROLYTES**

S.L. Khil'ko, A.A. Kotenko

Tensiometric properties (dynamic and equilibrium surface tension) of aqueous solutions of mixtures of dicationic imidazolium surfactants with short methylene bridge fragments and β -lactoglobulin or β -casein at the boundary with air were studied by the hanging drop method. It has been established that the formation of complexes between protein polyelectrolytes and dicationic surfactants leads to a change in the characteristics of the equilibrium values of surface tension and on the formation of surface layers at the phase boundary. The formation of complexes with oppositely charged components of the mixture in the bulk of the solution can be useful for practical applications.

Key words: dicationic imidazolium surfactants; polyelectrolytes; β -kazein; β -lactoglobulin; surface tension; tensiometry.

Хилько Светлана Леонидовна

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

Khil'ko Svetlana Leonidovna

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

Котенко Алла Александровна

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

Kotenko Alla Alexandrovna

Junior Researcher,
SI "The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR, RF.
E-mail: allakotenko@mail.ua

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 581.5 : 712.26 : 635.9 : 551.4 : 581.4 (477.60)

РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ ИНТЕРЬЕРНОЙ И ЛАНДШАФТНОЙ ФИТООПТИМИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ СРЕДЫ (К 100-ЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА М.Л. РЕВЫ)

© 2022. *О.В. Петкогло, А.И. Сафонов*

На основании анализа текстовых документов, фото и графического материала ботанического музея в Донецком национальном университете выделены аспекты успешных программ по озеленению промышленной среды. Использован опыт реализации программ по оптимизации промышленной среды под руководством доктора биологических наук, профессора кафедры ботаники и экологии Донецкого государственного университета Михаила Лукича Ревы (к 100-летию со дня рождения учёного). Обработан иллюстративный материал, использованы статистические данные на примерах интерьерного и экстерьерного озеленения в техногенно развитом Донбассе периода 60–80 годов 20 века.

Ключевые слова: озеленение, Донбасс, М.Л. Рева, фитоиндикация, экологический мониторинг, фитооптимизация, промышленный регион

Введение. Идеология изучения и обоснованного подхода в оптимизации антропогенно трансформированной среды является основой для успешного развития региона [1–3]. Сведения, сохраняющиеся в музейных архивах кафедры ботаники и экологии [4] являются историко-фактическими документами, подтверждающими не только факты о развитии научных идей, но непосредственный уровень и масштаб достижений ученых конкретного периода времени – в тех временных реалиях развития науки в целом, что является материалом для изучения в контексте персонализации анализируемого материала [5].

В связи с необходимостью ретроспективного анализа научного наследия выдающегося ученого Донбасса Михаила Лукича Ревы и по случаю 100-летия со дня рождения ученого была поставлена задача представить некоторые, ранее не опубликованные артефакты в аспекте интерьерной и ландшафтной фитооптимизации промышленной среды на примере территории донецкого края.

Материал и методика исследования. В качестве материала для изучения использованы документальные сведения ботанического музея ДонНУ [4]. Работа в контексте изучения биоразнообразия Донбасса [6, 7] ориентирована в рамках выполнения инициативных научных тем на кафедре ботаники и экологии [8, 9] и актуальных направлений деятельности ученых этого структурного подразделения университета [10]. К юбилею М.Л. Ревы была подготовлена публикация о структурных аспектах изучения растений в промышленно развитом Донбассе [11], а также использованы публикации ученого в период 70-х годов 20-го века [12, 13]. Изучение растений в техногенно нарушенных условиях отражается на современном этапе в фитоиндикационных исследованиях с использованием классификационных категорий и авторских систематических единиц М.Л. Ревы [14–16]. Также важными доказательствами являются актуальные данные об адаптационном потенциале растений в условиях промышленного региона [17, 18] и для отдельных объектов промышленной собственности [19]. В качестве обязательного внедрения научных разработок по ландшафтному и интерьерному дизайну рассматривается использование данных в

научно-педагогической деятельности [20, 21] и поддержании высокого уровня научных исследований по промышленной ботанике в Донбассе [22].

Анализ результатов. Ретроспективный анализ работы с документами музея позволяет констатировать, что М.Л. Рева являлся членом Президиума Донецкого областного и городского общества охраны природы, ректором народного университета «Природа». Как специалист в области ботаники и фиторекультивации входил в состав научного совета АН СССР «Интродукция и акклиматизация растений в СССР», Совета ВАСХНИЛ «Охрана экосистем (биогеоценозов) и ландшафтов», научного совета АН УССР «Биологические основы рационального использования, преобразования и охраны растительного мира». При Донецком научном центре АН УССР М.Л. Рева возглавлял комиссию по охране фауны, флоры и почвы секции научного совета АН УССР по проблемам биосферы. В отдельных аспектах деятельности учёного выделены:

- классификация антропогенных и техногенных ландшафтов Донбасса, использована нами в фитоиндикационной тематике [14];
- способы рекультивации, озеленения терриконов, химических предприятий являются основой для биомониторинговых работ [15, 16];
- заповедное дело, справочники, списки охраняемых видов, отдельные мероприятия по обоснованию для открытия заповедных объектов, реализуются сейчас в изучении новых таксономических групп растений [23];
- структурная ботаника: морфология и анатомия растений иллюстрирована для учебной и научной работы в регионе [11];
- адаптация растений [6, 18] в условиях рискованного земледелия Донбасса и др.

В перечне сверх сложных задач для полноценной жизни в Приазовье 60-х годов 20-го века перед ботаниками и экологами ставились проблемные ситуации в оптимизации неотехногенных объектов путем их полномасштабного озеленения. Деятельность профессора М.Л. Ревы была направлена в том числе на разработку научных основ по фиторекультивации конических терриконов и породных отвалов предприятий угольной, металлургической, горнодобывающей промышленности и способов озеленительных работ в степной и лесостепной зонах.

В решении проблем увеличивающихся техногенных объектов особое значение с точки зрения адаптационной биологии было уделено поиску наиболее приспособленных видов растений с учетом имеющихся аборигенных и привозимых интродуцентов. Процесс озеленения терриконов занимал десятки лет при тотальной поддержке государства и благодаря личной самоотверженной работе ученых и практиков. Рис. 1 и 2 отражают динамику в стадиях озеленения терриконов.

