# Том 40, номер 9, 2021

| Кинетика и механизм химических реакций, катализ  |    |
|--|----|
| Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г.,<br>Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.   |    |
| Электрическое стимулирование каталитической активности палладиевых наноразмерных покрытий при окислении СО                                 | 3  |
| Горение, взрыв и ударные волны   |    |
| Туник Ю.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.   |    |
| Сравнительный анализ детонационного горения паров керосина<br>и бензина в сопле Лаваля   | 8  |
| Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б.   |    |
| Энергетические возможности некоторых производных азофуроксанов<br>в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив                  | 18 |
| Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю.,<br>Подлесный Д.Н., Салганский Е.А.   |    |
| Энергоэффективность газификации плотного слоя твердых топлив<br>в режиме фильтрационного горения   | 27 |
| Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.,<br>Акимов Ю.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г.   |    |
| Высокотемпературное воспламенение смесей пропан–кислород–аргон<br>в ударной трубе при давлении 30 атм                                      | 35 |
| Электрические и магнитные свойства материалов  |    |
| Лундин А.А., Зобов В.Е.  |    |
| Сигнал свободной прецессии ЯМР твердого тела, его моделирование посредством системы классических магнитных моментов и квантовые корреляции | 41 |
| Физические методы исследования химических реакций  |    |
| Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Подзорова М.В.   |    |
| Влияние озона на структуру и динамику полимерных смесей полилактида с полиэтиленом   | 50 |
| Химическая физика биологических процессов  |    |
| Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Повх А.Ю., Швыдкий В.О.   |    |
| Роль перекисного окисления липидов в оценке последствий воздействия<br>химических токсикантов на биообъекты                                | 57 |

57

# Химическая физика полимерных материалов

# Каблов В.Ф., Страхов В.Л., Каледин В.О., Кейбал Н.А.

| Математическое моделирование физико-химических свойств теплозащитного материала из высоконаполненных эластомеров                                     |    |  |  |  |
|--|----|--|--|--|
| Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И.   |    |  |  |  |
| Получение биосовместимых материалов на основе полимерных комплексов<br>сукцинила хитозана с поли- <i>N</i> -винилпирролидоном или полиэтиленгликолем | 72 |  |  |  |
| Динамика транспортных процессов  |    |  |  |  |
| Киселёв А.Ф., Лебедь И.В.  |    |  |  |  |
| Концепция хаотического искажения когерентных структур для интерпретации турбулентности. 2. Искажение возбужденной зоны закручивания                  | 80 |  |  |  |

-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 9, с. 3–7

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.47+544.02

# ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО

© 2021 г. М. В. Гришин<sup>1</sup>, А. К. Гатин<sup>1</sup>, В. Г. Слуцкий<sup>1\*</sup>, А. С. Федотов<sup>2</sup>, В. А. Харитонов<sup>1</sup>, Б. Р. Шуб<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: slutsky@chph.ras.ru Поступила в редакцию 11.03.2020;

после доработки 10.12.2020; принята в печать 22.02.2021

Измерено увеличение скорости каталитического окисления СО на палладиевых наноразмерных покрытиях при подаче на покрытия электрического напряжения различной полярности и величины от внешнего источника. В условиях эксперимента при 330 °C, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% O<sub>2</sub> + Ar подача на покрытие положительного напряжения +10 или +30 В приводит к увеличению скорости окисления СО на 14% или 42% соответственно. Подача отрицательного напряжения -10 или -30 В приводит к меньшему ускорению окисления – на 4% или 12%. Показано, что эффект от подачи напряжения не зависит от размера частиц в покрытии и линейно растет с ростом напряжения. Выполнены квантовохимические расчеты теплот ассоциации СО и O<sub>2</sub> с простейшим нейтральным или электрически заряженным кластерами палладия Pd<sub>2</sub>. Установлено, что создание на Pd<sub>2</sub> положительного заряда приводит к уменьшению разницы между теплотами ассоциации СО и O<sub>2</sub> на 16.7 ккал/моль, в то время как создание на Pd<sub>2</sub> отрицательного заряда приводит к меньшему эффекту – уменьшению указанной разницы на 10.6 ккал/моль. По результатам расчетов предложено объяснение увеличения скорости каталитического окисления СО на палладии, электрически заряженном с помощью внешнего источника напряжения.

*Ключевые слова:* каталитическое окисление CO, стимулирование катализа, палладиевое наноразмерное покрытие под электрическим напряжением.

DOI: 10.31857/S0207401X2109003X

# введение

Наноразмерные покрытия из палладия или платины используются в качестве катализаторов окисления СО в автомобильных конверторах, предназначенных для повышения экологической чистоты отработанных газов двигателей внутреннего сгорания [1–4]. Увеличение активности указанных покрытий способно повысить эффективность конверторов, сократить количество требуемых для конверсии дорогостоящих палладия или платины, что позволит удешевить конверторы и расширить область их применения.

В настоящее время основным приемом, позволяющим влиять на активность каталитических наноразмерных покрытий, является варьирование материала подложки, на которую наносится покрытие (см. обзоры [5, 6]). В общем случае подложка может оказывать следующее воздействие на состояние нанесенных на нее наночастиц: предотвращать их слипание либо способствовать противоположному процессу, изменять форму, состав и заряд наночастиц, стабилизировать промежуточные продукты реакции. В результате описанных выше эффектов взаимодействия в системе наночастица—подложка химические свойства первых могут изменяться в широких пределах. Взаимосвязь каталитических свойств и структуры, электронных свойств, природы подложки и других параметров структурированных на наноуровне покрытий рассмотрена в ряде работ, например [7—13].

Возможность увеличения активности платиновых наноразмерных покрытий методом подачи на них электрического напряжения от внешнего источника установлена нами впервые на примерах каталитического разложения аммиака [14], гидрирования этилена [15] и окисления СО [16, 17] на указанных покрытиях. Обнаружено, что подача на покрытия умеренного положительного напряжения (до +30 В) способна увеличить скорости гидрирования  $C_2H_4$ , разложения  $NH_3$  и окисления СО на 40–70%. В то же время эффект от подачи на покрытия аналогичного отрицательного напряжения был существенно ниже. Предложено объяснение полученных результатов, связывающее увеличение каталитической активности платиновых покрытий с электрическим зарядом, возникающим на платине при подаче на нее напряжения.

Возможность увеличения каталитической активности палладиевых наноразмерных покрытий при окислении СО разрабатываемым методом подачи напряжения на них впервые продемонстрирована в наших опытах, представленных в работе [18]. В условиях эксперимента [18] подача на платиновое покрытие напряжения +10 В приводила к увеличению скорости окисления СО на 14%.

Данная работа продолжает экспериментальные исследования [18], расширяя как диапазон, так и полярность подаваемого на палладиевые наноразмерные покрытия электрического напряжения. Кроме того, выполнены квантовохимические расчеты теплот ассоциации СО и О<sub>2</sub> с простейшим нейтральным или электрически заряженным кластерами палладия Pd<sub>2</sub>, поясняющие влияние подаваемого на палладий напряжения на его каталитическую активность при окислении СО.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Эксперименты по окислению СО в смеси с начальным составом 1.8% CO + 10.2% O<sub>2</sub> + Ar проводили при температуре 330°С и атмосферном давлении в прогреваемой статической установке. Реактор установки состоял из стеклянной трубки длиной 250 мм с внутренним диаметром 5 мм, снабженной вентилями входа, выхода и отбора проб продуктов реакции. Внутри реактора размещалась алюминиевая пластина размером 100 × 3 мм с нанесенным на нее с двух сторон палладиевым наноразмерным покрытием. Пластину подсоединяли к незаземленной клемме источника напряжения, а заземленную клемму соединяли с металлической фольгой, охватывающей стеклянную трубку реактора. Подробное описание установки приведено в работе [18].

Нанесение покрытия осуществляли следующим образом. Вначале на каждую из сторон пластины наносили и высушивали на воздухе 150 мкл водного раствора нитрата палладия  $Pd(NO_3)_2$  с содержанием металла  $0.3 \cdot 10^{-2}$  мг/мл. Затем пластину размещали в реакторе, где в потоке водорода с расходом 30 мл/мин прогревали до 480°C в течение 4 ч. При этом происходило разложение  $Pd(NO_3)_2$  и образование палладиевого наноразмерного покрытия. По данным сканирующей туннельной микроскопии созданное таким способом покрытие состояло из наночастиц палладия с характерным размером в 0.5–5 нм [18].

Эксперименты по окислению СО начинали с прогрева реактора до 330°С в потоке исходной смеси с расходом 30 мл/мин. После этого проводили несколько серий экспериментов. В первой серии электрическое напряжение U на образец с палладиевым покрытием не подавали, U = 0. Первый опыт этой серии начинали сразу по достижении реактором температуры в 330°С. После этого реактор дополнительно продували исходной смесью с указанным расходом в течение 5 мин. Затем вентили входа и выхода из реактора закрывали, заполнившую реактор смесь выдерживали в нем в течение 10 мин, после чего с помощью подсоединенного к реактору шприца проводили отбор пробы из реактора для хроматографического анализа состава продуктов реакции. Затем реактор снова продували исходной смесью (время продув- $\kappa u - 5$  мин, расход смеси - 30 мл/мин) и аналогично проводили второй опыт с целью подтверждения полученного в первом опыте результата.

После завершения первой серии на образец подавали положительное напряжение U = +10 B и начинали вторую серию экспериментов. Реактор снова продували исходной смесью в течение 5 мин с расходом смеси 30 мл/мин, закрывали вентили и выдерживали смесь в течение 10 мин: осуществляли отбор пробы из реактора и хроматографическим анализом определяли содержание СО и СО<sub>2</sub> в отобранной пробе. Подобная процедура проводилась дважды. Затем напряжение отключали, U = 0, и по той же методике, что и в экспериментах с подачей напряжения на образец, определяли состав продуктов реакции при отсутствии напряжения на палладиевом покрытии. Повторное проведение экспериментов при U = 0связано с тем, что подача на образец напряжения приводит к частичному уносу с образца заряженных палладиевых наночастиц под действием электрического поля и последующему уносу этих частиц из реактора во время его продувки свежей смесью [18]. Вследствие этого для корректного определения влияния напряжения на конверсию СО в СО<sub>2</sub> данные по конверсии с подачей напряжения должны сравниваться с данными по конверсии при U = 0, полученными после подачи напряжения.

Затем аналогичным образом проводились еще три серии экспериментов с U = -10 В и U = 0, U = +30 В и U = 0, U = -30 В и U = 0.

Для оценки влияния материала подложки на окисление СО проводили контрольные опыты, в которых использовали алюминиевую пластину без покрытия. Опыты проводили по той же методике, что и с палладиевым покрытием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по степени превращения (конверсии) СО в СО<sub>2</sub>:

$$[CO_2]/[CO]_0 = [CO_2]/([CO] + [CO_2])$$
 (1)

при последовательной подаче на образец как положительного, так и отрицательного напряжения (черные метки). Там же приведены данные по конверсии при U = 0 как до подачи напряжения на образец, так и после каждой подачи напряжения (светлые метки). Как следует из рисунка, при U=0 конверсия уменьшается после подачи на образец как положительного, так и отрицательного напряжения. Так, после подачи на образец +10 или –10 В конверсия СО в последующих опытах с U = 0 падает на 15% по сравнению с конверсией при U = 0 до подачи напряжения, а после подачи на образец +30 или -30 В конверсия падает на 48% по сравнению конверсией СО в начальных опытах до подачи напряжения. Это означает, что при подаче напряжения на образец и возникновении заряда на палладиевых наночастицах часть из них уносится с поверхности образца под действием электрического поля с последующим уносом из реактора во время его продувки. В результате количество наночастиц на поверхности образца уменьшается, что и объясняет падение каталитической активности образца после подачи на него напряжения.

Отметим, что при последовательном увеличении подаваемого на образец напряжения с его поверхности также последовательно уносятся вначале мелкие, а затем более крупные заряженные палладиевые частицы благодаря лучшему сцеплению крупных частиц с разномасштабными неоднородностями на поверхности подложки. При этом предложенная методика проведения опытов позволяет определять влияние (или отсутствие влияния) размера частиц палладия на эффект увеличения их каталитической активности при подаче на них напряжения.

Установленный эффект уноса означает, что для корректного определения влияния напряжения на каталитическую активность образца с палладиевым нанопокрытием необходимо сравнивать конверсию СО при подаче напряжения с конверсией СО при U = 0 после подачи напряжения. Такое сравнение приведено на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что эффект увеличения конверсии при подаче на покрытие положительного напряжения составляет 14% или 42% для U = +10или +30 В соответственно. В то же время эффект от подачи отрицательного напряжения существенно ниже, составляя 4% или 12% для U = -10 В или U = -30 В соответственно.

Из рисунка следует также, что в опытах с положительным напряжением увеличение конверсии растет пропорционально подаваемому напряже-



**Рис. 1.** Конверсия СО на палладиевом наноразмерном покрытии при различных напряжениях, подаваемых на покрытие: черные метки — конверсия при последовательной подаче положительных и отрицательных напряжений; светлые метки — конверсия при U = 0 как до подачи напряжения, так и после подачи напряжений, указанных на оси абсцисс.



Рис. 2. Увеличение конверсии СО на палладиевом покрытии при подачи на него электрического напряжения.

нию с коэффициентом роста 1.4%/В. Этот коэффициент одинаков как для относительно малых частиц в опытах с U = +10 В, так и для более крупных частиц в опытах с U = +30 В. Это означает, что эффект от подачи положительного напряжения не зависит от размера частиц палладия в покрытии и линейно растет с ростом подаваемого напряжения. Аналогичный эффект имеет место и в опытах с отрицательным напряжением, однако в этом случае коэффициент роста конверсии су-

|                       | 1 1                     | 1 2                            |                                       |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Заряд Pd <sub>2</sub> | $Q_{ m CO}$ , ккал/моль | $Q_{\mathrm{O}_2}$ , ккал/моль | $Q_{\rm CO} - Q_{\rm O_2},$ ккал/моль |
| 0                     | 92.7                    | 49.4                           | 43.3                                  |
| -1                    | 83.3                    | 50.6                           | 32.7                                  |
| +1                    | 60.7                    | 34.1                           | 26.6                                  |

Таблица 1. Значения теплоты ассоциации СО и О<sub>2</sub> с электрически нейтральным или электрически заряженным кластерами Pd<sub>2</sub>

щественно ниже, составляя 0.4%/B. Отметим, что в контрольных опытах с образцом без палладиевого покрытия конверсия СО не наблюдалась как при U=0, так и при подаче на образец напряжения.

# КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Известно, что теплота адсорбции (ассоциации) СО на палладии существенно превышает теплоту адсорбции  $O_2$  на палладии — по разным данным на 7–12 ккал/моль [19–21]. Вследствие



**Рис. 3.** Структуры электрически нейтральных, а также отрицательно и положительно заряженных ассоциатов  $Pd_2CO$  и  $Pd_2O_2$ : серые метки – Pd, черные – C, белые – O; числа у связей – расстояния в Å.

этого при температуре  $T \sim 800$  °C, характерной для отработанных газов автомобильных двигателей, концентрация O<sub>2</sub> на поверхности палладия в десятки раз меньше концентрации CO и именно концентрация O<sub>2</sub> определяет скорость каталитического окисления CO на палладии.

Для объяснения обнаруженного в наших экспериментах влияния напряжения на каталитическую активность наноразмерного палладия при окислении СО мы провели квантовохимические расчеты теплот ассоциации СО и О2 с простейшим электрически нейтральным или заряженным кластерами палладия — димером Pd<sub>2</sub> (заряд возникает на палладии при подаче на него положительного или отрицательного напряжения). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета OpenMX-3.7 [22, 23]. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Там же приведены полученные по результатам расчетов разницы теплот ассоциации СО и О2. Рассчитанные структуры ассоциатов приведены на рис. 3.

Как следует из данных таблицы, появление на частицах палладия заряда уменьшает разницу между значениями теплот ассоциации СО и O<sub>2</sub> с частицами, причем этот эффект сильнее проявляется для положительно заряженных частиц, чем для отрицательно заряженных. Подобные закономерности, полученные на примере простейших частиц палладия Pd<sub>2</sub>, должны быть справедливы и для более крупных частиц в силу общей природы взаимодействия палладия с СО и O<sub>2</sub>.