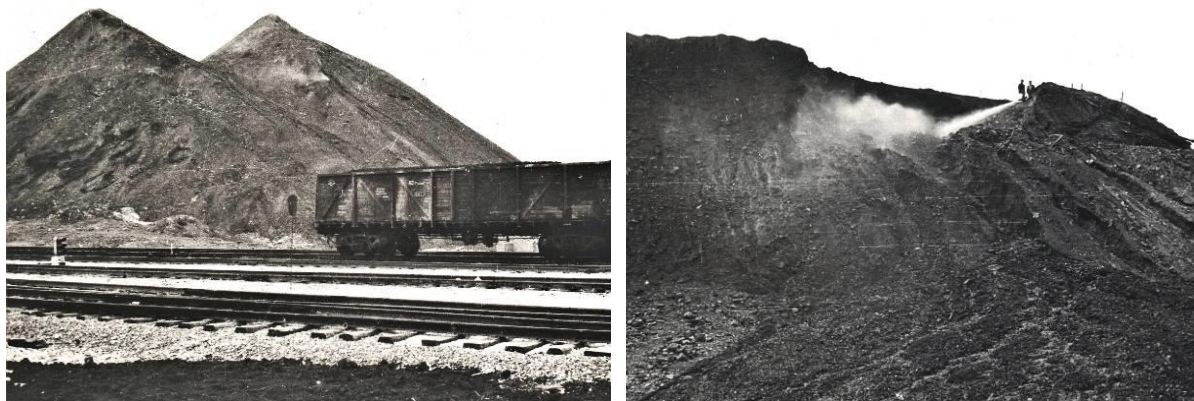


Рис. 1. Ландшафтные экспозиции при формировании терриконов в Донбассе – опытные участки для необходимых фиторекультивационных работ (фото М.Л. Ревы)



Рис. 2. Ландшафтные экспозиции при формировании терриконов в Донбассе – стадии озеленения и планомерного зарастания техногенных объектов (фото М.Л. Ревы)

В системе оптимизационных работ велась повсеместная деятельность по озеленению непосредственно территорий промышленных предприятий и их цехов (интерьерное озеленение), как показано на рис. 3.



Рис. 3. Варианты экстерьерного (А) и интерьерного озеленения (Б–Г) на предприятиях Донбасса с целью повышения эффективности труда и создания оптимальных условий для работы (фото М.Л. Ревы)

В интерьерном аспекте озеленения (фитодизайне) важным компонентом было создание рекреационных участков непосредственно в рабочих зонах – на предприятиях, в местах общепита и культурного отдыха рабочих во время технических перерывов и перерывов на обед. Примеры экспозиций по фитодизайну показаны на рис. 4.



Рис. 4. Варианты фитодизайнерских экспозиций рекреационных зон помещений промышленных предприятий (красные уголки, столовые, зоны тихого отдыха в перерывах), *фото М.Л. Ревы*

В научно-технологическом достоянии профессора М.Л. Ревы находятся эскизы для грамотного озеленения создаваемых предприятий (рис. 5) и вся стратегически выверенная схема зонирования Донецкого ботанического сада (рис. 6).

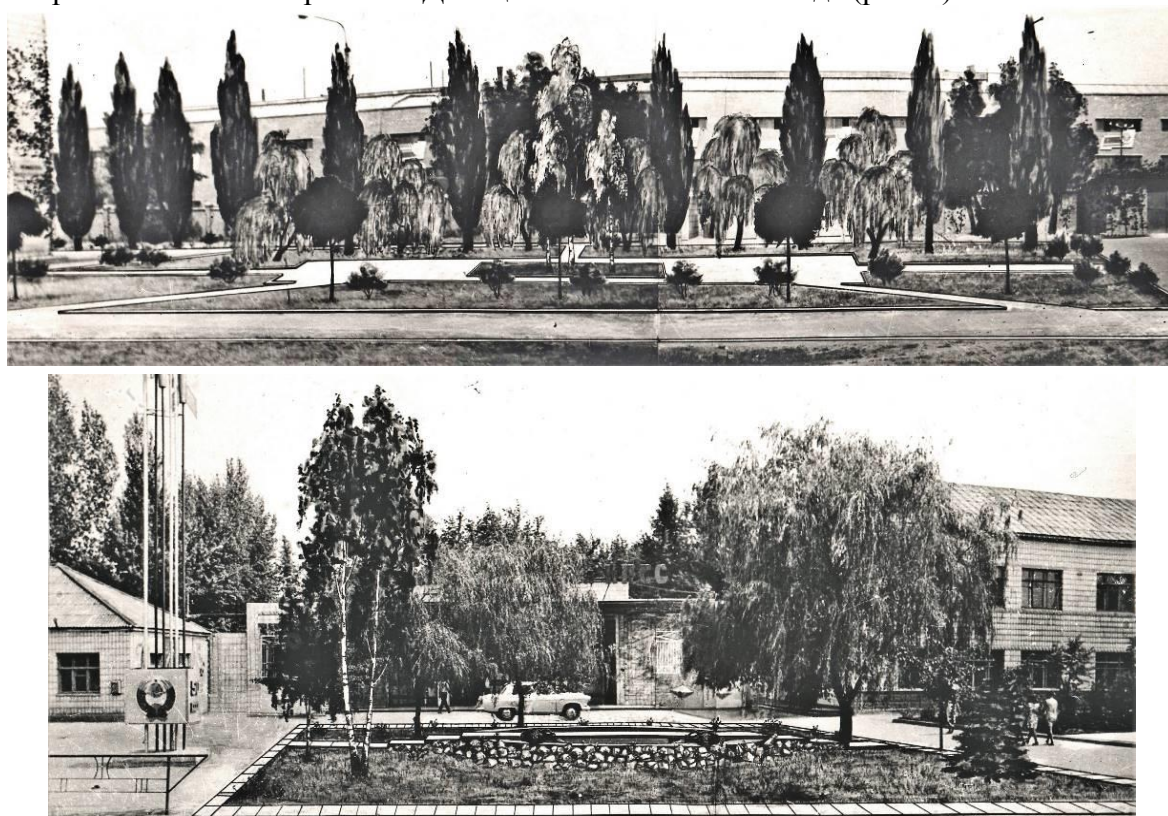


Рис. 5. Эскизы и дополненные иллюстрациями фотоматериалы по планомерному благоустройству предприятий Донбасса (60-е годы 20-го века), *фото М.Л. Ревы*

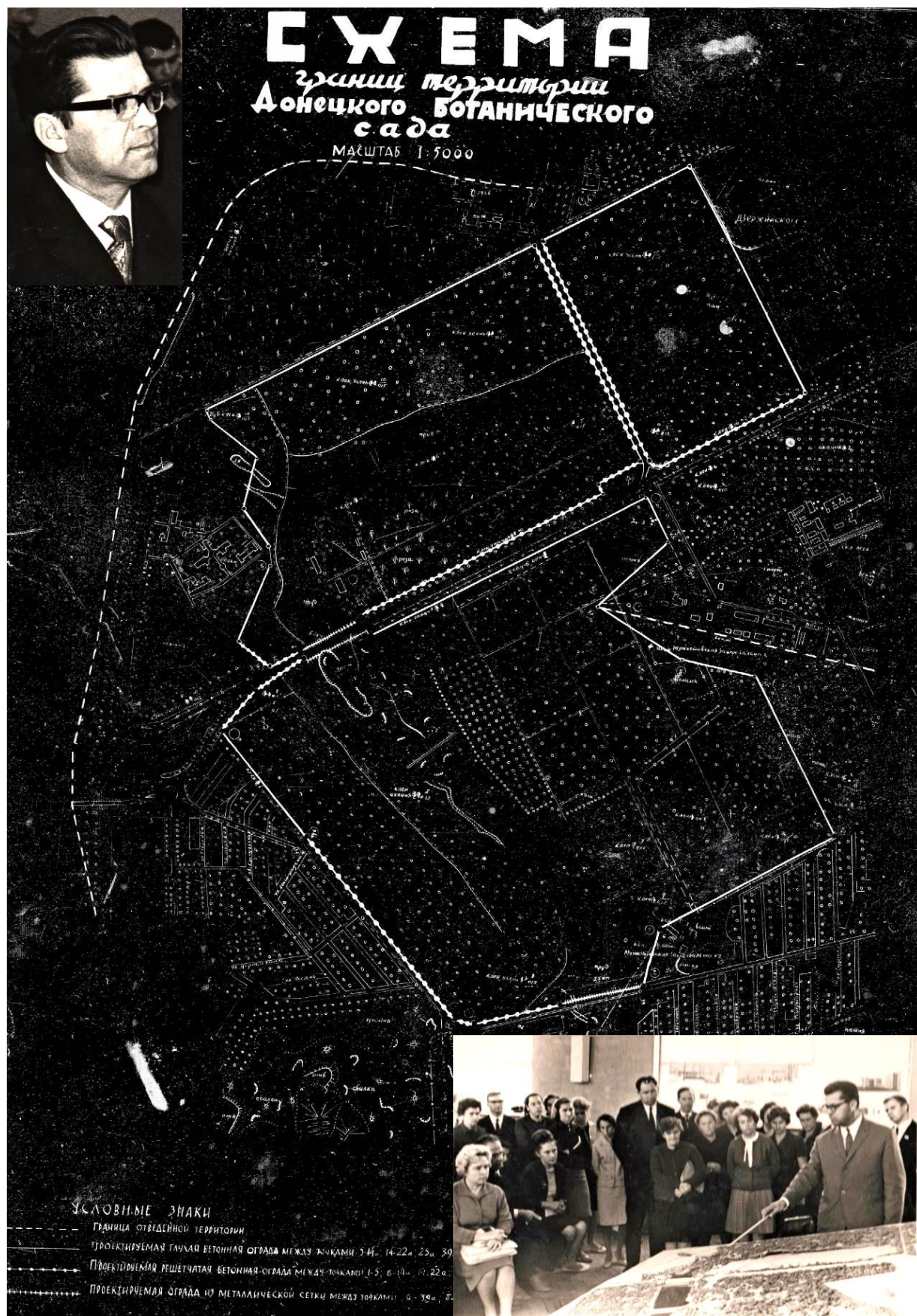


Рис. 6. Авторская схема (М.Л. Ревы) планировки ботанического сада в г. Донецке (1965 г.) * негатив

Функциональное зонирование территории Донецкого ботанического сада, предложенное М.Л. Ревой и публично утвержденное для внедрения как авторская разработка, является первым стратегическим документом учреждения и опорным историко-культурным примером успешного и профессионального ландшафтного проектирования на территории Донбасса. Схема (рис. 6) выверена в мельчайших подробностях и сохранилась на сегодняшний день только на пленке негатива этой большой проектной документации.

За период работы в должности проректора по науке в Донецком государственном университете под руководством М.Л. Ревы были созданы научно-производственные объединения «Полином», «Полимер», «Рекультивация», которые объединяли передовую учебную, научную и производственные сферы. В этом объединении важна масштабность и системность научно-исследовательской работы, проводимой на территории СССР в то время, – время грамотного освоения территорий и становления экономической мощности государства, время ударной стройки и созидания, время талантливых и самоотверженных людей, работающих для процветания отечественной индустрии.

Предложенная в 2019 г. структура экологической сети фитоиндикационного назначения [24] также составлена с учетом ландшафтной классификации М.Л. Ревы, поскольку принципиально важным было зафиксировать учетные площадки в тех геолокалитетах, которые принадлежат разным экотопам как по степени трансформации систем, так и по принадлежности к народнохозяйственному использованию. Селитебные, промышленно-индустриальные, карьерные, аккумулятивно-отвальные и рудеральные полигоны проанализированы в 2022 г. [11] и с точки зрения осуществляемого в Донбассе фитоиндикационного мониторинга и представлены в репрезентативной выборке для проведения сравнительного анализа как внутри специализированной группы техногенных ландшафтов, так и в динамике за последние 60–70 лет.

Выводы.

1. Анализ отдельного аспекта научно-исследовательской деятельности профессора М.Л. Ревы по вопросам оптимизации природно-техногенных и урбанистических ландшафтов позволяет констатировать существенный вклад ученого в развитие и систему благоустройства донецкого экономического региона. Представленные данные, сохранившиеся в иллюстративной форме в музейных архивах кафедры ботаники и экологии, являются документальным доказательством значимости проведенных фиторекультивационных работ и методической основой для изучения и передачи опыта современным ученым, в том числе студентам и аспирантам.

2. Выделенные примеры научно-технических достижений рассмотрены в качестве ресурса для планирования дальнейших оптимизационных работ в Донбассе в сложившихся новых реалиях интенсификации антропогенной трансформации природных сред региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Епринцев С.А. Оценка прямых и косвенных факторов, определяющих антропогенное загрязнение воздушного бассейна городов Центрально-Черноземного района / С.А. Епринцев, С.А. Куролап, О.В. Клепиков, С.В. Шекоян // Экология. Экономика. Информатика. Серия: Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем. – 2022. – Т. 1, № 7. – С. 184–188. <https://doi.org/10.23885/2500-395X-2022-1-7-184-188>
2. Епринцев С.А. Оценка экологической безопасности урбанизированных территорий Центрально-Черноземного экономического района (по материалам дистанционного зондирования земли) /