Приведенные расчеты позволили предложить следующее объяснение влияния заряда палладия на его каталитическую активность при окислении СО. Уменьшение разницы теплот ассоциации (адсорбции) СО и О2 на заряженном палладии приводит к увеличению концентрации О2 на поверхности палладия. Как следствие, скорость окисления СО на заряженном палладии возрастает, что согласуется с представленными выше результатами наших экспериментов. А поскольку для положительно заряженного палладия уменьшение теплот адсорбции более существенно, чем для отрицательно заряженного, то и эффект увеличения скорости окисления СО на палладии при подаче на него положительного напряжения должен превышать эффект от подачи отрицательно-

6

го напряжения, что также согласуется с экспериментом.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определено, что подача на палладиевое наноразмерное покрытие положительного напряжения +10 или +30 В приводит к увеличению скорости каталитического окисления СО на 14% или 42% при 330°С, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% СО + +10.2% O<sub>2</sub> + Ar. При подаче отрицательного напряжения -10 или -30 В увеличение скорости существенно ниже. Показано, что эффект от подачи напряжения линейно растет с ростом напряжения и не зависит от размера частиц в покрытии.

Квантовохимическими расчетами установлено, что создание на простейшем кластере палладия Pd2 как положительного, так и отрицательного заряда уменьшает разницу между теплотами ассоциации CO и  $O_2$  с кластером, однако указанный эффект более существенен для положительно заряженного кластера. По результатам расчетов предложен механизм, объясняющий увеличение каталитической активности палладия при подаче на него электрического напряжения. По аналогии с Pd<sub>2</sub>, возникновение заряда на палладии при подаче напряжения уменьшает разницу между теплотами ассоциации (адсорбции) СО и О<sub>2</sub> с палладием, что приводит к увеличению концентрации О<sub>2</sub> на поверхности заряженного палладия. Как следствие, скорость окисления СО на заряженном палладии возрастает, поскольку концентрация О<sub>2</sub> на палладии существенно ниже концентрации СО и именно концентрация О<sub>2</sub> определяет скорость окисления СО. А поскольку для положительно заряженного палладия уменьшение разницы теплот ассоциации (адсорбции) более сушественно, чем для отрицательно заряженного, то и эффект увеличения скорости окисления СО на палладии при подаче на него положительного напряжения превышает эффект от подачи отрицательного напряжения.

Квантовохимические расчеты проведены с использованием суперкомпьютерных ресурсов МСЦ РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХФ РАН (тема 45.9, 0082-2014-0011, регистрационный номер АААА-А20-120013190076-0) и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-03-00419).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Csere C. // Car and Driver. 1988. V. 33. № 7. P. 63.
- 2. *Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M.* // Catal. Today. 1999. V. 50. № 2. P. 285.
- 3. Brandt E., Wang Y., Grizzle J. // IEEE Trans. Control Syst. Technol. 2000. V. 8. № 5. P. 767.
- 4. *Алексахин А.В., Кириченко А.С.* // Экономика в промышленности. 2013. № 4. С. 3.
- 5. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
- 6. *Roldan Cuenya B.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
- Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kulak A.I., Nikolaev S.A., Shub B.R. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 4. P. 532.
- Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
- 9. Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 396.
- Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L., Simakova O.A., Reshetnikov S.I. et al. // Appl. Catal., A. 2010. V. 385. № 1–2. P. 136.
- 11. *Roldan Cuenya B., Behafarid F. //* Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. P. 135.
- Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А. и др. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330.
- 13. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3.
- 14. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 16.
- Корчак В.Н., Гришин М.В., Быховский М.Я., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 29.
- Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 29.
- Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 84.
- Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10.
- Yudanov I.V., Sahnoun R., Neyman K.M., Rosch N., Hoffmann J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 255.
- Hooshmand Z., Le D., Rahman T.S. // Surf. Sci. 2017. V. 655. P. 7.
- Oguz I., Mineva T., Guesmi H. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 024701.
- 22. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
- 23. Ozaki T., Kino H. // Ibid. 2004. V. 69. P. 195113.

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6.011.5

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДЕТОНАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПАРОВ КЕРОСИНА И БЕНЗИНА В СОПЛЕ ЛАВАЛЯ

© 2021 г. Ю. В. Туник<sup>1\*</sup>, Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>, В. Ю. Левашов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия \*E-mail: tunik@imec.msu.ru

> Поступила в редакцию 23.04.2020; после доработки 30.10.2020; принята в печать 20.11.2020

Численно исследуется возможность стабилизации детонационного горения паров керосина и бензина в сверхзвуковом потоке воздуха, поступающем в осесимметричное конвергентно-дивергентное сопло с центральным телом в условиях атмосферы на высоте 16 км. Центральное тело обеспечивает прямое инициирование детонации за счет тепловой и кинетической энергии набегающего потока. В основе математической модели – двумерные нестационарные уравнения Эйлера для осесимметричного течения многокомпонентного реагирующего газа и редуцированные кинетические модели горения воспламеняющихся смесей. В расчетах используется модификация численной схемы С.К. Годунова второго порядка точности по пространственным переменным. Рассматривается центральное тело типа "цилиндр–конус" и "конус–цилиндр–конус". Показана возможность стабилизации детонационного горения керосина при числах Маха набегающего потока M = 7 и 9 с генерацией тяги. В случае бензина лишь небольшая часть смеси сгорает в детонационном режиме за отошедшей ударной волной перед торцевой стенкой центрального тела. Полученная на парах бензина тяга не компенсирует аэродинамическое сопротивление сопла и центрального тела.

*Ключевые слова:* керосин, бензин, детонационное горение, кинетическая модель, сверхзвуковой поток, сопло Лаваля, уравнения Эйлера.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21060145

## введение

Стабилизация детонационных волн произвольной формы в плоском канале исследовалась в работах [1, 2]. В работах [3–5] показана возможность стабилизации детонационного горения водорода с генерацией тяги на высотах до 16 км в одном и том же осесимметричном конвергентно-дивергентном сопле с центральным телом типа "цилиндр-конус" (ЦК). На высотах 20–30 км более эффективным оказывается центральное тело типа "конус–цилиндр–конус" (КЦК) [6, 7].

В теоретических работах по моделированию стабилизации детонационного горения в соплах и каналах переменного сечения, как правило, рассматривается горение водородовоздушных смесей, для которых имеются достаточно надежные схемы химической кинетики. Практический интерес могут представлять керосин и бензин. Однако в настоящее время нет ясности относительно возможности их использования в силовых установках с детонационным горением. Детонационная способность паров керосина или насыщенных углеводородов экспериментально исследована на базе пульсирующих детонационных двигателей в работах [8–13]. Обычно жидкие углеводородные топлива впрыскиваются в камеру сгорания в дисперсном виде, что дополнительно затрудняет как реальное инициирование детонации, так и моделирование этого процесса [14]. Численные исследования по горению паров керосина в сверхзвуковых потоках, как правило, проводятся на основе глобальных кинетических моделей [15–17].

В данной работе изучается возможность стабилизации детонационного горения паров керосина и бензина в сверхзвуковом потоке воздуха, поступающем в осесимметричное конвергентно-дивергентное сопло с центральным телом ЦК и КЦК. Моделирование процессов воспламенения и горения паров керосина проводится на основе сравнительно простого редуцированного кинетического механизма, предложенного в работе [18], который включает в себя 68 реакций и 44 компонента. В случае бензина используется редуцированная кинетическая схема, состоящая из 44 реакций и 33 компонентов, которая обсуждается в следующем разделе.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГОРЕНИЯ КЕРОСИНА И БЕНЗИНА

Реальные ракетные топлива представляют собой сложную смесь из сотен углеводородных соединений, таких как линейные и разветвленные парафины, нафтены, олефины и ароматические соединения [19]. Это создает значительные трудности при моделировании поведения химически реагирующей среды методами вычислительной гидродинамики. Тем не менее горение реальных топлив может быть эффективно воспроизведено более простыми "суррогатными" смесями, содержащими небольшое число компонентов и достаточно точно воспроизводящими физические и химические свойства топлива.

Состав керосина зависит от природы перерабатываемой нефти и применяемых в технологии ее переработки нефтехимических процессов. К типичным представителям линейных и разветвленных парафинов в керосине относятся н-декан (*n*-С<sub>10</sub>Н<sub>22</sub>) и изо-октан (*i*-С<sub>8</sub>Н<sub>18</sub>) [20]. Нафтены присутствуют преимущественно в виде моношиклических соединений, таких как циклогексан (су-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) и метил-циклогексан (CH<sub>3</sub>-*cy*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) [21]. Содержание ароматических соединений в керосине ограничивается в связи с их повышенной склонностью к образованию нагара [22]. Особый интерес при построении кинетических моделей горения керосина представляет н-декан, который входит практически во все "суррогатные" смеси, моделирующие горение керосина, и относится к так называемым основным эталонным топливам [23]. Более того, кинетика воспламенения и горения керосина в целом хорошо воспроизводится кинетическими моделями, разработанными для н-декана [24].

В качестве "суррогатного" топлива, моделирующего горение бензина, обычно используется смесь н-гептана и і-октана [25, 26]. Для учета влияния ароматических соединений, входящих в состав бензина, рассматриваются также тройные смеси н-гептана, *i*-октана и толуола [27]. Следует отметить, что н-гептан имеет линейную структуру, из-за чего время задержки воспламенения этого соединения,  $\tau_{ign}$ , имеет ярко выраженный отрицательный температурный коэффициент в области низких температур (750 < T < 950 K) [26]. Молекула *i*-октана имеет разветвленную структуру, что затрудняет процесс ее окисления при низких температурах и практически сглаживает отрицательную температурную зависимость величины  $\tau_{ign}$  при низких температурах. Поэтому при моделировании горения бензина в отличие от керосина нельзя использовать одно основное эталонное топливо. Тем не менее в области высоких температур (T > 1000 K), которая характерна для детонационного горения, эти два компонента "суррогатной" смеси ведут себя одинаково [28].

Это позволяет воспользоваться кинетической схемой горения н-гептана для моделирования горения смеси в целом.

В настоящее время имеются достаточно подробные детальные кинетические модели горения керосина и бензина, рассматривающие процесс окисления исходного топлива на молекулярном уровне [24, 29-32]. Такие модели содержат несколько тысяч элементарных химических реакций и несколько сотен химических компонентов, что позволяет с достаточно хорошей точностью описать основные характеристики процесса горения. Тем не менее громоздкость таких схем не позволяет их использовать при численном моделировании процессов в реальных камерах сгорания. Более простые релуцированные молели разрабатываются на основе детальных кинетических моделей и содержат небольшое число основных химических реакций и компонентов. Редуцированные кинетические модели широко используются при расчете различных камер сгорания, работающих как на керосине [33-38], так и на бензине [39-42].

В данной работе для расчета высокотемпературного окисления керосина и бензина в сверхзвуковой прямоточной камере сгорания используются кинетические модели горения основных эталонных топлив - н-декана и н-гептана соответственно. Горение н-декана описывается редуцированным кинетическим механизмом [18], который включает в себя 68 реакций и 44 компонента. Механизм основан на кинетической модели горения н-декана [37], дополненной инициирующими реакциями высокотемпературного разложения н-декана [33]. Для бензина в высокотемпературной области (T>1000 K) принят механизм окисления н-гептана [40], дополненный реакциями образования и окисления метана [41]. С учетом реакций низкотемпературного окисления топлива (750 < T < 950 K) кинетическая модель включает в себя 44 реакции и 33 компонента. Термодинамические свойства всех химических компонентов, включенных в использованные механизмы, взяты из базы термодинамических данных [31].

Тестирование кинетических моделей проведено на основе сравнения экспериментальных и расчетных данных, которые описывают поведение зависимости  $\tau_{ign}(T)$ , как для отдельных компонентов "суррогатных" смесей — керосина и бензина, так и для смеси в целом. Линиями на рис. 1 представлены результаты расчета времени задержки в адиабатических условиях при постоянной плотности по принятым в данной работе кинетическим моделям. Точки соответствуют экспериментальным данным. Измеренные значения  $\tau_{ign}$ , относящиеся к керосину, представлены данными для н-декана при T < 1300 К и p = 13 атм [43], н-декана и керосина марки Jet-А при T < 1320 К p = 9 атм [44], керосина марки Jet-А при T < 1320 К



**Рис. 1.** Расчетное время задержки воспламенения бензина (*1*) и керосина (*2*) в воздухе в сравнении с измеренными значениями в ударных трубах при p = 13 атм и  $\varphi = 1.0$ .

и p = 11 атм [45], керосина марки Jet-A при T < 1380 К и p = 10 атм [46]. Экспериментальные значения  $\tau_{ign}$ , относящиеся к бензину, представлены данными для н-гептана при T < 1300 К и p = 13.5 атм [47], *i*-октана при T < 1320 К и p = 13 атм [48], н-гептана при T < 1350 К и p = 10 атм [49], смеси н-гептана и н-пропилбензола при T < 1420 К и p = 10 атм [50].

При температуре ниже 1250 К экспериментальные данные для обоих топлив близки. Рост кривой зависимости  $au_{ign}(T)$  для керосина при снижении температуры от 1100 до 1000 К объясняется отсутствием в кинетической модели блока низкотемпературных реакций. К сожалению, в литературе отсутствуют достоверные экспериментальные данные по времени задержки воспламенения бензина при температурах свыше 1450 К. Очевидно, однако, что при температуре выше 1100 К растет превышение времени задержки воспламенения бензина над аналогичным параметром для керосина. При температуре >1450 К, что характерно для ударных волн в сверхзвуковых потоках, это различие составляет составляет уже более полпорядка. Принятая кинетическая модель отражает эту тенденцию.

# ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О ДЕТОНАЦИОННОМ ГОРЕНИИ В СОПЛЕ ЛАВАЛЯ

В нашей постановке задача аналогична той, что решается в работе [7] для водородовоздушной смеси. Сопло с одинаковым радиусом на входе и выходе встроено в коаксиальное цилиндрическое тело, что позволяет не учитывать аэродинамическое сопротивление этого тела и рассчитывать только внутреннее течение. Контур конвергентной и дивергентной частей сопла, как и в [7], задается степенной функцией синусоиды с перегибом в конвергентной секции в точке x = -5 и угловой точкой на входе в расширяющееся сопло при x = 0.5 (рис. 2). Здесь и ниже все расстояния и длины отнесены к максимальному радиусу центрального тела  $r_0 = 5$  см. Уступ на контуре центрального тела во всех расчетах равен 0.2. Этот уступ, так же как и торцевая стенка центрального тела ЦК, должен обеспечивать прямое инициирование детонации в набегающем потоке. Расчетная сетка задается аналогично тому, как это делается в [7] для области внутреннего течения. На рис. 3 представлены фрагменты расчетной сетки у торцевой стенки центрального тела ЦК и КЦК.

Смесь паров керосина с воздухом поступает в сопло при давлении  $p_H$  и температуре  $T_H$  атмосферного воздуха на высоте H = 16 км. Скорость набегающего воздушного потока на высоте 16 км  $u_H$  считается равной скорости потока  $u_0$  с числом Маха  $M_0$  в условиях нормальной атмосферы, точнее, при температуре  $T_0 = 300$  К.

Моделирование проводится на основе двумерных нестационарных уравнений Эйлера для осесимметричного течения многокомпонентного реагирующего газа с использованием упомянутой выше кинетической модели горения паров



**Рис. 2.** Распределение числа Маха в потоке стехиометрической смеси керосина с воздухом при  $M_0 = 7$ .

керосина. Параметры на входе в сопло не изменяются во времени. На оси симметрии и поверхности любого тела выполняются условия непротекания. На правой границе считаются равными нулю производные параметров течения по нормали.

В начальный момент времени во всей расчетной области задаются постоянные значения состава газа, давления  $p_H$ , температуры  $T_H$ , скорости  $u_H$ . В этой постановке численное моделирование не описывает развитие процесса, но позволяет получить решение, соответствующе установившемуся течению.

Расчеты проводятся с использованием  $\beta$ -модификации [51] конечно-разностной схемы С.К. Годунова [52], повышающей порядок аппроксимации гладких решений до второго по пространственным переменным. Эффективность и точность  $\beta$ -модификации подробно обсуждается в работе [53]. Второй порядок точности позволяет использовать сравнительно грубую расчетную сетку.

На рисунках и в тексте давление *p* отнесено к давлению нормальной атмосферы  $p_0 = 0.101325$  МПа, время  $t - \kappa t_0 = r_0/U_0$ , где  $U_0 = (p_0/\rho_0)^{1/2}$ ,  $\rho_0 -$  плотность воздуха при нормальном давлении и температуре  $T_0$ .

# ДЕТОНАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ КЕРОСИНА

Считается, что на высоте H = 16 км давление в десять раз меньше нормального ( $p_H = 0.1$ ), а температура  $T_H = 216.7$  К. В случае стехиометрической смеси керосина с воздухом в сопло поступает поток с M = 8.59 при числе Маха набегающего воздушного потока  $M_0 = 7$  в условиях нормальной атмосферы. Воспламенение перед торцевой стенкой центрального тела ЦК приводит к формированию пересжатой детонации, которая распространяется вверх по потоку и выходит в сужающуюся секцию сопла (рис. 2). Это не позволяет получить тягу. Стабильное детонационное горение паров керосина при  $M_0 = 7$  удается получить в обедненной смеси с коэффициентом избытка топлива  $\phi = 0.6$  (рис. 3*a*). В установившемся режиме аэродинамическое сопротивление центрального тела ЦК уменьшает силу F<sub>P</sub>, действующую на сопло со стороны газа, почти на 76%, если торцевая стенка расположена в точке  $x_w = 0$ . В итоге удельный импульс *I* (отношение тяги к весовому расходу топлива) составляет примерно 76.6 с, а тяга  $F_T$  равна 0.158 т (рис. 4*a*, кривая 1), что эквивалентно 1.58 т по аэродинамическому сопротивлению полезной нагрузки в условиях нормальной атмосферы. На повышение эффективности детонационного горения керосина можно рассчитывать, используя центральное тело КЦК вместо ЦК. При  $M_0 = 7$  и  $\phi = 0.6$  аэродинамическое сопротивление центрального тела КЦК почти в два с половиной раза меньше, чем у тела ЦК: 0.208 вместо 0.5 т. Однако возникающая в результате горения сила ( $F_P = 0.184$  т) не компенсирует это сопротивление. Неудача объясняется тем, что лишь часть смеси сгорает в детонационном режиме за отошедшей ударной волной перед торцевой стенкой центрального тела (рис. 36). Масса смеси, в которой происходит трансформация кинетической и тепловой энергии в энергию инициирования перед центральным телом ЦК, очевидно, больше, чем в случае тела КЦК. Энергия инициирования определяет форму и положение детонационной волны в установившемся потоке. В сопле с центральным телом КЦК энергии набегающего потока не хватает на инициирование детонации во всем потоке.

В случае центрального тела ЦК доля несгоревшего газа существенно меньше (рис. 3*a*). Перемещение торцевой стенки центрального тела ЦК вверх по потоку в точку  $x_w = -1$  заметно повышает удельный импульс и тягу соответственно до 172.4 с и 0.356 т (рис. 4*a*, кривая 2). В то же время из рис. 3*6* видно, что тяга отсутствует (рис. 4*a*, кривая 3), а аналогичное перемещение тела КЦК не приведет к генерации тяги в обедненной смеси. Картина меняется в случае стехиометрической смеси: в детонационной волне сгорает вся смесь. Однако де-



**Рис. 3.** Расчетная сетка, линии тока и изобары в установившемся потоке обедненной смеси керосина с воздухом ( $\phi = 0.6$ ) при  $M_0 = 7$  в сопле с центральным телом ЦК (*a*) и КЦК (*б*) на фоне массовой доли углекислого газа и водяного пара.

тонация медленно продвигается вверх по потоку даже при  $x_w = 0$ , что отражается, в частности, на росте тяги (рис. 4*a*, кривая 4). Стабилизация происходит в смеси, близкой по составу к стехиометрической. При  $\varphi = 0.9$  удельный импульс  $I \approx 393$  с, тяга  $F_T \approx 1.2$  т (рис. 4*a*, кривая 5), что существенно превосходит соответствующие значения, полученные в сопле с центральным телом ЦК.

При  $M_0 = 9$  энергии набегающего потока хватает, чтобы обеспечить стабильное сгорание всей массы стехиометрической смеси с генерацией тяги как в сопле с центральным телом ЦК, так и с КЦК. Однако в сопле с центральным телом КЦК, торцевая стенка которого располагается в точке  $x_w = 0$ , за угловой точкой формируется область вихревого течения с пониженным давлением (рис. 5), что приводит к потере тяги. В результате I == 33.3 с,  $F_T = 0.146$  т (рис. 46, кривая I). При  $x_w = -1$ 

вихревая область исчезает, удельный импульс и тяга увеличиваются соответственно до 63.0 с и 0.277 т, но остается часть внутренней поверхности расширяющегося сопла, на которую не воздействуют продукты детонационного горения. При дальнейшем сдвиге центрального тела вверх по потоку эта неактивная область исчезает, однако при  $x_w = -2$  (рис. 4 $\delta$ , кривая 3) детонация стабилизируется перед входом в цилиндрическую часть сопла минимального радиуса. Продукты детонации оказывают давление на стенки диффузора, что не позволяет получить тягу выше, чем при  $x_w = -1$  (рис. 46, кривая 2). В сопле с центральным телом ЦК, несмотря на потери, связанные с ростом сопротивления, удельный импульс и тяга при  $x_w = -1$  увеличиваются соответственно до 93.4 с и 0.41 т (рис. 46, кривая 4, верхняя ось абсцисс). Тело ЦК выигрывает по тяге благодаря



**Рис. 4.** Изменение тяги в сопле с центральным телом ЦК и КЦК в процессе стабилизации решения:  $a - M_0 = 7$ ,  $\delta - M_0 = 9$  и  $\phi = 1.0$ .



**Рис. 5.** Линии тока и изобары на фоне массовой доли окиси углерода в установившемся потоке стехиометрической смеси в сопле с центральным телом КЦК при  $M_0 = 9$ :  $a - x_w = 0$ ,  $\delta - x_w = -1$ .

удачному расположению детонационной волны (рис. 6). Колебательный характер кривых на рис. 4 обусловлен пульсациями в дозвуковой области

| и эквивалентной тяги |                      |                          |  |  |  |  |  |
|----------------------|----------------------|--------------------------|--|--|--|--|--|
| Центральное<br>тело  | <i>I</i> , c         | <i>F<sub>T</sub></i> , т |  |  |  |  |  |
|                      | $M_0 = 7,$           | $\phi = 0.6$             |  |  |  |  |  |
| ЦК                   | 172.4                | 3.56                     |  |  |  |  |  |
| КЦК                  | <0                   | <0                       |  |  |  |  |  |
|                      | $M_0 = 7$            | $\phi = 1$               |  |  |  |  |  |
| ЦК                   | <0                   | <0                       |  |  |  |  |  |
| КЦК                  | 393.5                | 11.9                     |  |  |  |  |  |
|                      | $M_0 = 9,  \phi = 1$ |                          |  |  |  |  |  |
| ЦК                   | 93.4                 | 4.1                      |  |  |  |  |  |
| КЦК                  | 63.0                 | 2.77                     |  |  |  |  |  |

Таблица 1. Значения удельного импульса и эквивалентной тяги

течения перед торцевой стенкой центрального тела. Эти пульсации практически не сказываются на силе, действующей на стенки сопла.

В табл. 1 приводятся максимальные значения удельного импульса, а также эквивалентной тяги по аэродинамическому сопротивлению полезной нагрузки в условиях нормальной атмосферы. На высоте 16 км режим с  $M_0 = 7$  оказывается энергетически намного более эффективным, чем при  $M_0 = 9$ . При  $M_0 = 7$  центральное тело КЦК обеспечивает существенно более высокие значения удельного импульса и тяги, чем тело ЦК, за счет стабилизации детонационного горения стехиометрической смеси.

# ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ БЕНЗИНА

На высоте 16 км только часть бензиновой смеси сгорает в детонационной волне, сформировавшейся перед торцевой стенкой центрального тела в сопле, которое используется выше для сжига-



**Рис. 6.** Линии тока и изобары на фоне показателя адиабаты  $\gamma$  в установившемся потоке стехиометрической смеси керосина с воздухом в сопле с центральным телом ЦК при  $M_0 = 9$  и  $x_w = -1$ .



**Рис. 7.** Линии тока и изобары на фоне массовой доли водяного пара (*a*) и радикала OH ( $\delta$ ) в установившемся потоке стехиометрической смеси паров бензина с воздухом при  $M_0 = 9$  на высоте 16 км.

ния керосина (рис. 7). Лишь небольшая часть потока сгорает за отошедшей ударной волной. Кроме того, очевидно, что ситуация существенно не улучшится, если переместить центральное тело вверх по потоку. Кинетической и тепловой энергии, выделяющейся за отошедшей ударной вол-

ной, явно не хватает для прямого инициирования детонационного горения во всем потоке даже в случае стехиометрической смеси при  $M_0 = 9$ . Известно, что минимальная энергия прямого инициирования детонации является степенной функцией времени задержки воспламенения газа за скачком уплотнения в детонационной волне. Показатель степени v = 1, 2 и 3 для плоской, осесимметричной и сферической детонационной волны соответственно. Чем меньше время задержки, тем меньшая энергия требуется для инициирования детонации. В экспериментах и принятой кинетической модели при температуре выше 1200 К (рис. 1) время задержки воспламенения бензина более чем на полпорядка больше соответствующего значения для керосина. Следовательно, в рассматриваемом осесимметричном сопле минимальная энергия инициирования детонации в бензиновой смеси должна быть как минимум на порядок больше, чем в смеси воздуха с керосином. Для этого необходимо значительно увеличивать скорость набегающего потока и радиус центрального тела, что непредсказуемым образом скажется на структуре течения и величине генерируемой тяги.

#### выводы

1. Численно показана возможность стабилизации детонационного горения паров керосина с воздухом в сопле Лаваля с центральным телом "цилиндр-конус" (ЦК) и "конус-цилиндр-конус" на высоте 16 км.

2. Режим с числом Маха  $M_0 = 7$  оказывается энергетически более эффективным, чем при  $M_0 = 9$ . При  $M_0 = 7$  центральное тело КЦК обеспечивает существенно более высокие значения удельного импульса и тяги, чем тело ЦК.

3. Генерация тяги в результате детонационного горения бензина в сопле Лаваля представляется более сложной задачей, чем в случае керосина.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации "Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах" (регистрационный номер АААА-А19-119012990112-4) и при финансовой поддержке международным грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-51-00003 (Бел\_а) с использованием суперкомпьютера "Ломоносов".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Журавская Т.А., Левин В.А. // Изв. РАН. МЖГ. 2015. № 2. С. 117.
- 2. Левин В.А., Журавская Т.А. // Тр. Мат. ин-та им. В.А. Стеклова РАН. 2018. Т. 300. С. 123.
- 3. Туник Ю.В. // Изв. РАН. МЖГ. 2010. № 2. С. 107.

- 4. Зубин М.А., Туник Ю.В. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2015. Т. 16. № 3. С. 1.
- 5. Туник Ю.В. // ПМТФ. 2016. Т. 57. № 6. С. 3.
- *Tunik Yu.V.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 41. P. 19260.
- 7. *Туник Ю.В.* // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2019. Т. 20. № 1. С. 1.
- 8. *Fan W., Yan C., Huang X., Zhang Q., Zheng L.* // Combust. and Flame. 2003. V. 133. № 4. P. 441.
- 9. Фролов С.М., Аксенов В.С., Иванов В.С. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 58.
- 10. Kindracki J. // Shock Waves. 2014. V. 24. № 6. P. 603.
- Tian Y., Zeng X., Yang S. et al. // Aerospase Sci. Technol. 2019. V. 84. P. 510.
- Wang Z., Zhang Y., Huang J. et al. // Appl. Therm. Eng. 2016. V. 93. P. 1.
- Bachalo W.D. // Proc. 25th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1994. V. 25. P. 333.
- 14. *Ren Z., Wang B., Xiang G., Zheng L.* // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. № 3. P. 3627.
- 15. Герасимов Г.Я., Лосев С.А. // Инж.-физ. журн. 2005. Т. 78. № 6. С. 14.
- 16. *Федоров А.В., Тропин Д.А.* // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 1. С. 47.
- 17. *Franzelli B., Riber E., Sanjosé M., Poinsot T. //* Combust. and Flame. 2010. V. 157. № 7. P. 1364.
- 18. *Туник Ю.В., Герасимов Г.Я.* // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2018. Т. 19. № 2. С. 1.
- 19. *Maurice L., Edwards T.* // Scramjet Propulsion / Eds. Curran E.T., Murthy S.N.B. Prog. Astronaut. Aeronaut. 2000. V. 189. P. 757.
- Dagaut P, Cathonnet M. // Prog. Energy Combust. Sci. 2006. V. 32. № 1. P. 48.
- 21. *Granata S., Faravelli T., Ranzi E. //* Combust. and Flame. 2003. V. 132. № 4. P. 533.
- 22. *Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A. et al.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. № 9. P. 512.
- 23. Козлов В.Е., Титова Н.С., Торохов С.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 3.
- 24. *Титова Н.С., Торохов С.А., Старик А.М.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 2. С. 3.
- 25. *Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Combust. and Flame. 2002. V. 129. № 3. P. 253.
- 26. Cai L., Pitsch H. // Ibid. 2015. V. 162. № 5. P. 1623.
- 27. Kukkadapu G., Kumar K., Sung C.-J., Mehl M., Pitz W.J. // Ibid. 2012. V. 159. № 10. P. 3066.
- 28. Gauthier B.M., Davidson D.F., Hanson R.K. // Ibid. 2004. V. 139. № 4. P. 300.
- Тереза А.М., Андержанов Э.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58.
- 30. Westbrook C.K., Pitz W.J., Herbinet O., Curran H.J., Silke E.J. // Combust. and Flame. 2009. V. 156. № 1. P. 181.
- 31. *Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J. //* Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. № 1. P. 193.
- 32. *Dagaut P., Karsenty F., Dayma G. et al.* // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 3. P. 835.
- 33. Slavinskaya N. A. // AIAA Paper 2008-992.

- 34. *Chang Y., Jia M., Liu Y., Li Y., Xie M.* // Combust. and Flame. 2013. V. 160. № 8. P. 1315.
- Zettervall N., Fureby C., Nilsson E.J.K. // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 11. P. 9801.
- Tay K.L., Yang W., Mohan B. et al. // Energy Convers. Manage. 2016. V. 108. P. 446.
- Yan Y., Liu Y., Di D., Dai C., Li J. // Energy Fuels. 2016.
   V. 30. № 12. P. 10847.
- Yao W., Yuan Y., Li X. et al. // J. Propul. Power. 2018. V. 34. № 3. P. 772.
- 39. Jia M., Xie M. // Fuel. 2006. V. 85. № 17-18. P. 2593.
- 40. Lee K., Kim Y., Min K. // Combust. Theory Model. 2011. V. 15. № 1. P. 107.
- 41. *Maroteaux F.* // Combust. and Flame. 2017. V. 186. P. 1.
- 42. *Li Y., Alfazazi A., Mohan B. et al.* // Fuel. 2019. V. 247. P. 164.
- Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 781.

- 44. *Dean A.J., Penyazkov O.G., Sevruk K.L., Varatharajan B.* // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. № 2. P. 2481.
- 45. Wang H., Oehlschlaeger M.A. // Fuel. 2012. V. 98. P. 249.
- 46. Zhukov V.P., Sechenov V.A., Starikovskiy A.Yu. // Ibid. 2014. V. 126. P. 169.
- 47. *Ciezki H., Adomeit G.* // Combust. and Flame. 1993. V. 93. № 4. P. 421.
- 48. Fieweger K., Blumenthal R., Adomeit G. // Ibid. 1997. V. 109. № 4. P. 599.
- 49. Gauthier B.M., Davidson D.F., Hanson R.K. // Ibid. 2004. V. 139. № 4. P. 300.
- 50. Darcy D., Mehl M., Simmie J.M. et al. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. № 1. P. 411.
- 51. *Туник Ю.В.* // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 2018. Т. 58. № 10. С. 1629.
- 52. Годунов С.К. // Мат. сб. 1959. Т. 47(89). № 3. С. 271.
- *Туник Ю.В.* // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2018. Т. 19. № 1. С. 1.

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.556.3 : 547.793.2 : 547.793.3

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОФУРОКСАНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

© 2021 г. И. Н. Зюзин<sup>1</sup>, В. М. Волохов<sup>1</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия \*E-mail: lempert@icp.ac.ru

С-тап. тетрет @ср.а.та Поступила в редакцию 03.06.2020; после доработки 24.07.2020; принята в печать 20.08.2020

Изучены энергетические возможности трех энергоемких компонентов, содержащих фуроксановые циклы и азогруппы. Проведена оценка этих соединений как основных наполнителей смесевых твердых ракетных топлив. Показано, что энергетическая эффективность рассмотренных соединений растет в ряду: 3,3'-ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-оксадиазол (I) < (*Z*)-трис([1,2,5]оксадиазол ло)[3,4-с:3',4'-е:3",4"-g][1,2]диазоцин 1,4,11-триоксид (III) < 4,4'-динитро-3,3'-азофуроксан (II).

*Ключевые слова:* азосоединения, фуроксаны, 1,2,5-оксадиазол-2-оксиды, 1,2,4-оксадиазолы, 3,3'ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-оксадиазол, смесевое твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X21090107

## введение

Поиск новых мощных энергоемких соединений всегда был и остается актуальным, так как при любом росте энергетических свойств имеющихся компонентов, все равно будет стоять задача по превышению уже достигнутного уровня. Кроме того, сам вопрос, есть ли предел концентрации потенциальной энергии, которую можно извлечь из реального химического вещества, остается одним из важнейших предметов фундаментальных исследований.