- С.А. Епринцев, С.В. Шекоян // Экология. Экономика. Информатика. Серия: Геоинформационные технологии и космический мониторинг. – 2022. – Т. 2, № 7. – С. 38–42. <https://doi.org/10.23885/2500-123X-2022-2-7-38-42>
3. Шекоян С. В. Анализ экотоксикологического состояния территории г. Воронеж / С.В. Шекоян, С.А. Епринцев // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. – Т. 19, № 5. – С. 1365–1367.
4. Петкогло О.В. Научный ресурс ботанического музея в г. Донецке / О.В. Петкогло // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: матер. I Междунар. науч. конф. – Донецк: Изд-во ЮФУ, 2016. – С. 139–140.
5. Горещкий О.С. К 115-летию выдающегося биолога Фёдора Львовича Щепотьева (1906–2000) / О.С. Горещкий, Т.П. Столярова, А.И. Сафонов // Историко-биологические исследования. – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 169–183. <https://doi.org/10.24412/2076-8176-2021-4-169-183>
6. Беспалова С.В. Аспекты изучения биоразнообразия в Центральном Донбассе: инвентаризация, оценка природных сред, регистрация антропогенных трансформаций / С.В. Беспалова, О.С. Горещкий, М.В. Рева, Е.В. Прокопенко, А.И. Сафонов // Степная Евразия – устойчивое развитие: сб. матер. междунар. форума. – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2022. – С. 179–181.
7. Глухов А.З. Современное состояние дендрофлоры города Донецка / А.З. Глухов, Л.В. Хархота, Г.А. Пастернак, Е. Н. Лихацкая // Самарский научный вестник. – 2016. – № 2(15). – С. 20–24.
8. Сафонов А.И. Функциональная ботаника в Донбассе: экологический мониторинг, информационные ресурсные технологии, фитодизайн / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2017. – № 1–2. – С. 6–12.
9. Сафонов А.И. Ботаника антропогенеза – новая государственная бюджетная научно-исследовательская тема в Донецком национальном университете / А.И. Сафонов // Степная Евразия – устойчивое развитие: сб. матер. междунар. форума. – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2022. – С. 239–240.
10. Сафонов А.И. Актуальные позиции индикационных разработок на кафедре ботаники и экологии ДонНУ / А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Матер. V Междунар. науч. конф. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2020. – С. 252–254.
11. Сафонов А.И. Структурные аспекты оптимизации и фитоиндикации ландшафтов Донбасса (к 100-летию профессора М.Л. Ревы) / А. И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2022. – № 1. – С. 135–140.
12. Рева М.Л. Растительность техногенных земель в Донбассе / М.Л. Рева, А.И. Хархота // Растения и промышленная среда. – Свердловск: УрГУ, 1978. – С. 33–34.
13. Рева М.Л. Возобновления растительного покрова в специфических условиях техногенных ландшафтов Донбасса / М. Л. Рева // Программа и методика изучения техногенных биогеоценозов. – М.: Наука, 1978. – С. 136–147.
14. Сафонов А.И. Фитоиндикация промышленно-индустриальных ландшафтов Донбасса / А.И. Сафонов // Современные исследования в науках о Земле: ретроспектива, актуальные тренды и перспективы внедрения: Матер IV Междунар. конф. Астрахань: Астраханский ГУ, 2022. – С. 154–156.
15. Калинина А.В. Фитоиндикационный мониторинг на отвалах угольных шахт г. Макеевки, внедрение данных в образовательную программу / А.В. Калинина // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса: матер. Междунар. науч. конф. (Донецк, 17-20 октября 2017 г.). – Донецк: ДонНУ, 2017. – С. 80–82.
16. Мурашкин В.В. Ландшафтная фитоиндикация в Донбассе: ретроспективный и перспективный анализ / В.В. Мурашкин // Вестник студенческого научного общества ГОУ ВПО "Донецкий национальный университет". – 2022. – Т. 1, № 14. – С. 82–86.
17. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 96–100.
18. Сафонов А.И. Стратегическая потенциализация фитоиндикаторов техногенных загрязнений / А.И. Сафонов // Аграрная Россия. – 2009. – № 51. – С. 58–59.
19. Сафонов А.И. Инвентаризация промышленных объектов Донбасса по фитоиндикационным критериям / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2019. – № 1. – С. 121–128.
20. Сафонов А.И. Специфика образовательных технологий на кафедре ботаники и экологии ДонНУ при подготовке студентами выпускных квалификационных работ / А.И. Сафонов // Развитие интеллектуально-творческого потенциала молодежи: из прошлого в современность: матер. I Междунар. науч.-практич. конф. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2018. – С. 274–275.

21. Сафонов А.И. Образовательные технологии подготовки биологов специализации по садово-парковому дизайну в Донецком национальном университете / А.И. Сафонов, А.З. Глухов, С.А. Приходько, О.А. Гридько // Проблемы и перспективы развития современной ландшафтной архитектуры: матер. Всеросс. конф. – Симферополь: Типография «Ариал», 2017. – С. 73–75.
22. Приходько С.А. Развитие научной школы промышленной ботаники в Донецком ботаническом саду / С.А. Приходько, А.З. Глухов, В.М. Остапко // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса: матер. Междунар. научн. конф. – Донецк: ДонНУ, 2017. – С. 12–13.
23. Сафонов А.И. Редкие виды мохообразных Донецко-Макеевской промышленной агломерации / А.И. Сафонов, Е.И. Морозова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2018. – № 1–2. – С. 33–43.
24. Сафонов А.И. Экологические сети фитомониторингового назначения в Донбассе / А.И. Сафонов, Е.А. Гермонова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 3–4. – С. 37–42.

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

**RETROSPECTIVE ANALYSIS OF INTERIOR AND LANDSCAPE PHYTO-OPTIMIZATION
OF THE INDUSTRIAL ENVIRONMENT
(TO THE 100TH ANNIVERSARY OF PROFESSOR M.L. REVA)**

O.V. Petkoglo, A.I. Safonov

Based on the analysis of text documents, photos and graphic material of the botanical museum at the Donetsk National University, the aspects of successful programs for the landscaping of the industrial environment have been highlighted. The experience of implementing programs to optimize the industrial environment under the guidance of Doctor of Biological Sciences, Professor of the Department of Botany and Ecology of Donetsk State University Mikhail Lukich Reva (on the occasion of the 100th anniversary of the scientist) was used. Illustrative material has been processed, statistical data have been used on examples of interior and exterior gardening in the technogenically developed Donbass in the period of 60-80s of the 20th century.

Keywords: landscaping, Donbass, M.L. Reva, phytoindication, ecological monitoring, phytooptimization, industrial region

Петкогло Ольга Владимировна

Заведующая ботаническим музеем
кафедры ботаники и экологии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.

Petkoglo Olga

Head of the botanical museum,
Department of Botany and Ecology,
Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.

Сафонов Андрей Иванович

Кандидат биологических наук, доцент;
заведующий кафедрой ботаники и экологии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: a.safonov@donnu.ru

Safonov Andrey

Candidate of Biological Sciences, Docent;
Head of the Department of Botany and Ecology,
Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.

УДК 581.15 : 581.4 (477.60)

ОПЫТ ПОСТРОЕНИЯ АУТФИТОИНДИКАЦИОННЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ШКАЛ ДЛЯ АНТРОПОГЕННО ТРАНСФОРМИРОВАННОГО РЕГИОНА

© 2022. А. И. Сафонов

Установлены диапазоны варьирования отдельных индикационных признаков строения растений в Донбассе. По системе определения значимых для фитомониторинга интервалов выделены перспективные комбинации экологических шкал в неравновесных сегментах выборки. Структурная пластичность растений выявлена в корреляции с индексами загрязнения почв и воздуха в антропогенно трансформированном регионе. Используются растения-индикаторы уровня техногенной нагрузки на природные экотопы Донбасса.

Ключевые слова: фитоиндикация, экологические шкалы, фенотипическая пластичность растений, экологический мониторинг, Донбасс

Введение. Использование растений в качестве источников информации о состоянии окружающей человека природной среды является повсеместной научно-технической задачей и объектом исследования биологических лабораторий многих учреждений [1–6]. Большинство апробированных методов квантификации экотопов основано на фитоценологических наблюдениях как вариантов геоботанического описания и анализа локальных территорий в решении конкретных задач природопользования, например, для урбанизированных территорий [1, 5], понимания экологических режимов и функций состояния природных систем [2, 3], для сообществ отдельных видов-трансформеров или представляющих угрозу в аборигенных ценозах [4], в случае ландшафтного анализа по геоботаническим данным [6]. В аутфитоиндикационном аспекте развития экологического мониторинга для Донбасса по структурно-ботаническим критериям обзорная работа [7] предусматривала изучение всего диапазона варьирования признака в регионе и контринтуитивное предложение в каждом частном случае использовать экологическую шкалу, преимущественно 10-балльную для унификации данных при статистической обработке первичного материала. Поэтому, опираясь на опыт последних 25 лет, сформировалась возможность внедрения функционального принципа в расчете (построении) экологических шкал структурных признаков отдельных видов-индикаторов. Варианты этих шкал с разными комбинациями диапазонов значений (равных пошаговых и разновесных) имеют специфическую информативность при использовании в индикационной экспертизе – при корреляционном сравнении, например, с показателями комплексного индекса загрязнения атмосферного воздуха или промышленной нагрузки на технозёмы в условиях мониторинговой сети Донбасса. Экспериментальный выбор более информативных шкал экологической пластичности по фенотипической изменчивости растений и является целью настоящей работы.

Материал и методика исследования. Базовыми характеристиками проводимого эксперимента являются структурно-функциональные реакции растительных организмов на разные условия произрастания, дифференцируемые преимущественно по уровню техногенной трансформации экосистем, поскольку природно-климатические характеристики в учетных площадках были максимально усреднены для степной зоны Восточной Европы. В методической части реализации работы использовали принципы шкалообразования [8] и результаты проводимого в Донбассе импактного

экологического мониторинга [9], в том числе ингредиентного варианта дифференциальной оценки состояния среды [10].

Информация о пороговых значениях состояния признаков была обобщена ранее для видов цветковых растений в регионе [11, 12] и уточнена для статуса эмбриональных структур характерных индикаторных признаков изученных видов [13]. Система опытного апробирования в фитоиндикационных процедурах [14], а также расширение спектра альфа-разнообразия объектов информации в списках новых признаков [15], позволила иметь дополнительные основания для формирования равновесных экологических шкал. Использованы также сведения о локальных испытаниях по фитоиндикационному и ремедиационному критерию в оценке экологической амплитуды растений Донбасса [16–18]. В работе учтены классы эквивалентности наборов факторов при анализе ботанических данных [19], предусмотрена картографическая визуализация [20] и проведение диагностических работ экспертно-аналитического назначения в регионе [21].

Анализ результатов. Апробированные экологические шкалы растений в разных весовых интервалах представлены в данных по аспектам индикации (табл. 1–3).

Таблица 1

Равновесные и разновесные экологические шкалы для признаков строения листового аппарата видов растений при установлении их индикаторной значимости

Интервальные пошаговые значения показателя										Коэффициенты корреляции			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ИЗА	ИЗАс	ИЗП	ИЗПс
Индекс трихоморазнообразия (типификация трихом) <i>Echium vulgare</i> L.													
1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10...	+0,33	+0,31	+0,30	+0,37
2	2-3	3-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11...	+0,39	+0,37	+0,94*	+0,54*
1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11...	диапазон не установлен				+0,50	+0,91*	+0,45*	+0,68
Индекс трихоморазнообразия <i>Cichorium intybus</i> L.													
1-3	4-5	6-7	8-9		10-11		12-13...			+0,31	+0,28	+0,37	+0,28
2	2-4	4-6	6-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13...	+0,54*	+0,71*	+0,51*	+0,66*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10...	+0,24	-0,12	+0,34	+0,29
1-2		3-4		5-6		7-8		9...		+0,21	+0,88*	-0,22	+0,64*
Индекс трихоморазнообразия <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch. Bip.													
1		2			3		4	5		+0,27	+0,19	+0,55*	+0,26
...1	2	3	4	5...	диапазон не установлен					+0,54*	+0,32	+0,28	+0,20
Индекс аномальности анастомозной сетки <i>Cichorium intybus</i> L.													
1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	диапазон не установлен				+0,22	+0,12	+0,14	-0,15
...2	2,00-2,49	2,50-2,99	3,00-3,49	3,50-3,99	4,00-4,49	4,50-4,99	5,00-5,49	5,50-5,99	6,00...	+0,55*	+0,65*	+0,41	+0,47
...1	1-2	2-3		3-4		4-5		5...		+0,15	-0,14	+0,37	+0,18
...2		2-3		3-4		4-5		5...		+0,24	-0,23	-0,09	+0,38
Индекс аномальности анастомозной сетки <i>Plantago major</i> L.													
...1	1-1,5		1,5-2		2-2,5		2,5-3		3...	-0,20	+0,36	-0,23	+0,17
...2,00	2,00-2,24	2,25-2,49	2,50-2,74	2,75-2,99	3,00-3,24	3,25-2,49	3,50-3,74	3,75-3,99	4,00...	+0,55	+0,71*	+0,58*	+0,69*
...2		2-3			3-4				4...	+0,29	+0,13	-0,11	+0,22
Индекс общей специализации трихом (нитчатого, ретортоообразного типа и сферической формы) <i>Cichorium intybus</i> L.													
1-2	2-3			3-4		4-5		5-6	6...				
...1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9...	+0,61	+0,67*	+0,25	+0,31
Индекс общей специализации трихом (нитчатого, ретортоообразного типа и сферической формы) <i>Echium vulgare</i> L.													
1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10...	-0,27	+0,09	-0,34	+0,37
...2	2-4	4-6	6-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13...	+0,54*	+0,47	+0,59	+0,62*
Индекс общей специализации трихом (нитчатого, ретортоообразного типа) <i>Tragopogon major</i> Jacq.													
...1	1-2	2-3	3-4	4-5	5...	диапазон не установлен				+0,61*	+0,67*	+0,27	0,26
...1	1-2		2-3		3-4		4-5...			+0,21	+0,16	-0,19	+0,35

* - достоверно при $P \leq 0,05$, ИЗА и ИЗП – индексы загрязнения атмосферы и почв,

ИЗАс и ИЗПс – специализированные индексы состояния атмосферы и почв по доминантному загрязнителю.