В последние два-три десятилетия резко увеличилось количество публикаций в области синтеза новых производных фуразанов и фуроксанов (1,2,5-оксадиазолов и 1,2,5-оксадиазол-2-оксидов). Но лишь в малой части этих работ решались задачи оптимального использования этих соединений в композициях смесевого твердого ракетного топлива (СТРТ) [1-7]. Во многих работах [8-22] новые производные фуразанов и фуроксанов предлагали в качестве взрывчатых веществ (ВВ), и именно детонационные характеристики исследуемого соединения как индивидуального объекта служили одним из основных критериев качества таких соединений. Энергетические и баллистические характеристики ракетных топлив, построенных на основе изучаемых соединений, как правило, подробно не изучались. В части работ вновь синтезированные энергоемкие соединения рассчитывали в качестве компонентов ракетных

топлив только как индивидуальное соединение, т.е. как монотопливо. Такой подход не продуктивен, так как энергетические и баллистические характеристики ракетных топлив зависят не только от элементного состава, энтальпии образования и плотности изучаемого соединения, но и от параметров других компонентов, входящих в композицию, от их природы и содержания [23]. Особенно это касается окислителей, занимающих значительную часть в композиции.

Производные фуроксанов, как правило, превосходят фуразаны по энергетическим показателям за счет очевидного преимущества в элементном составе – дополнительного атома кислорода на гетероцикл при практически той же величине энтальпии образования в расчете на 1 моль. С другой стороны, одним из эффективных приемов повышения энергетики при конструировании новых энергоемких соединений служит использование азо-группы (–N=N–) в качестве мостика между гетероциклами [9–16, 24–26].

Известны считанные единицы соединений, в молекулах которых фуроксаны сочетаются с азогруппой [9–13]. Один из таких азогетероциклов (соединение I, рис. 1) синтезирован совсем недавно [9]. В работе [9] для соединения I определена структура, экспериментально измерены его плотность, термическая стабильность и чувствительность к механическим воздействиям, а энтальпия образования и детонационные характеристики



**Рис. 1.** Структурная формула соединения C<sub>8</sub>N<sub>12</sub>O<sub>10</sub> – 3,3'-ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-окса-диазола (**I**) [9].

получены расчетными методами (табл. 1). Авторы работы [9] молекулу соединения I конструировали целенаправленно, взяв за основу молекулу соединения II [11] (рис. 2).

Соединение II имеет рекордную скорость детонации (10000 м/с) среди всех известных ВВ. Однако за рекорды приходится платить. Высокая чувствительность к механическим воздействиям (на уровне инициирующих ВВ [28]) и термическая стабильность на пределе допустимого (табл. 1) препятствуют практическому использованию этого уникального соединения. С целью улучшить эти показатели авторы работы [9] в молекуле соединения II азо-группу и реакционоспособные фуроксановые циклы разделили относительно инертными ядрами 1,2,4-оксадиазола. И действительно, в работе [9] отмечается, что чувствительность полученного ими соединения I к механическим воздействиям оказалась даже ниже, чем у октогена, (чувствительность к удару - 12 и 8 Дж соответственно), не говоря уже о соединении II (< 1 Дж). Термическая стабильность соединения I оказалась лучше по сравнению с соединением II (температура начала интенсивного разложения составляет 180 и 119°С соответственно [9]). При этом плотность соединения I по сравнению с соединением II снизилась не сильно (1.92 против 2.002 г/см<sup>3</sup>), а расчетная энтальпия  $\Delta H_f^\circ$  стала даже выше (2800 против 2322 кДж/кг). Однако надо

иметь в виду, что  $\Delta H_f^{\circ}$  соединения II в свое время была измерена экспериментально и довольно тщательно (2327 кДж/кг [27] и 2318 кДж/кг [28], в среднем – 2322 кДж/кг). Расчетные же методы авторов работы [9] вызывают некоторые сомнения (не указан метод расчета), особенно при оценке энтальпии сублимации. Поэтому ниже в обсуждении результатов  $\Delta H_f^{\circ}$  соединения I мы независимо оценили его  $\Delta H_f^{\circ}$  на основе  $\Delta H_f^{\circ}$  соединения II с использованием экспериментальных величин  $\Delta H_f^{\circ}$  кристаллических соединений **IV–VII**. Вычисленная нами энтальпия  $\Delta H_f^{\circ}$  соединения I оказалась существенно более низкой по сравнению с данными работы [9] (2136 против 2800 кДж/кг) и, по нашему мнению, гораздо более реалистичной. Столь большое различие между этими величинами должно кардинально повлиять на результаты баллистической эффективности СТРТ на основе соединения I, поэтому в термодинамических расчетах использовали оцененную нами величину  $\Delta H_f^\circ$  соединения I, а именно, 2136 кДж/кг.

В настоящей работе проведено сравнение энергетического потенциала соединения I не только с соединением II, но и с еще одним уникальным азофуроксаном III (рис. 2), молекула которого представляет собой замкнутую цепочку из трех ядер фуроксана и азогруппы. Соединение III описано тоже совсем недавно [10], его свойства представлены в табл. 1.

## МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Баллистическую эффективность исследуемых соединений оценивали расчетным путем на примере композиций СТРТ, содержащих эти вещества в качестве основного компонента, алюминий, как энергетический компонент, и одно из двух типовых связующих [1, 4, 29], а именно:

а) обычное углеводородное связующее (УС,  $C_{73.17}H_{120}$ ; стандартная энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ = -393 \text{ кДж/кг}; \rho = 0.91 \text{ г/см}^3 \text{ и}$ 



**Рис. 2.** Структурные формулы соединений II и III. II – 4,4'-динитро-3,3'-азофуроксан ( $C_4N_8O_8$ ) [11]; III – (Z)-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-е][1,2]диазоцин 1,4,11-триоксид ( $C_6N_8O_6$ ) [10].

#### ЗЮЗИН и др.

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений I-III

|             |                     |                          | ,                                  |       |      |                 |                           |                     |                |                                       |                     |
|-------------|---------------------|--------------------------|------------------------------------|-------|------|-----------------|---------------------------|---------------------|----------------|---------------------------------------|---------------------|
| ение Брутто |                     | $\Delta H_f^{\circ  a}$  |                                    |       |      |                 |                           |                     |                |                                       |                     |
| формула     | кДж/моль            | кДж/кг                   | ρ <sup>6</sup> , г/см <sup>3</sup> | N", % | α²   | <i>D</i> ∂, м/с | IS <sup>e</sup> , Дж      | FS <sup>ℋ</sup> , H | $T_m^{3}$ , °C | $T_{dec}{}^{u}, {}^{\circ}\mathrm{C}$ |                     |
| Ι           | $C_8 N_{12} O_{10}$ | 906 <sup><i>κ</i></sup>  | 2136 <sup><i>k</i></sup>           | 1.92  | 39.6 | 0.625           | 9020 <sup><i>n</i></sup>  | 12                  | 42             | 167                                   | 180                 |
| Π           | $C_4N_8O_8$         | 670.3 [27]<br>667.8 [28] | 2327<br>2318                       | 2.002 | 38.9 | 1               | 10000 <sup><i>m</i></sup> | <1                  | 48             | _                                     | 128 [11]<br>119 [9] |
| III         | $C_6N_8O_6$         | 894.9 [10]               | 3196                               | 1.895 | 40.0 | 0.5             | 9220                      | 5.0                 | 80             | 144.5                                 | 167                 |

<sup>а</sup> Стандартная энтальпия образования (расчетная).

<sup>б</sup>Плотность (экспериментальная).

<sup>в</sup> Процентное содержание азота в соединении.

<sup>2</sup> Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения  $C_x H_y N_z O_w \alpha = 2w/(4x + y)$ ).

<sup>*д*</sup> Скорость детонации (расчетная).

<sup>е</sup> Чувствительность к удару (экспериментальная).

<sup>ж</sup> Чувствительность к трению (экспериментальная).

<sup>3</sup> Температура плавления.

<sup>и</sup> Температура разложения.

<sup>к</sup> Расчет по изодесмическим реакциям (1) и (2), выполненный в настоящей работе.

<sup>*л*</sup> Скорость детонации вычислена нами на базе  $\Delta H_f^{\circ} = 2136 \text{ кДж/кг.}$ 

<sup>м</sup> Скорость детонации получена экстраполяцией экспериментальных данных при плотностях запрессовки: 1.77, 1.88 и 1.94 г/см<sup>3</sup> [11].

б) активное связующее (AC,  $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ ;  $\Delta H_f^\circ = -757 \text{ кДж/кг}; \rho = 1.49 \text{ г/см}^3.$ 

Расчет величин удельного импульса  $I_{sp}$  (при давлениях в камере сгорания  $P_c = 40$  атм и на срезе сопла  $P_a = 1$  атм) и температур горения  $T_c$  вели с помощью программы термохимических равновесий ТЕРРА [30]. Поскольку баллистическая эффективность зависит не только от  $I_{sp}$ , но и от плотности СТРТ, и при этом вклад плотности в эффективность разный для различных ступеней ракетной системы, то топливные композиции сравнивали по так называемой величине эффективного импульса  $I_{ef}(3)$  на третьей ступени ракетных систем:

 $I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7)$ , где  $\rho$  – плотность топлива в г/см<sup>3</sup> [31].

Для Al-содержащих композиций учитывали потери в величине  $I_{sp}$  из-за двухфазности продуктов сгорания (0.22% на каждый 1% алюминия [32]) и поэтому сравнивали не величины  $I_{sp}$  и  $I_{ef}(3)$ , а  $r^* = r^*(2)$ 

 $I_{sp}^{*}$  и  $I_{ef}^{*}(3)$ :

 $I_{sp}^* = I_{sp}(1 - 0.022a); I_{ef}^*$  (3) =  $I_{sp}^* + 25(\rho - 1.7),$  где a – содержание Al в %.

Для того, чтобы изготовить отвержденное изделие с приемлемыми физико-механическими показателями и одновременно с этим обеспечить нужные реологические свойства неотвержденной топливной массы, содержание связующего должно быть не ниже 18–19 об.%, поэтому в настоящей работе рассматривали только композиции с содержанием связующего не ниже 18 об.%.

Проводили сравнение только по баллистической эффективности на третьей ступени ( $I_{ef}(3)$  или  $I_{ef}^*(3)$ ), так как высокоимпульсные композиции наиболее ценны именно для верхних ступеней. Кроме того, когда речь идет о совсем новых веществах и тем более о веществах, обладающих повышенным уровнем чувствительности, то применять их на первых ступенях, где масса топлива существенно больше, чем на третьей, в настоящее время не оправдано. Другим показателем для сравнения была температура в камере сгорания ( $T_c$ ), так как если  $T_c$  превышает ~3800 K, то необходимо утолщение (т.е. утяжеление) теплозащитного покрытия, что снижает баллистическую эффективность.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет  $\Delta H_f^{\circ}$  соединения I проводили на основании допущения о нулевой энтальпии изодесмических реакций (1) и (2).





Использовали экспериментальные энтальпии

 $\Delta H_f^{\circ}$  соединений **II**, **IV**-**VII** (кДж/моль): **II** – 670.3 [27], **IV** – 207.1 [33] и 217.1 [34] (среднее – 212.1 кДж/моль), **V** – 96.7 [35] и 100.5 [36] (среднее – 98.6), **VI** – 544.8 [36], **VII** – 422.6 [37].

Расчет по реакции (1):  $\Delta H_f^{\circ}$  (**I**) =  $\Delta H_f^{\circ}$  (**II**) + +  $2(\Delta H_f^{\circ}$  (**IV**) -  $\Delta H_f^{\circ}$  (**V**)) = 897.5 кДж/моль = = 2116 кДж/кг.

Расчет по реакции (2):  $\Delta H_f^{\circ}(\mathbf{I}) = \Delta H_f^{\circ}(\mathbf{II}) + 2(\Delta H_f^{\circ}(\mathbf{VI}) - \Delta H_f^{\circ}(\mathbf{VII})) = 914.7 \ \kappa \exists \mathbf{x} / \mathsf{моль} = 2156 \ \kappa \exists \mathbf{x} / \mathsf{кr}$ . Вычисленные по реакциям (1) и (2)  $\Delta H_f^{\circ}(\mathbf{I})$  имеют довольно близкие значения; для термодинамических расчетов использовали среднее арифметическое этих двух величин:  $\Delta H_f^{\circ}(\mathbf{I}) = 906.1 \ \kappa \exists \mathbf{x} / \mathsf{моль} = 2136 \ \kappa \exists \mathbf{x} / \mathsf{кr}.$ 

Все три исследуемых компонента **I**–III очень близки по содержанию азота (от 38.9 до 40.0 мас.%), имеют высокие плотности (примерно от 1.9 до 2.0 г/см<sup>3</sup>) и энтальпии образования ( $\Delta H_f^\circ$  выше 2130 кДж/кг). Главное различие между соединениями **I**–III состоит в содержании кислорода, показателем которого служит коэффициент насыщенности кислородом  $\alpha$  ( $\alpha = 2O/(4C + H)$ , где O, C и H – число соответствующих атомов в молекуле). Значение  $\alpha$  варьируется от 0.5 у соединения III до 1.0 у соединения II, соединение I занимает промежуточное положение ( $\alpha = 0.625$ ). При этом, чем выше коэффициент  $\alpha$ , тем ниже  $\Delta H_f^{\circ}$ , что вполне естественно, так как коэффициент  $\alpha$ растет с увеличением доли нитрогрупп в молекуле, а введение нитрогрупп понижает  $\Delta H_f^{\circ}$ . Разные величины  $\alpha$  обусловливают и выбор связующего, способного обеспечить максимальную баллистическую эффективность. Для основных наполнителей с величиной  $\alpha$  ниже ~0.8 следует применять активное связующее, если же  $\alpha$  выше ~1.2, то оптимально углеводородное связующее, в промежуточном случае оптимальна определенная смесь обоих связующих [5].

Так как по показателю  $\alpha$  соединение I уступает даже октогену (0.625 и 0.667 соответственно), то его следует использовать в составах СТРТ со связующим, имеющим высокую величину  $\alpha$ , т.е. с АС. Полученные данные приведены в табл. 2.

В бинарном составе на основе соединения I и при минимально допустимом содержании AC (18 об.%) достигаются величины  $I_{sp}$  и  $I_{ef}(3)$ , равные 254.6 и 258.2 с соответственно, величина  $T_c$  (3707 K) ниже дозволенной (3800 K). Повышение массовой (и объемной) доли AC приводит к постепенному снижению  $T_c$ ,  $I_{sp}$  и  $I_{ef}(3)$ . Отметим, что полученные показатели по величине  $I_{ef}(3)$  далеко не рекордные, многие нитропроизводные азо- и азоксифуразанов [6] в бинарных композициях со свя-

|           |        | Активное связующее |      | $2 \pi/m^3$ | ТК                              | Lс                         | $L_{2}(3)$ c   | 1* 0        | $I^{*}(2)$      |  |
|-----------|--------|--------------------|------|-------------|---------------------------------|----------------------------|----------------|-------------|-----------------|--|
| ле строки | AI, 70 | мас.%              | об.% | р, г/см     | <i>I<sub>c</sub></i> , <b>K</b> | 1 <sub><i>sp</i></sub> , c | $I_{ef}(3), C$ | $I_{sp}, c$ | $I_{ef}$ (3), C |  |
| 1         | 0      | 14.6               | 18.1 | 1.842       | 3707                            | 254.6                      | 258.2          | 254.6       | 258.2           |  |
| 2         | 0      | 15                 | 18.5 | 1.840       | 3702                            | 254.6                      | 258.1          | 254.6       | 258.1           |  |
| 3         | 0      | 16                 | 19.7 | 1.835       | 3690                            | 254.6                      | 257.7          | 254.6       | 257.7           |  |
| 4         | 0      | 18                 | 22.0 | 1.825       | 3665                            | 253.9                      | 257.1          | 253.9       | 257.1           |  |
| 5         | 0      | 20                 | 24.4 | 1.815       | 3640                            | 253.5                      | 256.4          | 253.5       | 256.4           |  |
| 6         | 2      | 14.4               | 17.9 | 1.854       | 3777                            | 256.2                      | 260.0          | 255.0       | 258.9           |  |
| 7         | 2.5    | 14.4               | 17.9 | 1.856       | 3800                            | 256.5                      | 260.4          | 255.1       | 259.0           |  |
| 8         | 3      | 14.4               | 18.0 | 1.859       | 3816                            | 256.8                      | 260.8          | 255.1       | 259.1           |  |
| 9         | 4      | 16                 | 19.9 | 1.856       | 3830                            | 257.2                      | 261.1          | 254.9       | 258.8           |  |
| 10        | 4      | 17                 | 21.1 | 1.851       | 3816                            | 257.0                      | 260.8          | 254.7       | 258.5           |  |
| 11        | 4      | 18                 | 22.3 | 1.845       | 3803                            | 256.8                      | 260.5          | 254.6       | 258.2           |  |