Способ квантифицировать структуры листового аппарата был использован таким образом, чтобы опытным путем группировать диапазоны общего варьирования расчетных коэффициентов и выявить наиболее успешные в корреляции с показателями общего и частного загрязнения атмосферы или почвенного корнеобитаемого горизонта. В каждом частном случае успешность использования такой фитоиндикационной шкалы определена как видоспецифический показатель для используемой 113-компонентной мониторинговой сети в Центральном Донбассе. В табл. 1 приведены примеры разных комбинаций экологических шкал и показана их информативность при формировании равно- и разновесных пошаговых интервалов.

Таблица 2

Равновесные и разновесные экологические шкалы для признаков строения видов растений при установлении их индикаторной значимости в палинологическом аспекте

Интервальные пошаговые значения показателя										Коэффициенты корреляции			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ИЗА	ИЗАс	ИЗП	ИЗПс
Частота встречаемости пылевых зерен <i>Cichorium intybus</i> L. с атипичным строением лакун													
...1,0	1,00-2,49		2,50-4,99		5,00-7,49		7,50-9,99		10,0...	+0,25	+0,37	+0,13	+0,36
1,00	1,00-2,49	2,50-4,99	5,00-7,49	7,50-9,99	10,00-12,49	12,50-14,99	15,00-17,49	17,50-19,99	20,0...	+0,57	+0,59*	+0,77*	+0,82*
1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10...	-0,38	+0,27	+0,37	-0,16
Частота встречаемости четырехгранных пылевых зерен <i>Reseda lutea</i> L.													
...1	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	17...	+0,29	-0,09	+0,38	-0,11
1,0	1,0-2,9	3,0-4,9	5,0-6,9	7,0-8,9	9,0-10,9	11,0-12,9	13,0-14,9	15,0-16,9	17,0...	+0,48*	+0,45*	+0,71*	+0,76*
...2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	17-18	19...	-0,12	+0,32	+0,08	+0,28
Вариабельность скульптуры пылевых зерен <i>Plantago major</i> L.													
1-2	2-3	3-4	4-5	5...	диапазон не установлен					+0,16	+0,11	-0,15	+0,07
...1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9...	+0,45*	+0,84	+0,63*	+0,81
...2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	17-18	19...	+0,08	+0,39	-0,36	-0,40
Вариабельность скульптуры пылевых зерен <i>Reseda lutea</i> L.													
...2		3-4		5-6		7-8		9...		+0,07	+0,31	-0,26	+0,38
...1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-8	8-10	10-12	12...	+0,41	+0,75*	+0,55*	+0,62
...1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9...	-0,12	-0,41	-0,38	-0,39
Степень дефектности пылевых зерен <i>Cichorium intybus</i> L. при окрашивании гематоксилином													
...2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18...	+0,33	+0,34	+0,08	+0,10
2,50	2,50-4,99	5,00-7,49	7,50-9,99	10,00-12,49	12,50-14,99	15,00-17,49	17,50-19,99	20,00-24,99	25,0...	+0,49	+0,61*	+0,54*	+0,66*
Степень дефектности пылевых зерен <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch. Bip. при окрашивании метиленовым синим													
...2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18...	-0,34	+0,22	+0,14	-0,30
2,00	2,00-3,99	4,00-5,99	6,00-7,99	8,00-9,99	10,00-12,99	13,00-14,99	15,00-16,99	17,00-18,99	19,0...	+0,67	+0,50	+0,65*	+0,71*
Степень дефектности пылевых зерен <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch. Bip. при окрашивании ацетокармином													
...2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18...	+0,20	+0,24	+0,05	+0,50
2,50	2,50-4,99	5,00-7,49	7,50-9,99	10,00-12,49	12,50-14,99	15,00-16,99	17,00-18,99	19,00-21,99	22,0...	+0,55	+0,57	+0,63*	+0,53*
Вариабельность пылевых зерен <i>Cichorium intybus</i> L. по форме (наглядно-сравнительные шкалы)													
...1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9...	+0,51*	+0,69*	+0,55*	+0,62*
1-3	3-5	5-7	7-9	9...	диапазон не установлен					+0,35	+0,21	+0,18	-0,33
Вариабельность пылевых зерен <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch. Bip. по форме (наглядно-сравнительные шкалы)													
...1	1-2	2-3	3-4	4-6	6-8	8-10	10-11	11-12	12...	+0,64	+0,72*	+0,52	+0,70*
...2	3-4	5-6	7-8	9-10...	диапазон не установлен					+0,41	+0,42	+0,44	+0,49
Вариабельность пылевых зерен <i>Reseda lutea</i> L. по форме (наглядно-сравнительные шкалы)													
...1		1-2		2-3		3-4		4...		-0,03	+0,22	+0,19	-0,08
...1	1-2	2-3	3-4	4...	диапазон не установлен					+0,73*	+0,56*	+0,68*	+0,91

* - достоверно при $P \leq 0,05$, ИЗА и ИЗП – индексы загрязнения атмосферы и почв,

ИЗАс и ИЗПс – специализированные индексы состояния атмосферы и почв по доминантному загрязнителю.

Информация в табл. 2 и 3 представлена таким образом, чтобы показать интервальные значения экологической шкалы по фенотипической пластичности растений в едином общем диапазоне, но с разными значениями внутри пошаговых коэффициентов. В каждой группе признаков были установлены не только значимые, но и достоверные показатели коэффициентов корреляции. Такой статистический подход апробирован в экспериментальной ботанике и также имеет широкое применение для установления экотопической разницы в строении растений для разных экологических экспертиз [22, 23], что в целом является частью программ по изучению биоразнообразия в донецком регионе [24].

Таблица 3
Равновесные и разновесные экологические шкалы для признаков строения видов растений при установлении их индикаторной значимости в карпологическом аспекте

Интервальные пошаговые значения показателя										Коэффициенты корреляции			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ИЗА	ИЗАс	ИЗП	ИЗПс
Проявление тератологической синкотилии <i>Cichorium intybus</i> L.													
...2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10...	+0,22	+0,33	+0,42	+0,25
...1,0	1,00-2,49	2,50-3,99	4,00-5,49	5,50-6,99	7,00-8,49	8,50-9,99	10,00-11,49	11,50-12,99	13,0...	+0,55	+0,61*	+0,59	+0,60*
Проявление тератологической синкотилии <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch. Bip.													
...1,0	1,0-1,9	2,0-2,9	3,0-3,9	4,0-4,9	5,0-5,9	6,0-6,9	7,0-7,9	8,0-8,9	9,0...	+0,24	+0,23	+0,32	+0,45
...1,0	1,0-1,5	1,6-1,9	2,0-2,5	2,5-2,9	3,0-4,9	5,0-6,9	7,0-8,9	9,0...		+0,55*	+0,59*	+0,68*	+0,87*
Проявление тератологической синкотилии <i>Tanacetum vulgare</i> L.													
...1,9	2,0-2,9	3,0-3,9	4,0-4,9	5,0-5,9	6,0-7,9	8,0-9,9	10,0-11,9	12,0-13,9	14,0...	+0,60*	+0,56*	+0,63*	+0,89
...4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12...	+0,31	+0,42	+0,23	+0,19
Проявление тератологической схизокотилии <i>Cichorium intybus</i> L.													
...2,0	2,0-3,9	4,0-5,9	6,0-7,9	8,0-9,9	10,0-14,9	15,0-19,9	20,0-24,9	25,0-29,9	30,0...	+0,22	+0,21	+0,41	+0,44
...2	3-4	4-5	5-8	8-11	11-14	14-17	17-20	20-25	25...	+0,58	+0,77*	+0,86*	+0,90*
Проявление тератологической схизокотилии <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch. Bip.													
...2,0	2,0-3,9	4,0-5,9	6,0-7,9	8,0-9,9	10,0-12,9	13,0-15,9	16,0-18,9	19,0-21,9	22,0...	+0,75*	+0,62	+0,57*	+0,60
...4	4-8	5-12	12-16	16-22...	диапазон не установлен					+0,18	+0,34	+0,26	+0,28
Проявление тератологической схизокотилии <i>Tanacetum vulgare</i> L.													
...1,0	1,00-2,49	2,50-4,99	5,00-7,49	7,50-9,99	10,00-12,49	12,50-14,99	15,00-17,49	17,50-19,99	20,0...	+0,85*	+0,64*	+0,59*	+0,65*
...2	2-6	6-10	10-14	14-18...	диапазон не установлен					+0,31	+0,30	+0,35	+0,40
Индекс матриальной гетерокарпии в широком понимании (для системы соцветия) <i>Cichorium intybus</i> L.													
...5,0	5,00-7,49	7,50-9,99	10,00-12,49	12,50-14,99	15,00-19,99	20,00-24,99	25,00-29,99	30,00-34,99	35,0...	+0,59*	+0,69*	+0,79*	+0,83*
...5	5-7	7-9	9-11	11-16	16-21	21-26	26-31	31-36	36...	+0,57*	+0,74*	+0,52*	0,82*
Индекс матриальной гетерокарпии в узком понимании <i>Cichorium intybus</i> L.													
...2,0	2,00-2,99	3,00-3,99	4,00-4,99	5,00-5,99	6,00-6,99	7,00-7,99	8,00-8,99	9,00-9,99	10,0...	+0,78*	+0,59	+0,66*	+0,76
...1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9...	+0,32	+0,27	+0,24	+0,27
Индекс матриальной гетероспермии в широком понимании (для системы соцветия) <i>Cichorium intybus</i> L.													
...5,0	5,00-7,49	7,50-9,99	10,00-12,49	12,50-14,99	15,00-19,99	20,00-29,99	30,00-39,99	40,00-49,99	50,0...	+0,26	+0,28	+0,29	+0,20
...5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	45-50	50...	+0,67	+0,81*	+0,61	+0,84*
Индекс матриальной гетероспермии в узком понимании <i>Cichorium intybus</i> L.													
...2,5	2,50-4,99	5,00-7,49	7,50-9,99	10,00-12,49	12,50-14,99	15,00-17,49	17,50-19,99	20,00-22,49	22,5...	+0,80*	+0,64*	+0,77*	+0,82*
...4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20...	+0,30	+0,25	+0,29	+0,33

* - достоверно при $P \leq 0,05$, ИЗА и ИЗП – индексы загрязнения атмосферы и почв,

ИЗАс и ИЗПс – специализированные индексы состояния атмосферы и почв по доминантному загрязнителю.

Благодаря эмпирической проверке уровня индикационной значимости шкалы в контексте настоящей работы, были определены новые интервалы, которые функциональным образом отличаются от уже применяемых [25] по достоверности после присвоения определенному интервалу соответствующего 10-балльного коэффициента для корреляционного анализа, что установлено, например, в случае тератологической синкотилии *Tripleurospermum inodorum*, схизокотилии *Cichorium intybus* и матрикальной гетероспермии в широком понимании (для системы соцветия) *Cichorium intybus*. В единственном случае (карпологический блок) получены достоверные коэффициенты корреляции по двум шкалам одновременно для индекса матрикальной гетерокарпии в широком понимании (для системы соцветия) *Cichorium intybus*. В остальных случаях анализа экологических шкал по карпологической разнокачественности растений-индикаторов хоть и наблюдаются положительные корреляционные связи, всё же они не являются достаточно плотными, чтобы констатировать наличие достоверных зависимостей в системе «индикатор – индикат».

В дальнейшем рекомендовано также рассчитать оптимальные диапазоны экологических шкал и значения сегментов внутри выборки для следующих растений, имеющих информативную экологическую пластичность в донецком регионе: *Gypsophila paniculata*, *Stellaria subulata*, *Chenopodium album*, *Lactuca tatarica*, *Artemisia vulgaris*, *Papaver rhoeas*, *Bromopsis inermis*, *Cirsium arvense*, *Centaurea diffusa*, *Berteroa incana* и др.

Выводы.

1. Установлено, что экологические шкалы в контексте структурной ботаники представляют собой интервальные пошаговые значения общего диапазона варьирования признака, который проявляет пластичность в контрастных геохимических или классических режимных условиях. На основании полученного опыта шкалообразования (в построении экологической шкалы фитоиндикационного назначения) для антропогенно трансформированной среды Донбасса оптимальными в использовании рекомендуются те варианты разновесных сегментов и полуинтервалов, которые в совокупности дают большую информацию о степени загрязнения природных сред, чтобы иметь возможность использования их в экспресс-анализе при полевой диагностике техногенно трансформированных экотопов региона без многократных затрат на химико-аналитический контроль.

2. При использовании общих индексов (ИЗА, ИЗП) и частных индексов по доминантным ингредиентам из приоритетного списка загрязнителей природных сред в корреляции с фитоиндикационными показателями как правило плотность связей была выше в случае с частными индексами загрязнения (ИЗАс и ИЗПс), что позволяет предложить к внедрению программу специфического мониторинга по отдельным неблагоприятным факторам среды.

3. В условиях усиленного антропогенного воздействия на природные экосистемы Донбасса важным является ежегодное проведение фитоиндикационного мониторинга как единственного на сегодня полномасштабного, экспертного и наземного инструментального геоинформационного анализа, позволяющего иметь важные характеристики среды в динамике с 1997 по 2022 гг.