*Таблица 2.* Энергетические характеристики композиций СТРТ на основе соединения I с активным связующим (AC) при объемном содержании связующего не ниже 18%

|          |   | <u> </u>            | , .                        |                    | -    |       |        |  |
|----------|---|---------------------|----------------------------|--------------------|------|-------|--------|--|
| № строки |   | Связующее           |                            | $0 \pi/\alpha x^3$ | ТК   | Iс    | L(3) c |  |
| лестроки | VC, Mac.%         AC, Mac.%         of.%         p, 1/cm         r <sub>c</sub> , 1 | 1 <sub>c</sub> , 11 | 1 <sub><i>sp</i></sub> , 0 | $I_{ef}(S), C$     |      |       |        |  |
| 1        | 9.1   | 0                   | 18.0                       | 1.803              | 3747 | 265.9 | 268.5  |  |
| 2        | 9.3   | 0                   | 18.4                       | 1.800              | 3737 | 265.6 | 268.1  |  |
| 3        | 9.5   | 0                   | 18.7                       | 1.796              | 3727 | 265.3 | 267.7  |  |
| 4        | 10  | 0                   | 19.6                       | 1.786              | 3700 | 264.5 | 266.6  |  |
| 5        | 10.5  | 0                   | 20.5                       | 1.777              | 3630 | 262.5 | 264.4  |  |
| 6        | 7.8   | 2                   | 18.0                       | 1.818              | 3774 | 266.7 | 269.6  |  |
| 7        | 6.5   | 4                   | 18.0                       | 1.832              | 3792 | 267.0 | 270.3  |  |
| 8        | 5.2   | 6                   | 18.0                       | 1.847              | 3800 | 266.7 | 270.3  |  |
| 9        | 3.9   | 8                   | 18.0                       | 1.862              | 3800 | 265.8 | 269.8  |  |
| 10       | 2.7   | 10                  | 18.1                       | 1.875              | 3790 | 264.4 | 268.8  |  |
| 11       | 1.4   | 12                  | 18.1                       | 1.891              | 3780 | 262.6 | 267.4  |  |
| 12       | 0   | 14.1                | 18.1                       | 1.908              | 3764 | 260.3 | 265.5  |  |
| 13       | 0   | 14.5                | 18.5                       | 1.905              | 3760 | 260.4 | 265.5  |  |
| 14       | 0   | 15                  | 19.2                       | 1.902              | 3758 | 260.4 | 265.5  |  |
| 15       | 0   | 15.5                | 19.8                       | 1.899              | 3755 | 260.5 | 265.5  |  |
| 16       | 0   | 16                  | 20.4                       | 1.896              | 3752 | 260.6 | 265.5  |  |

Таблица 3. Энергетические характеристики композиций СТРТ на основе соединения II со связующим (УС, АС или их смесь) при объемном содержании связующего не ниже 18%

зующим позволяют достигнуть величин  $I_{ef}$  (3) до 265 с. Введением алюминия поднять энергетические параметры системы "I + AC" почти не удается; оптимальный по величине импульса  $I_{ef}^*$  (3) состав с добавкой 2.5% алюминия в рецептуру "I + AC" позволяет ненамного (на 0.8 с) поднять  $I_{ef}^*$  (3), но  $T_c$ при этом уже достигает предельной величины 3800 К.

Таким образом, при условии "объемное содержание связующего не ниже 18%, а  $T_c < 3800$  K", наибольшие величины  $I_{sp}^*$  и  $I_{ef}^*$  (3) показывает бинарная рецептура соединения I с 14.4 мас.% АС и 2.5% Аl с величинами  $I_{sp} = 256.5$  с;  $I_{ef}(3) = 260.4$  с;  $I_{sp}^* = 255.1$  с;  $I_{ef}^*$  (3) = 259.0 с;  $T_c = 3800$  К (табл. 2, строка № 7, жирный шрифт).

Компонент II, описанный в 1998 году [11], является отчасти аналогом компонента I. Высокий показатель  $\alpha$  соединения II требует иной компоновки рецептур СТРТ на его основе, а именно, нужно применять углеводородное связующее (УС) или его смесь с AC [5]. В табл. 3 представлены результаты расчетов.

Из табл. 3 видно, что если в рецептуре использовать только АС (строки №№ 12–16), рост его объем-

ного содержания от 18 до 20.4 об.% почти не отражается на величинах  $I_{sp}$ ,  $I_{ef}(3)$  и  $T_c$ :  $I_{sp} = 260.4 - 260.6$  с,  $I_{ef}(3) = 265.5$  с при  $T_c = -3760$  K, что является очень хорошим результатом по сравнению как с топливами, не содержащими алюминий, так и с содержащими гидрид алюминия и окислитель АДНА (например, композиция 25% АС + 25% гидрид алюминия + 50% АДНА с  $I_{sp}$  = 276 с;  $I_{ef}(3)$  = = 274.5 с;  $I_{ef}^{*}(3) = 260.8$  с [38]. Но если компоновать рецептуру на основе УС с теми же ограничениями (объемная доля связующего не ниже 18%, а  $T_c < 3800$  K), то, как и ожидалось, состав с 9.1% УС, т.е. с объемной долей связующего 18 об.%, (табл. 3, строка № 1) имеет  $I_{sp} = 265.9$  с,  $I_{ef}(3) =$ = 268.5 с при  $T_c$  = 3747 K, т.е. состав с УС, судя по величине  $I_{et}(3)$ , оказывается несколько лучше, чем с активным связующим. Применение смесевого связующего УС + АС позволяет еще повысить  $I_{ef}(3)$ . Найдено оптимальное массовое соотношение УС : АС = ~1 : 1 (табл. 3, № 7, 8), при котором наблюдается максимум по величинам I<sub>sp</sub> (266.7-267.0 с) и I<sub>et</sub>(3) (270.3 с) (рис. 3) при T<sub>c</sub> = 3800 К.

Показано, что введение алюминия в составы с соединением II при учете потерь удельного импульса на двухфазность продуктов сгорания практиче-

| № строки | Связу     | ющее           | 2 - /3 | ТК                       | Lc                  | I(3)           |  |
|----------|-----------|----------------|--------|--------------------------|---------------------|----------------|--|
|          | АС, мас.% | АС, мас.% об.% |        | <i>I<sub>c</sub></i> , K | I <sub>sp</sub> , C | $I_{ef}(3), C$ |  |
| 1        | 14.7      | 18.0           | 1.822  | 3894                     | 262.1               | 265.1          |  |
| 2        | 16        | 19.5           | 1.816  | 3870                     | 261.7               | 264.6          |  |
| 3        | 19        | 23.0           | 1.802  | 3800                     | 260.6               | 263.1          |  |
| 4        | 20        | 24.1           | 1.797  | 3778                     | 260.2               | 262.7          |  |
| 5        | 22        | 26.4           | 1.788  | 3740                     | 259.5               | 261.7          |  |
| 6        | 24        | 28.7           | 1.779  | 3700                     | 258.9               | 260.8          |  |
| 7        | 25        | 29.8           | 1.774  | 3684                     | 258.5               | 260.4          |  |

Таблица 4. Энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединения III с активным связующим (AC) при объемном содержании связующего не ниже 18%

ски не повышает  $I_{sp}^*$  и  $I_{ef}^*(3)$  в отличие от того, как это наблюдалось в составах с соединением **I**. Причиной тому, по всей видимости, повышенная величина  $\Delta H_f^\circ$  соединения **II** относительно соединения **I**.

Соединение III, имеющее низкую величину коэффициента  $\alpha$  (0.5), должно компоноваться только с активным связующим. Несмотря на то, что у соединения III  $\Delta H_f^\circ$  существенно выше, чем у соединения II, но из-за пониженной величины  $\alpha$  соединение III оказывается несколько менее эффективным компонентом СТРТ. При поставленном условии " $T_c < 3800$  К и объемная доля связующего не ниже 18%" максимальная величина  $I_{ef}(3) = 263.1$  с достигается только при повышении



**Рис. 3.** Зависимость величины  $I_{ef}(3)$  состава "AC + + УС + II" от доли УС в суммарном связующем "УС + AC" при объемном содержании связующего 18%.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

объемной доли связующего до 23% (19 вес.%) (табл. 4, строка № 3). Долю связующего пришлось повышать до 19 вес.% (23 об.%), чтобы снизить  $T_c$  – при объемной доле связующего 18%  $T_c$  была около 3900 K, но и  $I_{ef}(3)$  была 265.1 с.

Введение алюминия в составы с компонентом III, как и в составах с компонентом II, не повышает  $I_{sp}^*$  и  $I_{ef}^*(3)$ , что вполне естественно с учетом очень высокой  $\Delta H_f^\circ$  компонента III (на 874 кДж/кг выше, чем у II). Кроме того, при введении алюминия растет  $T_c$ . По сравнению с соединением I соединение III показывает существенно более высокие энергетические показатели.

В табл. 5 сведены составы с изучаемыми наполнителями, показывающие максимальные величины  $I_{sp}^*$  и  $I_{ef}^*(3)$  (напомним, что в составах без металла  $I_{sp}^*$  и  $I_{ef}^*(3)$  равны  $I_{sp}$  и  $I_{ef}(3)$  соответственно), достигаемые для каждого наполнителя при условиях  $T_c < 3800$  К и объемной доле связующего не ниже 18%.

Из табл. 5 видно, что по величине  $I_{ef}^*(3)$  соединение II опережает все остальные наполнители. Соединение III проигрывает компоненту II примерно 7 с; соединение I – примерно 11 с. В табл. 5 специально внесены данные (строка I-а) по достигаемому уровню энергетических свойств соединением I, если бы его  $\Delta H_f^\circ$  была равна 2800 кДж/кг, как это было определено в работе [9]. Завышенная на 480 кДж/кг энтальпия  $\Delta H_f^\circ$  соединения I по сравнению с нашей оценкой дала бы прирост величин удельного и эффективного импульсов на 7–8 с. Но даже с явно завышенной  $\Delta H_f^\circ$  компонент I-а проигрывает компоненту II более 4 с. Подчеркнем, что мы полностью уверены в неверном (завышенном) значении  $\Delta H_f^\circ$ , определенном в работе [9]. Столь существенное расхождение –



**Рис. 4.** Достигаемые величины  $I_{ef}(3)$  бинарных композиций "энергоемкий наполнитель + связующее" от природы энергоемкого наполнителя при условии, что доля связующего не ниже 18 об.%,  $T_c$  не выше 3800 К.

веский аргумент в пользу критического анализа расчетных значений  $\Delta H_f^{\circ}$  для потенциальных компонентов СТРТ, а для наиболее перспективных из них весьма актуальным остается экспериментальное измерение  $\Delta H_f^{\circ}$  [2, 39].

Для наглядности в табл. 6 и на рис. 4 приведены примерные величины достигаемых значений  $I_{ef}$  (3) композиций с тем же условием: "объемная доля связующего не ниже 18% и  $T_c < 3800$  К", содержащих в качестве основного окислителя наиболее распространенные компоненты (окислители) СТРТ и несколько реальных уже синтезированных окислителей, обеспечивающих максимальные значения  $I_{ef}$  (3) топлив без металла, и сравнить с ними три компонента, рассмотренные в данной работе.

Видно, что соединение I по величине  $I_{ef}$  (3) опережает только ПХА, АДНА и октоген. Соеди-

нение II опережает все компоненты из табл. 6 кроме ФТДО и ТТТО. Соединение III опережает соединение I, ПХА, АДНА и октоген и практически эквивалентен CL-20.

#### выводы

1. Высказано предположение, что энтальпия образования недавно синтезированного соединения 3,3'-ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4оксадиазола (I) должна быть существенно ниже, чем указано в первоисточнике (2800 кДж/кг). Оценка его энтальпии образования, выполненная в данной работе методом изодесмических схем, подтвердила это предположение и показала существенно более низкую величину энтальпии образования соединения I (2136 кДж/кг).

2. 4,4'-Динитро-3,3'-азофуроксан (II) показывает максимальную баллистическую эффективность при использовании смесевого связующего (активное с углеводородным в определенном отношении) и позволяет достигнуть величин удельного импульса на уровне 267 с, что немного уступает составам на основе наиболее мощных окислителей – фуразано[3,4-е][1,2,3,4]тетразин 4,6-диоксида (ФТДО) и [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин 1,3,6,8тетраоксида (ТТТО).

3. (Z)-Трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-е:3", 4"-g][1,2]диазоцин 1,4,11-триоксид (III) показывает максимальную баллистическую эффективность при использовании активного связующего и позволяет достигнуть величин удельного импульса на уровне 260 с, что соответствует составам на основе CL-20.

4. 3,3'-Ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4оксадиазол (I) показывает максимальную баллистическую эффективность при использовании активного связующего и позволяет достигнуть величин удельного импульса около 255 с, что уступает уровню энергетики, которую может обеспе-

| Осно       | вной компонен                   | HT   | Связующее    |              |      |       |                          |                      |                 |                    |
|------------|---------------------------------|------|--------------|--------------|------|-------|--------------------------|----------------------|-----------------|--------------------|
| Соединение | $\Delta H^{\circ}_{f}$ , кДж/кг | %    | УС,<br>мас.% | АС,<br>мас.% | об.% | Al, % | <i>Т<sub>с</sub></i> , К | ρ, г/см <sup>3</sup> | $I_{sp}^{*}, c$ | $I_{ef}^{*}(3), c$ |
| Ι          | 2136                            | 83.1 | 0            | 14.4         | 18.0 | 2.5   | 3797                     | 1.857                | 255.1           | 259.1              |
| I-a        | 2800                            | 80   | 0            | 20           | 24.4 | 0     | 3800                     | 1.815                | 263.0           | 265.9              |
| II         | 2322                            | 89.5 | 6.5          | 4            | 18.1 | 0     | 3792                     | 1.832                | 267.0           | 270.3              |
| III        | 3196                            | 81   | 0            | 19           | 23.0 | 0     | 3800                     | 1.802                | 260.6           | 263.1              |

*Таблица 5.* Составы с максимальной величиной эффективного импульса  $I_{ef}^{*}$  (3) при условии, что объемная доля связующего не ниже 18% и  $T_{c} < 3800$  К

*Примечание*: **I-а** – вещество **I**, но с величиной  $\Delta H_{f}^{\circ}$ , равной 2800 кДж/кг по оценке из работы [9].

| Компонент | Формула  | Связующее        | <i>I<sub>sp</sub></i> , c      | $I_{ef}(3), c$                 | Особенности   |
|-----------|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| ПХА       | NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>   | УС               | 240.4                          | 241.6                          | Малочувствителен  |
| АДНА      | NH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | УС               | 250.9                          | 251.3                          | Низкая температура<br>плавления                               |
| Октоген   | $ \begin{array}{c}  O_2 N \\  N \\  \langle \rangle \\  O_2 N \\  N \\$  | AC               | 251                            | 254.2                          | Среднечувствительный  |
| CL-20     | $O_2N-N$ $N-NO_2$<br>$O_2N-N$ $N-NO_2$<br>$O_2N^{-N}$ $N_{NO_2}$   | AC               | 257                            | 263                            | Очень чувствительный  |
| ш         | $O_{N} = N = N = N$  | УС               | 260.6                          | 263.1                          | Между очень<br>и среднечувствительным                         |
| I         | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$   | AC               | 254.6                          | 258.2                          | Малочувствителен [9]  |
| п         | $ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}\\ \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \end{array}$ $\begin{array}{c} \end{array}$ $\begin{array}{c} \end{array}$ $\begin{array}{c} \end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\begin{array}{c} \end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\begin{array}{c} \end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ $\end{array}$ | Смесь АС с<br>УС | 267.0                          | 270.3                          | Чрезвычайно<br>чувствителен                                   |
| ФТДО      |  | AC               | 271.5                          | 272.0                          | Чрезвычайно<br>чувствителен                                   |
| ТТТО      | $\begin{array}{c} 0 & 0 \\ \uparrow & \uparrow \\ N \stackrel{N}{=} N & N \stackrel{N \stackrel{N}{\geq} N \\ \downarrow & \downarrow \\ 0 \stackrel{N \stackrel{N}{\geq} N & N \stackrel{N \stackrel{N}{=} N \\ 0 & 0 \end{array} $   | УС или АС        | 272.0<br>(AC)<br>275.0<br>(YC) | 274.0<br>(AC)<br>276.0<br>(YC) | Весьма чувствителен<br>и не устойчив к воздей-<br>ствию влаги |

*Таблица 6.* Максимально достигаемые величины  $I_{ef}$  (3) бинарных комплексов "компонент + связующее" при условии, что объемная доля связующего не ниже 18%, а  $T_c < 3800$  К

*Примечание*: ФТДО – фуразано[3,4-е][1,2,3,4]тетразин 4,6-диоксид. ТТТО – [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин 1,3,6,8-тетраоксид. чить CL-20, но выше того уровня, который обеспечивает октоген.