Работа выполнена в рамках инициативной научной темы кафедры ботаники и экологии Донецкого национального университета «Ботаника антропогенеза: индикация и оптимизация» с государственной регистрацией № 0122D000085.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телеснина В.М. Индикационная роль травяного яруса в почвенно-экологических исследованиях в условиях ухода за озелененными территориями г. Москвы (на примере территории МГУ) / В.М. Телеснина, О.В. Семенюк // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 2022. – № 1. – С. 42–51.
2. Экологические шкалы и методы анализа экологического разнообразия растений / Ю.А. Дорогова, Л.А. Жукова, Н.В. Турмухаметова. – Йошкар-Ола: Марийский гос. ун-т, 2010. – 368 с.
3. Baranovski B. Comparison of commonly used ecological scales with the Belgard plant ecomorph system / B. Baranovski, N. Roschina, L. Karmyzova, I. Ivanko // Biosystems Diversity. – 2018. – Vol. 26, N 4. – P. 286–291. – <https://doi.org/10.15421/011843>
4. Arepieva L.A. Differentiation of plant communities with *Heracleum sosnowskyi* Manden. on the southern border of the secondary area in European Russia / L.A. Arepieva // Contemporary Problems of Ecology. – 2022. – Vol. 15, N 1. – P. 42–50. <https://doi.org/10.1134/S1995425522010024>
5. Golovanov Ya.M. On the ecology of lawn communities in the cities of the Republic of Bashkortostan, Russia / Ya.M. Golovanov, L.M. Abramova, O.Yu. Zhigunov, I.Ev. Anishchenko // Botanica pacifica: a journal of plant science and conservation. – 2021. – Vol. 10, N 1. – P. 61–68. <https://doi.org/10.17581/bp.2021.10111>
6. Degteva S.V. Groups of coupled species in the vegetation cover in the landscapes of the basins of the upper and middle courses of the Pechora River as indicators of ecotopic and phytocenotic conditions / S.V. Degteva, A.B. Novakovskii // Contemporary Problems of Ecology. – 2010. – Vol. 3, N 2. – P. 203–209. <https://doi.org/10.1134/S1995425510020104>
7. Сафонов А.И. Чек-лист индикаторных признаков сорно-рудеральной фракции урбанofлоры г. Донецка (1998-2018 гг.) / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2018. – № 3–4. – С. 67–72.
8. Киселева Д.В. Принципы создания шкал анатомо-морфологической пластичности фитоиндикаторов техногенного региона / Д.В. Киселева // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности. – Донецк: Южный федеральный университет, 2016. – С. 117–119.
9. Сафонов А.И. Инвентаризация промышленных объектов Донбасса по фитоиндикационным критериям / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2019. – № 1. – С. 121–128.
10. Алемасова А.С. Тяжелые металлы в фитосубстратах – индикаторы антропогенного загрязнения воздуха в промышленном регионе / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 5–13. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-6-5-13>
11. Сафонов А.И. Тератогенез растений-индикаторов промышленного Донбасса / А.И. Сафонов // Разнообразие растительного мира. – 2019. – № 1(1). – С. 4–16. <https://doi.org/10.22281/2686-9713-2019-1-4-16>
12. Сафонов А.И. Морфологические тераты растений вследствие техногенного загрязнения / А.И. Сафонов // Биоморфология растений: традиции и современность: Матер. Междунар. научн. конф., 19–21 октября 2022 г. – Киров: ВятГУ, 2022. – С. 498–503.
13. Сафонов А.И. Аномалии эмбриональных структур растений-индикаторов Донбасса / А. И. Сафонов // Разнообразие растительного мира. – 2022. – № 3(14). – С. 5–18. <https://doi.org/10.22281/2686-9713-2022-3-5-18>
14. Сафонов А.И. Эмпирика фитоквантификации антропогенно трансформированной среды / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2021. – № 3–4. – С. 42–47.
15. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 96–100.
16. Мирненко Н.С. Жизнеспособность пыльцы некоторых видов древесных растений Донецкой агломерации / Н.С. Мирненко // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 55–61. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-6-55-61>
17. Фрунзе О.В. Фиторемедиация почв, загрязненных ионами тяжелых металлов, с помощью древесных и кустарниковых растений / О.В. Фрунзе // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 92–98. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-6-92-98>
18. Калинина А.В. Состояние ценопопуляций видов рода *Oenothera* L. в трансформированных экотопах Донбасса / А.В. Калинина // Лесохозяйственная информация. – 2022. – № 3. – С. 135–144. <https://doi.org/10.24419/LHI.2304-3083.2022.3.12>

19. Zverev A.A. Use of equivalence classes and factor sets in the analysis of botanical data / A.A. Zverev // Contemporary Problems of Ecology. – 2012. – Vol. 5, N 2. – P. 165–173. <https://doi.org/10.1134/S1995425512020163>
20. Гермонова Е.А. Визуализация микроклиматических изменений индикаторных признаков в локальных популяциях растений г. Донецка / Е.А. Гермонова, А.И. Сафонов // Глобальные климатические изменения: региональные эффекты, модели, прогнозы. – Воронеж: Цифровая полиграфия, 2019. – С. 39–40.
21. Сафонов А.И. Тканевая диагностика эмбриональных структур фитоиндикаторов Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 3–4. – С. 110–115.
22. Andryukov B.G. Phenotypic plasticity as a strategy of bacterial resistance and an object of advanced antimicrobial technologies (review) / B.G. Andryukov, L.M. Somova, E.V. Matosova, I.N. Lyapun // Modern Technologies in Medicine. – 2019. – Vol. 11. – N 2. – P. 164–182. <https://doi.org/10.17691/stm2019.11.2.22>
23. Baranov S.G. Conjugacy of two types of phenotypic variability of small-leaved linden / S.G. Baranov, I.E. Zykov, D. D. Kuznetsova // Vavilov Journal of Genetics and Breeding. – 2019. – Vol. 23, N 4. – P. 496–502. <https://doi.org/10.18699/VJ19.519>
24. Беспалова С.В. Аспекты изучения биоразнообразия в Центральном Донбассе: инвентаризация, оценка природных сред, регистрация антропогенных трансформаций / С.В. Беспалова, О.С. Горечкий, М.В. Рева, Е.В. Прокопенко, А.И. Сафонов // Степная Евразия – устойчивое развитие: сб. матер. междунар. форума. – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2022. – С. 179–181.
25. Safonov A. Ecological scales of indicator plants in an industrial region // BIO Web Conf. – Vol. 43. – 2022. – 03002. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20224303002>

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

EXPERIENCE OF CONSTRUCTING AUTPHYTOINDICATION ECOLOGICAL SCALES FOR ANTHROPOGENICALLY TRANSFORMED REGION

A.I. Safonov

The ranges of variation of indicator signs of plant structure in the Donbass have been determined. Based on the system for determining intervals significant for phytomonitoring, promising combinations of ecological scales in non-equilibrium segments of the sample have been identified. The structural plasticity of plants has been found in correlation with soil and air pollution indices in the anthropogenically transformed region. Plants-indicators of the level of technogenic load on the natural ecotopes of Donbass were used.

Keywords: phytoindication, ecological scales, phenotypic plasticity of plants, ecological monitoring, Donbass

Сафонов Андрей Иванович

Кандидат биологических наук, доцент;
заведующий кафедрой ботаники и экологии
ГОУВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: a.safonov@donnu.ru

Safonov Andrey

Candidate of Biological Sciences, Docent;
Head of the Department of Botany and Ecology,
Donetsk National University, Donetsk, DPR, RF.