Работа выполнена по теме государственного задания (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061
- 2. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29; https://doi.org/10.15372/FGV20190203
- Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б и др. // Там же. № 3. С. 92; https://doi.org/10.15372/FGV20190310
- Дорофеенко Е.М., Шереметев А.Б., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 33; https://doi.org/10.1134/S0207401X19080041
- Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 6. С. 78; https://doi.org/10.15372/FGV20180609
- 6. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1070.
- 7. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
- 8. Феритат Л.Л., Махова Н.Н. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 10. С. 1097.
- Xiong H., Cheng G., Zhang Z., Yang H. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 20. P. 7784; https://doi.org/10.1039/C9NJ00955H
- 10. *Chunlin He, Haixiang Gao, Imler G.H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 20. P. 9391; https://doi.org/10.1039/C8TA02274G
- 11. Овчинников И.И., Махова Н.Н., Хмельницкий Л.И. и др. // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 4. С. 499.
- Xiong H., Yang H., Lei C. et al. // Dalton Trans. 2019.
   V. 48. № 39. P. 14705; https://doi.org/10.1039/C9DT02684C
- Larin A.A., Muravyev N.V., Pivkina A.N. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 16. P. 4225; https://doi.org/10.1002/chem.201806378
- 14. Tang Y., Gao H., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 94. P. 91477; https://doi.org/10.1039/C6RA22007J
- 15. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2063.
- Tang Y., He C., Mitchell L.A., Parrish D.A., Shreeve J.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 18. P. 5565; https://doi.org/10.1002/anie.201601432
- Пагория Ф.Ф., Мао-Си Джан, Закерман Н.Б., ДеХоуп А.Д., Парриш Д.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6-7. С. 760.
- Wang B., Xiong H., Cheng G., Yang H. // Chem. Plus Chem. 2018. V. 83. № 5. P. 439; https://doi.org/10.1002/cplu.201800107

- Zhai L., Bi F., Luo Y. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 4321; https://doi.org/10.1038/s41598-019-39723-z
- 20. *Fershtat L.L., Ovchinnikov I.V., Epishina M.A. et al.* // Chem. Plus Chem. 2017. V. 82. № 11. P. 1315; https://doi.org/10.1002/cplu.201700340
- Fischer D., Klapötke T.M., Stierstorfer J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. № 34. P. 5808; https://doi.org/10.1002/ejic.201402960
- Zyuzin I.N., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. // J. Heterocycl. Chem. 2012. V. 49. № 3. P. 561; https://doi.org/10.1002/jhet.811
- Lempert D.B. // Chin. J. Explos. Propel. 2015. V. 38. № 4. P. 1; https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.00
- 24. *Zhao B., Li X., Wang P., Ding Y., Zhou Z.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 17. P. 14087; https://doi.org/10.1039/C8NJ01180J
- 25. Fischer D., Klapötke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 15. P. 4602; https://doi.org/10.1002/chem.201203493
- Годовикова Т.И., Возчикова С.А., Игнатьева Е.Л., Хмельницкий Л.И., Корсунский Б.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2003. Т. 39. № 4. С. 548.
- Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Матюшин Ю.Н. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 1. С. 123.
- 28. *Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Денисаев А.А.* // Там же. № 5. С. 110.
- 29. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; https://doi.org/10.31857/s0207401X20090149
- Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
- Павловец Г., Цуцуран В. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
- 32. Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
- Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermodynamic Data of Organic Compounds. Second ed. London, New York: Chapman and Hall, 1986; https://doi.org/10.1007/978-94-009-4099-4
- 34. *Stull D.R., Westrum E.F., Sinke G.C.* The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1969.
- 35. Montgomery R.L., Rossini F.D., Mansson M. // J. Chem. Eng. Data. 1978. V. 23. № 2. P. 125; https://doi.org/10.1021/je60077a021
- 36. *Cox J.D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. London: Academic Press, 1970.
- 37. Bathelt H., Volk F., Weidel M. ICT-Database of Thermochemical Values. Version 7.0, Fraunhofer Institut fur Chem. Technologie (ICT). Pfinztal (Germany), 2004.
- Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Согласнова С.И. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 86.
- Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Мирошниченко Е.А. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 47; https://doi.org/10.31857/S0207401X20010045

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 662.7; 662.61; 536.14

# ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ГАЗИФИКАЦИИ ПЛОТНОГО СЛОЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

© 2021 г. В. М. Кислов<sup>1\*</sup>, М. В. Цветков<sup>1</sup>, А. Ю. Зайченко<sup>1</sup>, Д. Н. Подлесный<sup>1</sup>, Е. А. Салганский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия \*E-mail: vmkislov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021; после доработки 18.03.2021; принята в печать 22.03.2021

Выполнена оценка энергоэффективности газификации различных твердых топлив в режиме фильтрационного горения. Рассмотрены режимы газификации углеродных и органических топлив с влажностью до 70% и зольностью до 90%. Эффективность воздушной газификации углеродных топлив с малой влажностью не превышает 70%, а органических топлив – 85%. Эффективность воздушной газификации высоковлажных топлив может достигать 85–90%. Добавление пара в состав газообразного окислителя приводит к увеличению эффективности процесса. Эффективность паровоздушной газификации маловлажных низкозольных углеродных топлив достигает 85%. В случае органических топлив максимальная эффективность паровоздушной газификации наблюдается для топлив с зольностью 20–40%. Для высокореакционных топлив максимальная эффективность наблюдается для беззольных топлив. Если реакционная способность топлива низкая, максимальная эффективность газификации будет у высокозольных топлив.

*Ключевые слова:* фильтрационное горение, газификация, твердое топливо, высокозольное топливо, высоковлажное топливо, эффективность.

DOI: 10.31857/S0207401X21090053

## введение

Фильтрационное горение — один из перспективных методов переработки твердых топлив. Исследования фильтрационного горения различных видов углей, торфа, древесины и некоторых видов твердых горючих отходов показали, что данный режим имеет больший диапазон приемлемых для переработки зольности и влажности топлив, чем другие известные методы [1-3]. Это достигается в результате теплообмена между потоками твердых и газообразных веществ, движущихся навстречу друг другу относительно фронта химической реакции [4, 5].

В зависимости от теплофизических характеристик потоков твердой и газовой фаз могут реализоваться различные тепловые режимы горения [6, 7]. Наиболее эффективный теплообмен происходит при равенстве теплоемкостей потоков фаз, поэтому наличие в топливе заметного количества минеральных компонентов не всегда является его недостатком [8, 9]. При фильтрационном горении за счет противотока реагентов окислитель, поступающий через один из торцов реактора, нагревается при фильтрации через слой горячего зольного остатка, выходящего из зоны горения, а горячие газообразные продукты горения отдают свое тепло исходному топливу, поступающему через противоположный торец реактора [10, 11]. Таким образом, бо́льшая часть тепла, выделяющегося в химических реакциях, не выносится из реактора, а концентрируется в зоне горения. За счет интенсивной рекуперации тепла от продуктов горения к исходным реагентам температура горения может быть существенно выше расчетной адиабатической [12, 13].

Экспериментально установлено, что эффективность переработки ряда трудногорючих материалов с малой зольностью, например углеводородных вязких жидкостей, может быть существенно увеличена путем смешения исходного топлива с твердым негорючим материалом [14, 15]. Полученные в этом случае энергетические параметры газификации имеют более высокие значения, чем при сжигании топлива с добавкой древесины или торфа [16, 17]. Вместе с тем определенные в результате экспериментов состав продуктов, температура и скорость горения не дают исчерпывающую информацию о характере процесса [18, 19]. Для корректного сопоставления фильтрационного горения с другими методами необходимо также учитывать энергоэффективность процесса [20, 21]. Параметром для такой оценки является коэффициент полезного действия (КПД) процесса [22]. Однако сопоставление значений КПД, приведенных в различных работах, затруднено тем, что при его расчете границы рассматриваемой энергосистемы задаются в значительной степени произвольно [23, 24], и авторы сами решают, какие потоки энергии на входе и выходе из системы следует учитывать.

Так, например, при оценке КПД газификатора важно решить, следует ли считать полезным физическое тепло продуктов газификации, поступающих в горелку? В качестве примера приведем расчет КПД газификации по обратному тепловому балансу процесса, когда из исходного КПД, равного 100%, вычитаются (выраженные в процентах) значения потерь тепла от различных источников [25]:

КПД = 
$$100 - q_1 - q_2 - q_3 - q_4 - q_5$$
.

Как правило, величины химической и механической неполноты сгорания, а также физического тепла, выносимого из реактора золой, в сумме равны примерно 5% [26]. Потери тепла через стенку реактора у крупногабаритных реакторов составляют примерно 3-5% [27]. Потери тепла с выходящими газами для типичного режима газификации твердых топлив составляют примерно 10-15%, однако если горячий газ из реактора поступает непосредственно в горелку, то в этом случае содержащуюся в них энергию можно не считать потерянной [28, 29]. В зависимости от принятого варианта расчета значение КПД будет составлять либо 75-80%, либо примерно 90% [30]. Выводы, сделанные на основании таких расчетов, также будут разными: в первом случае оценка энергоэффективности применяемой технологии всего лишь удовлетворительная, во втором – данная технология оценена как высокоэффективная.

Расчет по обратному тепловому балансу процесса обычно используют для определения КПД котлов, но такой метод расчета неудобен, поскольку для различных режимов очень сложно точно определить все значения теплопотерь [31]. В промышленной энергетике принято рассчитывать КПД газификации, КПД газификатора и КПД энергетического комплекса [32, 33].

1. Коэффициентом полезного действия газификации называется отношение потенциального тепла газа к потенциальному теплу топлива, израсходованного на производство газа. Он не учитывает теплоту сгорания смол и физическое тепло поступающих реагентов.

 Коэффициентом полезного действия газификатора, или термическим КПД газификатора, называется отношение потенциального тепла газа к сумме потенциального тепла топлива, израсходованного на производство газа, и теплосодержания окислителя. Данный параметр не учитывает теплоту сгорания смол. Ранее, когда в промышленности преимущественно газифицировали кокс и каменные угли, этой величиной можно было пренебречь; теперь, когда материалом для газификации в основном являются бурые угли, торф и древесина, теплоту сгорания смол не учитывать нельзя.

3. Коэффициент полезного действия энергетического комплекса определяется как отношение теплоты сгорания образующихся продуктов газификации (газа и смолы) к суммарным затратам энергии на газификацию, включающим теплоту сгорания топлива, теплосодержание дутья и расход энергии на вспомогательные устройства энергетического комплекса.

В настоящее время во многих работах энергоэффективность газификации определяют с помощью энергетического КПД, равного отношению энергии, получаемой при сгорании продуктов газификации, к суммарной энергии, введенной в систему [34]. При газификации в реактор поступают топливо и воздух при комнатной температуре и водяной пар при температуре 100°С. Продуктами газификации являются горючие газообразные продукты (далее – горючие газы), пары воды, а при газификации пиролизующихся топлив - также смолы их термического разложения. Далее возможны два варианта использования образующихся горючих газов: 1) их можно подавать без предварительной подготовки в стандартное энергоустройство (например, в паровой котел или турбину) для получения тепловой или электрической энергии; 2) выделение из них жидких углеводородов (пиролизных смол) и раздельная подача газообразных и жидких горючих продуктов на оптимизированные энергоустановки. Первый вариант наиболее прост и уже реализован на многих предприятиях. Второй вариант более сложный, и для его промышленного внедрения необходимо решить ряд научных и технических проблем.

Главным критерием учета того или иного входящего потока в расчете КПД был его вклад в общий энергетический баланс. В этом случае КПД газификации определяется как отношение количества тепла, выделяющегося при сгорании газообразных и жидких продуктов газификации ( $Q_g$ ), к сумме теплоты сгорания газифицируемого топлива ( $Q_f$ ) и физического тепла входящих в газификатор реагентов ( $Q_h$ ):

$$E = Q_g / (Q_f + Q_h).$$

Поскольку температура продуктов газификации на выходе из реактора, как правило, выше 100°С, то для расчета КПД газификации можно использовать значения низшей теплоты сгорания [35]. Считалось, что влага, находящаяся в продуктах газификации, содержится в смолах.

Преимущество такого способа расчета, на наш взгляд, заключается, во-первых, в более четкой



Рис. 1. Линии равных значений КПД паровоздушной газификации углерода в зависимости от содержания (*a*) горючего и мольного отношения пара к кислороду ( $[H_2O]/[O_2]$ ): 1 - 40%, 2 - 50%, 3 - 60%, 4 - 70%, 5 - 80%, 6 - 88%.

формулировке определения КПД газификации, а во-вторых, в том, что его расчет осуществляется на основе параметров, значения которых могут быть точно измерены в процессе работы газификатора. Это позволяет избежать необоснованного завышения значений КПД и более точно оценить полученный результат.

Цель настоящей работы — определение оптимальных режимов газификации различных твердых топлив в режиме фильтрационного горения. Основными управляющими параметрами были влажность и зольность топлива, а также реакционная способность коксового остатка.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе при расчете КПД использовали результаты теоретических и экспериментальных работ по фильтрационному горению реакторного графита марки ГР-280, древесного угля марки А (ГОСТ 7657-84), березового активированного угля (БАУ-А, ГОСТ 6217-74) и березовой древесины. Описание экспериментальной установки, методики проведения экспериментов и результатов приведены в работах [36–38]. В работе [36] приведены результаты газификации воздушно-сухого древесного угля. газификация влажного древесного угля и гидролизного лигнина описана в работе [37], а древесины — в работе [38]. Описание теоретических моделей, исходных данных расчетов и результатов приведено в работах [39-42]. Модели воздушной и паровоздушной газификации углерода в стационарной постановке приведены в работах [39, 40], стационарная модель газификации



Рис. 2. Экспериментальная зависимость КПД (E) паровоздушной газификации ([ $H_2O$ ]/[ $O_2$ ] = 6.2) графита (кривая I) и древесного угля (кривая 2) при постоянном составе окислителя от содержания (a) горючего; 3 – доля (f) сгоревшего графита, %.

органического топлива описана в работе [41]. Модель паровоздушной газификации углерода с учетом кинетики химических реакций в нестационарной постановке приведена в работе [42].

Результаты расчета паровоздушной газификации углерода представлены на рис. 1 в виде линий равных значений КПД паровоздушной газификации в следующих координатах: содержание углерода в смеси с инертным материалом – объемная концентрация пара в газообразном окислителе, выраженная в виде отношения мольных долей содержащихся в паровоздушной смеси паров воды и кислорода ( $[H_2O]/[O_2]$ ). С увеличением содержания углерода при фиксированном значении концентрации пара КПД газификации сначала резко возрастает, достигая максимального значения, после чего монотонно снижается. Максимальное значение КПД, равное 88%, достигается при содержании углерода 30% и концентрации пара в окислителе  $[H_2O]/[O_2] = 1$ . Равенство теплоемкостей потоков твердой и газовой фаз является критерием энергоэффективности горения твердых топлив в фильтрационном режиме с противотоком [43].

Экспериментальные исследования проводили с различными видами углеродных материалов. На рис. 2 приведены результаты экспериментов по газификации графита и древесного угля. Содержание пара в окислителе было постоянным ( $[H_2O]/[O_2] = 6.2$ ), средний размер частиц графита составлял 0.8 мм, древесного угля – 5 мм.

Графит является наиболее химически чистой формой углерода, однако низкая реакционная



Рис. 3. Линии равных значений КПД паровоздушной газификации воздушно-сухого угля марки БАУ-А в зависимости от содержания угля в смеси (*a*) с инертным материалом и мольного отношения пара к кислороду ([H<sub>2</sub>O]/[O<sub>2</sub>]): 1 - 65%, 2 - 70%, 3 - 75%, 4 - 80%, 5 - 85%.



Рис. 4. Линии равных значений КПД паровоздушной газификации гидролизного лигнина в зависимости от содержания (*a*) горючего и мольного отношения пара к кислороду ([H<sub>2</sub>O]/[O<sub>2</sub>]): 1 - 70%, 2 - 75%, 3 - 80%, 4 - 83%.

способность графита сильно затрудняет его сжигание. Изменение температурного режима может сильно изменить стехиометрию процесса [44, 45]. Если в ходе эксперимента поддерживать относительно невысокие температуры горения (1000– 1300°С), то за фронтом горения остается большое количество несгоревшего графита. При высоких температурах (1500–2000°С) графит сгорает более полно, однако большинство конструкционных материалов не выдерживают таких температур. Проводить эксперименты с более реакционноспособными древесным и активированным углями технически проще, так как они хорошо горят даже при относительно невысоких температурах. Но они не являются химически чистой формой углерода, что может сказаться на характеристиках их горения.

С увеличением содержания графита в смеси до 15%, КПД газификации увеличивается примерно до 50%. Дальнейшее увеличение содержания графита приводит к резкому падению температуры горения, увеличению доли несгоревшего графита и снижению КПД газификации (рис. 2). Таким образом, при газификации графита наблюдается качественное соответствие данных расчета и эксперимента.

В экспериментах древесный уголь практически всегда сгорает полностью. Приведенные на рис. 2 данные показывают, что при тех же параметрах КПД газификации древесного угля заметно выше, чем КПД газификации графита. При газификации смесей с содержанием древесного угля до 50%, как и для случая с графитом, наблюдается локальный максимум (~75%) при содержании угля в смеси 20% и последующее падение КПД до ~55% при 50%-ном его содержании, однако затем величина КПД растет и достигает максимального значения (~80%) при газификации древесного угля без инертного материала. Наличие первого максимума связано с максимумом температуры горения, обусловленным равенством теплоемкостей потоков твердой и газовой фаз при этих условиях. Второй максимум появляется за счет увеличения выхода СО и Н<sub>2</sub>, образующихся в зоне восстановления волны горения при взаимодействии углерода с диоксидом углерода и парами воды. Так как в этом случае тепло горячих газообразных продуктов, выходящих из зоны горения, не теряется с газами, выходящими из газификатора, а в значительной степени идет на осуществление восстановительных реакций, то КПД газификации увеличивается.

Экспериментальная зависимость КПД паровоздушной газификации БАУ-А от содержания угля в смеси с инертным материалом и концентрации пара в газообразном окислителе представлена на рис. 3. Приведенные на рис. 3–5 точки получены методом интерполяции экспериментальных данных: зависимостей КПД газификации от доли топлива в смеси (при постоянном составе окислителя) и зависимостей КПД газификации от состава окислителя (при постоянной доле топлива в смеси).

При постоянном содержании угля в смеси с увеличением содержания пара в окислителе также наблюдается локальный максимум величины

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 2021 Nº 9

 $[H_2O]/[O_2]$ 

КПД при содержании угля ~20%. Максимальное значение КПД (80%) также достигается при газификации древесного угля без инертного материала при объемном отношении  $[H_2O]/[O_2] = 2.5$ .

Таким образом, несмотря на то, что активированный уголь по химической чистоте ближе к углероду, чем древесный уголь, при его газификации максимальное значение КПД также достигается при газификации без инертного материала. Это объясняется значительно более высокой реакционной способностью древесного и активированного углей по сравнению с графитом, поэтому они могут активно взаимодействовать с окислителем и участвовать в восстановительных реакциях даже при относительно невысоких температурах.

При фильтрационном горении органических твердых топлив имеет место стадия пиролиза, которая оказывает существенное влияние на процесс горения. В зависимости от условий, установившихся в зоне пиролиза, количество и качество образующихся смолы, воды, газов и коксового остатка могут существенно различаться [46].

Общий вид приведенных на рис. 4 зависимостей изолиний КПД паровоздушной газификации гидролизного лигнина Сыктывкарского ЛПК [37, 47] качественно сходен с расчетными значениями КПД газификации углерода и результатами экспериментов с графитом, приведенными на рис. 1 и 2. С ростом содержания лигнина в смеси с 30 до 50% последний сгорал полностью, температура горения росла и увеличивался КПД газификации. При увеличении содержания лигнина с 50 до 100% температура горения и КПД газификации снижались, а доля недогоревшего кокса в твердых продуктах росла до ~25%. Смещение области максимальных значений КПД в сторону увеличения доли топлива в газифицируемой смеси по сравнению с расчетным значением (рис. 1) обусловлено пиролизом лигнина, выход кокса из которого составляет ~50%.

При газификации древесины на стадии пиролиза образуется ~15% кокса, 25-27% воды и до 60% летучих веществ, состоящих из газообразных веществ и смолы, состав и выход которых зависит от режимных факторов процесса. На рис. 5 показаны линии равных значений КПД паровоздушной газификации сухой древесины. Равенство теплоемкостей потоков твердой и газовой фаз достигается при газификации составов с содержанием древесины ~60%. При газификации составов с содержанием древесины >60% значительное влияние на состав продуктов оказывает стадия пиролиза. Максимальное значение КПД газификации древесины (88%), так же как и при газификации древесного и активированного угля марки БАУ-А достигается при газификации топлива без инертного материала.

12 10 8 6 4 3 2 0 90 20 30 40 50 60 70 80 100 a. %

Рис. 5. Линии равных значений КПД паровоздушной газификации древесины при различном содержании древесины в смеси (а) и мольного отношения пара к кислороду ( $[H_2O]/[O_2]$ ): 1 - 70%, 2 - 75%, 3 - 80%, 4 - 85%

Такие различия определяются реакционной способностью образующегося коксового остатка, поступающего в зону окисления. При пиролизе лигнина графитизация его коксового остатка начинается уже при температуре 600°С [48], поэтому образующийся коксовый остаток, как правило, имеет низкую реакционную способность. Вследствие этого для лигнина (как и для графита) имеет место четко выраженная зависимость состава продуктов и КПД газификации от температуры горения. При газификации древесины ее коксовый остаток (древесный уголь) имеет высокую реакционную способность, поэтому состав образующихся продуктов и КПД газификации древесины не так сильно зависят от температуры горения, как при газификации графита и лигнина.

Наличие сверхадиабатических разогревов при фильтрационном горении твердого топлива позволяет эффективно газифицировать высоковлажные топлива. В работах [37, 49] на примере древесины и угля марки БАУ-А показана возможность воздушной газификации твердого топлива с инертным материалом с влажностью топлива до 70%. При этом такое высокое содержание влаги в топливе практически не оказывало влияния на характеристики горения. На рис. 6 показаны линии равных значений КПД воздушной газификации влажного угля в координатах содержание угля – влажность угля. Влажность рассчитывали по массовому содержанию воды в угле. Содержание угля в смеси с инертным материалом определяли в пересчете на сухую массу угля.



**Рис. 6.** Линии равных значений КПД воздушной газификации влажного угля в координатах содержание угля (*a*) – влажность угля (*W*<sub>1</sub>): 1 - 30%, 2 - 40%, 3 - 50%, 4 - 60%, 5 - 70%, 6 - 75%, 7 - 85%.



Рис. 7. Значения КПД (*E*) воздушной газификации смесей древесины различной влажности ( $W_l$ ) с инертным материалом: 1-3 – содержание древесины в смеси составляет 30%, кривые 4-6-63%; 1, 4 -КПД, рассчитанный по теплоте сгорания газообразных продуктов; 2, 5 -КПД, рассчитанный по теплоте сгорания смолы; 3, 6 – суммарный КПД.

При содержании топлива в газифицируемой смеси до 20% увеличение влажности практически не влияет на КПД газификации, незначительное снижение заметно только при газификации составов с содержанием угля менее 10% и влажности выше 50% (рис. 6). При постоянной влажности угля увеличение его содержания в смеси приводит к резкому росту КПД газификации с максимальным значением в интервале содержаний угля 20–30%.

При содержании угля в смеси более 30% КПД газификации не изменяется. Для углей с влажностью до 30% при газификации смесей с содержанием угля больше 20% процесс проходит с близким к максимально возможному значением КПД воздушной газификации (72%). Увеличение влажности угля с 30 до 70% приводит к росту значения КПД с 70 до 85%. Это связано с тем, что при горении составов с содержанием угля выше 20% теплоемкость потока газообразных продуктов становится больше, чем теплоемкость потока твердой фазы. В результате этого твердые продукты сгорания покидают зону горения при низких, а газообразные компоненты – при высоких температурах, создавая перед зоной горения широкую зону прогрева исходного топлива. При газификации таких смесей инертного материала с углем, имеющим низкую влажность, газообразные продукты покидают газификатор при относительно высоких температурах, и содержащееся в них физическое тепло не расходуется полезно. При газификации влажных углей тепло выходящего продукт-газа расходуется внутри реактора на испарение влаги топлива, при этом температура продукт-газа на выходе из реактора снижается. Таким образом, при газификации влажного угля достигается двойной энергетический эффект: собственного тепловыделения процесса оказывается достаточно и для сушки угля, и для его газификации с практически теми же характеристиками, что и у сухого угля.

На рис. 7 показаны значения КПД воздушной газификации смесей влажной древесины с инертным материалом при содержании сухой древесины в смеси 30 и 63%. В случае одинаковой влажности топлива при газификации влажной древесины затраты тепла, выделяющегося при сгорании древесного угля, на нагрев и испарение влаги в расчете на единицу массы топлива будут гораздо выше, чем при газификации влажного угля. Поэтому увеличение влажности древесины сверх некоторого предела начинает оказывать влияние на ход процесса.

С увеличением влажности древесины примерно до 40% эффективность газификации практически не изменяется. При большей влажности скорость горения и выход смол заметно снижаются, а объем газообразных продуктов увеличивается, но их теплота сгорания заметно уменьшается, что приводит к снижению эффективности газификации [37].

Как правило, влажность топлива редко превышает 50%. Коэффициент полезного действия газификации биомассы с такой влажностью мало отличается от КПД газификации сухой биомассы, а для углей КПД газификации влажного угля даже выше, чем у сухого угля. Однако при выборе способа переработки высоковлажного топлива также следует учитывать, что при газификации содержащаяся в топливе влага в виде пара выходит вместе с образующимися газообразными продуктами. Для топлив с влажностью выше 40% объем образующихся паров воды может в 2–3 раза превышать объем газообразных продуктов. Сжигание такого влажного продукт-газа без предварительного отделения влаги может быть сильно затруднено.

# выводы

1. Проведенный выше анализ энергоэффективности переработки твердых топлив показывает, что зависимость энергетического КПД газификации углеродных топлив от содержания их горючей части и влажности в значительной мере определяется реакционной способностью образующегося коксового остатка.

2. Для топлив с низкореакционным типом коксового остатка определяющими факторами являются кинетика процесса и, как следствие, сильная зависимость характеристик горения от температуры. Наибольшая энергетическая эффективность газификации таких трудногорючих топлив в режиме фильтрационного горения лостигается при равенстве теплоемкостей потоков твердой и газовой фаз, при котором температура горения максимальна. Для малозольных топлив наиболее действенным способом варьирования соотношения теплоемкостей потоков фаз является добавление к газифицируемому топливу частиц твердого инертного материала. При газификации трудногорючих топлив добавка инертного материала позволяет существенно повысить температуру горения и увеличить КПД газификации. Коэффициент полезного действия газификации таких топлив без инертной добавки существенно ниже, так как происходит снижение теплоты сгорания газообразных продуктов и степени сгорания топлива.

 Для топлив с высокореакционным коксовым остатком подобных кинетических ограничений нет, поэтому энергетически более выгодными становятся режимы переработки топлив с малой зольностью.

4. Газификация в фильтрационном режиме позволяет перерабатывать топлива с влажностью 40—50% практически без снижения энергетических характеристик газификации. Сушка влажных топлив происходит внутри реактора за счет тепла выходящих из зоны горения газообразных продуктов газификации.

Исследование выполнено в рамках госзадания (регистрационный номер ЦИТИС № АААА-А19-119022690098-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Guerrero F, Espinoza L., Ripoll N. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 145; https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00145

- Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 57. P. 30039; https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208
- Lutsenko N.A., Fetsov S.S. // Renew. Energy. 2020.
   V. 162. P. 466; https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.029
- 4. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 31; https://doi.org/10.31857/S0207401X20010136
- 5. Кришеник П.М., Костин С.В., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 45;
- https://doi.org/10.1134/S0207401X19020092
- 6. Глазов С.В. // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 290; https://doi.org/10.1134/S0040357119020052
- 7. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 24; https://doi.org/10.1134/S0207401X19030063
- Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Fuel. 2021. V. 291. P. 120255; https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120255
- 9. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Ковалев И.Д., Лисина Т.Г. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 6. С. 55; https://doi.org/10.7868/S0207401X18060079
- Bubnovich V., Hernandez H., Toledo M., Flores C. // Fuel. 2021. V. 291. P. 120117; https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120117
- 11. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058
- 12. Глазов С.В. // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 1. С. 54; https://doi.org/10.1134/S0040357119010032
- 13. Salgansky E.A., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N. et al. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. № 35. P. 17270; https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.177
- 14. Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 525; https://doi.org/10.7868/S0040357117050153
- Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Nigay A.G., Yanovsky V.A. // Acta Astronaut. 2020. V. 177. P. 66; https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.07.018
- Santiago Y.C., González A.M., Venturini O.J., Maya D.M.Y. // Energy. 2021. V. 215. ID 119210; https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119210
- Guerrero F, Arriagada A., Muñoz F. et al. // Fuel. 2021. V. 289. ID 119756; https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119756
- Vershinina K., Strizhak P., Dorokhov V., Romanov D. // Fuel. 2021. V. 285. ID 119098; https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119098
- Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58; https://doi.org/10.31857/S0207401X20080129
- Рыжков А.Ф., Абаимов Н.А., Донской И.Г., Свищёв Д.А. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. №. 3. С. 96; https://doi.org/10.15372/FGV20180310
- 21. Федяева О.Н., Востриков А.А. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 8.

- 22. Svishchev D.A., Kozlov A.N., Donskoy I.G., Ryzhkov A.F. // Fuel. 2016. V. 168. P. 91; https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.066
- Ozonoh M., Oboirien B.O., Higginson A., Daramola M.O. // Renew. Energy. 2020. V. 145. P. 2253; https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.136
- Cerone N., Zimbardi F., Contuzzi L. et al. // Energy Convers. Manag. 2020. V. 221. ID 113116; https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113116
- 25. Qin N., Li R.J. // Appl. Therm. Eng. 2020. V. 171. ID 115021; https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115021
- 26. *Глушков Д.О., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 48; https://doi.org/10.7868/S0207401X1503005X
- González A.M., Jaén R.L., Lora E.E.S. // Renew. Energy. 2020. V. 147. P. 1151; https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.045
- Liu J., Luo X., Yao S., Li Q., Wang W. // Waste Manag. 2020. V. 105. P. 450; https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.040
- 29. Шмелев В.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 43; https://doi.org/10.31857/S0207401X20120122
- 30. Донской И.Г. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 4. С. 506; https://doi.org/10.31857/S0044461820040052
- Terhan M., Comakli K. // Appl. Therm. Eng. 2017.
   V. 121. P. 380; https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.04.091
- Ju Y., Lee C.H. // Energy Convers. Manag. 2017. V. 143. P. 123; https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.082
- 33. Fan X., Yang L., Jiang J. // Renew. Energy. 2020. V. 158. P. 32; https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.145
- Shayan E., Zare V., Mirzaee I.J.E.C. // Energy Convers. Manag. 2018. V. 159. P. 30; https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.096

- 35. Ramos A., Rouboa A. // Renew. Energy. 2020. V. 155. P. 1211; https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.158
- 36. Амелин И.И., Салганский Е.А., Волкова Н.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 6. С. 1125.
- 37. Кислов В.М., Глазов С.В., Червонная Н.А. и др. // XTT. 2008. № 3. С. 9.
- Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Жолудев А.Ф., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 5. С. 42.
- 39. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В., Салганская М.В., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 44.
- 40. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В., Салганская М.В., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 1. С. 65.
- 41. *Салганский Е.А., Полианчик Е.В., Манелис Г.Б. //* Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 1. С. 45.
- Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Жолудев А.Ф., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 3. С. 30.
- Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 8. P. 4079; https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.117
- 44. *Тереза А.М., Андержанов Э.К.* // Хим. физика. 2019. T. 38. № 8. С. 58; https://doi.org/10.1134/S0207401X19080120
- Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 653; https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.045
- Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V.// J. Combustion. 2016. Article ID 9637082; https://doi.org/10.1155/2016/9637082
- 47. Дудкина Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1991.
- Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 9. С. 92.
- 49. Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 27.

# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.1

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ПРОПАН-КИСЛОРОД-АРГОН В УДАРНОЙ ТРУБЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ 30 АТМ

© 2021 г. П. В. Козлов<sup>1</sup>, Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>, В. Ю. Левашов<sup>1\*</sup>, Ю. В. Акимов<sup>1</sup>, И. Е. Забелинский<sup>1</sup>, Н. Г. Быкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

> \**E-mail: vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru* Поступила в редакцию 11.02.2021; после доработки 25.02.2021; принята в печать 22.03.2021

Проведено измерение времен задержки воспламенения в смесях пропан—кислород, сильно разбавленных аргоном. Эксперименты проводились в ударной трубе за фронтом отраженной ударной волны в интервале температур T = 1250-1770 К при давлении p = 30 атм и следующих значениях коэффициента избытка топлива:  $\phi = 0.5$ , 1.0 и 2.0. Показано, что в области исследованных температур время задержки воспламенения в пропане растет с увеличением  $\phi$ . Проведено сравнение полученных данных с результатами других измерений, которое показывает, что при низких температурах ( $T \le 1000$  K) зависимость времени задержки воспламенения от  $\phi$  имеет противоположный характер.

*Ключевые слова:* пропан, аргон, время задержки воспламенения, ударная труба, высокие давления. **DOI:** 10.31857/S0207401X21090065

# введение

Повышение эффективности сжигания углеводородных топлив в энергетических установках требует более полного знания особенностей окислительных процессов, протекающих при их воспламенении в различных температурных условиях. Пропан является самым легким углеводородом, для которого характерны обшие закономерности низкотемпературного и высокотемпературного воспламенения, присущие более тяжелым углеводородам [1]. Из-за присутствия пропана в смесях природного газа, а также из-за важности в применении его в качестве модельного топлива и промежуточного продукта в химии горения в литературе имеется большое количество экспериментальных данных по воспламенению пропана в различных экспериментальных установках, таких как ударные трубы [2–5], быстрые компрессорные машины [6-8], реакторы струйного смешения [9] и проточные реакторы [10, 11].

Ударные трубы являются традиционным инструментом для исследования различных высокотемпературных процессов, включая измерение радиационных характеристик ударно-нагретых газов [12, 13], определение констант скоростей химических реакций [14, 15] и измерение времен задержки воспламенения в высокотемпературных горючих смесях [16–18]. Несмотря на значительный прогресс в изучении процесса горения пропана в различных условиях, экспериментальные исследования по изучению характеристик его воспламенения продолжаются и в настоящее время [19–21]. Тем не менее имеющиеся данные по временам задержки воспламенения ограничены и относятся к давлениям менее 20 атм [2, 4, 22].

В работе [23] получены экспериментальные данные по воспламенению стехиометрической смеси пропана и воздуха при давлении p = 30 атм. В настоящей работе представлены результаты измерения времен задержки воспламенения в высокотемпературных пропан-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном, при p = 30 атм и различных значениях коэффициента избытка топлива (ф). Представленная информация расширяет диапазон имеющихся экспериментальных данных, являющихся основой для тестирования редуцированных кинетических механизмов, которые используются для моделирования процесса горения пропана в различных камерах сгорания.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились в ударной трубе, входящей в состав экспериментального комплекса "Ударная труба" НИИ механики МГУ [24]. Схема экспериментальной установки и подробное ее описание приведены в работе [23]. Внут-



**Рис. 1.** Осциллограммы давления и сигналы излучения за фронтом отраженной ударной волны:  $a - \text{смесь } 2.8\% \text{ C}_3\text{H}_8 + 7\% \text{ O}_2 + 90.2\% \text{ Ar}, \phi = 2, M = 2.63, p_0 = 0.63$  атм, температура за отраженной волной – 1500 K;  $b - \text{смесь } 1.6\% \text{ C}_3\text{H}_8 + 8\% \text{ O}_2 + 90.4\% \text{ Ar}, \phi = 1, M = 2.41, p_0 = 1.06$  атм, температура за отраженной волной – 1290 K;  $1 - \text{давление}, \text{датчик P3}; 2 - \text{сигнал излучения из окна на длине волны 430 нм (CH<sup>•</sup>); 3 – нижний световод F1, длина волны – 308 нм (OH<sup>•</sup>), 4 – центральный световод F2, длина волны – 430 нм (CH<sup>•</sup>).$ 

ренний диаметр трубы составляет 57 мм, длины камер высокого и низкого давления (КВД и КНД) равны соответственно 1.0 и 3.7 м. Установка снабжена системами откачки, приготовления и напуска газовых смесей. Система приготовления служит для подготовки исследуемой смеси, состоящей из пропана, кислорода и аргона. Через систему напуска подготовленная смесь подается в КНД. В качестве толкающего газа в КВД используется гелий. Предварительная откачка секций ударной трубы осуществлялась форвакуумным насосом до остаточного давления в 10<sup>-3</sup> Торр. Натекание вакуумной системы вследствие недостаточной герметичности не превышало 10<sup>-4</sup> Торр/мин. Секции КВД и КНД ударной трубы разделены медной диафрагмой. При разрыве диафрагмы в исследуемом газе формируется падающая ударная волна, скорость которой определяется непосредственно перед торцевой стенкой КНД ударной трубы. Для этих целей используются пьезоэлектрические датчики давления, расположенные на расстоянии 50 мм друг от друга.
Для определения времени задержки воспламенения ( $\tau_{ign}$ ) исследуемой смеси на торцевой стенке КНД ударной трубы установлены световоды и датчик давления. Момент прихода ударной волны к торцевой стенке КНД фиксировался по сигналу с датчика давления, а момент начала воспламенения – по излучению радикалов ОН и СН. на длинах волн 308 и 430 нм, соответственно, с двух световодов, расположенных в торце ударной трубы. В данной серии экспериментов также регистрировалось излучение из окна, расположенного в 7 мм от торца трубы на длине волны 308 или 430 нм с помощью спектрографа на базе  $\Phi \Im Y$ (ширина регистрируемой спектральной области составляла 3 нм). Излучение со световодов и после интерференционных фильтров с шириной полосы ~12 нм регистрировалось ФЭУ. В ряде экспериментов регистрировалось излучение дублета натрия на длине волны 589 нм. В такой схеме время задержки воспламенения определяется как время, прошедшее после регистрации сигнала на торцевом датчике давления до появления сигнала излучения. Сигналы с датчиков давления и ФЭУ регистрировались цифровыми осциллографами E20-10 (L-Card) и Agilent 54624А. Параметры газа за фронтом отраженной ударной волны рассчитывались с помощью программы GASEQ [25].

Временные зависимости сигналов излучения из окна, световодов F1, F2 и датчика давления P3 для двух режимов: чисел Маха M = 2.63 и 2.41, начальные давления  $p_0 = 0.63$  и 1.06 атм, представлены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что в момент времени t = 0 наблюдается резкое увеличение давления, что соответствует приходу ударной волны на торцевую стенку. Далее давление остается постоянным. Очередное повышение давления связано с тепловыделением в результате воспламенения исследуемой смеси. Момент начала воспламенения регистрируется также при помощи сигналов излучения из окна и световодов F1 и F2. Как видно из осциллограмм, представленных на рис. 1, момент воспламенения соответствует резкому возрастанию интенсивности сигналов, фиксирующих излучение радикала ОН • на длине волны 308 нм и радикала СН на длине волны 430 нм.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное исследование высокотемпературного воспламенения пропана было проведено в различных пропан-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном. Объемное содержание аргона в смеси составляло 91%. Времена задержки воспламенения были измерены в диапазоне температур T = 1250 - 1770 К при давлении сжатого газа p = 30 атм и значениях коэффициента избытка топлива  $\phi = 0.5$ , 1.0 и 2.0. Для обеспечения надежности получаемых результатов каж-



**Рис. 2.** Измеренные времена задержки воспламенения при давлении p = 30 атм и различных коэффициентах избытка топлива  $\phi = 2.0$  ( $\blacksquare$ ), 1.0 ( $\bullet$ ), 0.5 ( $\bigcirc$ ); точ-ки – экспериментальные данные, линии – аппроксимирующие кривые.

дое измерение проводили два раза при одних и тех же начальных условиях.

Результаты измерений зависимостей времен задержки воспламенения  $\tau_{ign}$  от обратной температуры смеси и коэффициента избытка топлива приведены на рис. 2. Анализ приведенных данных показывает, что при всех значениях коэффициента ф поведение измеренных значений величины  $\tau_{ign}$ строго следует аррениусовой зависимости, что выражается в прямолинейности аппроксимирующих кривых. При возрастании коэффициента ф время задержки воспламенения тоже увеличивается, что согласуется с результатами измерений других авторов в данной области температур [26, 27]. При этом наблюдается расхождение аппроксимирующих линий при повышении температуры. С другой стороны, продолжение этих линий в низкотемпературную область должно привести к их пересечению при температурах порядка 1000 К. Соответственно, зависимость величины  $au_{ign}$  от коэффициента  $\phi$ может стать незначительной или вообще смениться на противоположную. Несколько подробнее об этом будет сказано ниже. Данное поведение прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные точки настоящей работы, несколько отличается от результатов, полученных, например, в работе [26], где прямые линии параллельны друг другу, что говорит о равенстве энергий активации, вычисленных при разных значениях ф.

На рис. 3 результаты измерения величины  $\tau_{ign}$ , полученные в настоящей работе при давлении p == 30 атм и коэффициентах избытка топлива  $\phi =$ = 0.5, 1.0 и 2.0, сравниваются с экспериментальными данными других авторов, полученными при



**Рис. 3.** Сравнение полученных экспериментальных данных для богатых (*a*), стехиометрических (*б*) и бедных (*в*) смесей с данными измерений из работ других авторов при более низких давлениях: точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимирующие кривые.



**Рис. 4.** Зависимость времени задержки воспламенения от коэффициента избытка топлива  $\phi = 0.5$  (темные точки) и 1.0 (светлые точки) в высокотемпературной и низкотемпературной областях при p = 20 атм: точки – экспериментальные данные из [22] (треугольники), [32] (квадраты) и настоящей работы (кружки), линии – аппроксимирующие кривые.

разных давлениях. Экспериментальные точки для богатых смесей ( $\phi = 2.0$ ), показанные на рис. *За*, можно объединить в две группы. Данные из работы [26] при *p* = 1.2 атм и данные из [27] при *p* = = 1.7 атм достаточно хорошо коррелируют друг с другом и почти на порядок выше по сравнению с результатами настоящей работы. С другой стороны, данные из [26] при *p* = 10 атм и данные из [22] при *p* = 20 атм лежат чуть выше экспериментальных точек настоящей работы, что вполне соответствует обратно пропорциональной зависимости  $\tau_{ign}$  от давления. Несколько выпадают из общей картины данные из работы [28] при *p* = 8 атм, которые находятся ближе к экспериментальным точкам, полученным при низких давлениях.

Аналогичная картина наблюдается в стехиометрической смеси пропан-кислород-аргон, экспериментальные точки для которой при разных давлениях приведены на рис. 36. Данные работ [26, 29], полученные при p = 1.2 атм, практически повторяют друг друга. Остальные экспериментальные точки: из [26] при *p* = 10 атм и из [30] при *p* = 16 атм, группируются вблизи данных из работы [22], полученных при p = 20 атм. Для бедной смеси ( $\phi = 0.5$ ), результаты экспериментальных исследований которой приведены на рис. Зв. четко прослеживаются три группы точек: группа точек для низких давлений (из [26] при *p* = 1.2 атм и из [27] при *p* = = 1.7 атм), группа точек для промежуточных давлений (из [26] при p = 10 атм и из [22] при p == 20 атм) и группа точек для высоких давлений (из [31] при p = 24 атм и данные настоящей работы при p = 30 атм). Следует отметить, что поведение экспериментальных точек из работ всех авторов при температурах выше 1100 К и всех значениях коэффициента избытка топлива ф в общих чертах подчиняется аррениусовой зависимости.

Ранее было отмечено, что прямые линии, аппроксимирующие экспериментальные точки на рис. 2 для величины  $\tau_{ign}$  при разных значениях коэффициента ф, сходятся в области температур ~1000 К. На рис. 4 приведены данные из работы [22], полученные в высокотемпературной области при давлении p = 20 атм и значениях коэффициента  $\phi = 0.5$  и 1.0, а также данные настоящей работы, нормализованные на то же давление. Для сравнения приведены низкотемпературные данные из работы [32] при тех же значениях давления и коэффициентов избытка топлива. Хорошо прослеживается тенденция к смене зависимости  $\tau_{ign}$ от ф при переходе через промежуточную область температур в интервале от 1100 до 1000 К. Следует отметить, что показанная на рис. 4 зависимость  $\tau_{ign}(\phi)$  для пропана при высоких температурах характерна также для метана [33]. Для тяжелых углеводородов, и в частности для н-гептана, отмечена противоположная тенденция: увеличение времени задержки воспламенения при уменьшении ф [34]. В области низких температур зависимость, показанная на рис. 4, имеет место также для тяжелых углеводородов [6]. Это говорит о том, что низкотемпературный механизм окисления пропана сохраняется при переходе к тяжелым углеводородным топливам.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены времена задержки воспламенения  $\tau_{ian}$  в смесях пропана, кислорода и аргона с объемным содержанием аргона 91% в диапазоне температур T = 1250 - 1770 К при давлении p = 30 атм и значениях коэффициента избытка топлива  $\phi = 0.5, 1.0$ и 2.0. Анализ полученных результатов показывает, что при всех значениях ф поведение измеренных величин  $\tau_{ign}$  строго следует аррениусовой зависимости, что выражается в спрямлении кривых, аппроксимирующих экспериментальные точки. При возрастании коэффициента ф время задержки воспламенения тоже увеличивается. что согласуется с результатами измерений других авторов в данной области температур. Зафиксирована не упоминавшаяся ранее смена зависимости  $\tau_{ion}(\phi)$ при переходе от высоких к низким температурам. Полученная информация расширяет диапазон имеюшихся экспериментальных данных, являющихся основой для тестирования редуцированных кинетических механизмов, которые используются для моделирования процесса горения пропана в различных камерах сгорания.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-51-00003 (Бел\_а), а также в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации "Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах" (регистрационный номер АААА-А19-119012990112-4).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Титова Н.С., Кулешов П.С., Старик А.М.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 3. С. 3.
- 2. Brown C.J., Thomas G.O. // Combust. and Flame. 1999. V. 117. P. 861.
- 3. *Cadman P., Thomas G., Butler P. //* Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5411.
- Penyazkov O.G., Ragotner K.A., Dean A.J., Varatharajan B. // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 1941.
- 5. Агафонов Г.Л., Тереза А.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
- 6. Gallagher S.M., Curran H.J., Metcalfe W.K., et al. // Combust. and Flame. 2008. V. 153. P. 316.
- Samimi-Abianeh O., Piehl J.A., Zyada A., Al-Sadoon M. // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 3529.
- Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., Gaillard F. // Combust. Sci. Technol. 1987. V. 56. P. 23.
- Sung C.-J., Curran H.J. // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 1.

- Hoffman J.S., Lee W., Litzinger T.A. et al. // Combust. Sci. Technol. 1991. V. 77. P. 95.
- 11. Sabia P., de Joannon M., Lavadera M.L. et al. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 3022.
- 12. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
- Gu S., Oliver H. // Prog. Aerospace Sci. 2020. V. 113. № 100607.
- Hanson R.K., Davidson D.F. // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 103.
- 15. *Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Yu. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 034317.
- 16. *Han H.S., Kim C.J., Cho C.H. et al.* // Fuel. 2018. V. 232. P. 724.
- 17. Shao J., Choundhary R., Peng Y. et al. // Ibid. 2019. V. 243. P. 541.
- 18. Козлов В.Е., Титова Н.С., Торохов С.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 3.
- Molana M., Piehl J.A., Samimi-Abianeh O. // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 11417.
- 20. Ramalingam A., Fenard Y., Heufer A. // Combust. and Flame. 2020. V. 211. P. 392.
- 21. Burnett M.A., Wooldridge M.S. // Ibid. 2021. V. 224. P. 24.
- 22. *Hu E., Zhang Z., Pan L., Zhang J., Huang Z. //* Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 4007.
- 23. *Козлов П.В., Акимов Ю.В., Герасимов Г.Я. и др.* // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. № 1. С. 11.
- 24. Экспериментальный комплекс "Ударная труба"; https://istina.msu.ru/equipment/card/279166300/
- 25. A Chemical Equilibrium Program for Windows; http://www.gaseq.co.uk/
- 26. *Tang C., Man X., Wei L. et al.* // Combust. and Flame. 2013. V. 160. P. 2283.
- 27. Mathieu O., Goulier J., Gourmel F. et al. // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 2731.
- Burcat A., Lifshitz A., Scheller K. et al. // Proc. 13th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1971. P. 745.
- Zhang J., Hu E., Zhang Z. et al. // Energy Fuels. 2013.
   V. 27. P. 3480.
- Yang K., Zhan C., Man X. et al. // Ibid. 2016. V. 30. P. 717.
- Lam K.Y., Hong Z., Davidson D.F. et al. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 251.
- 32. Goyal T., Trivedi D., Abianeh O.S. // Fuel. 2018. V. 233. P. 56.
- 33. *Dagaut P., Boettner J.-C., Cathonnet M.* // Combust. Sci. Technol. 1991. V. 77. P. 127.
- 34. *Gauther B.M., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Combust. and Flame. 2004. V. 139. P. 300.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 9, с. 41-49

# \_\_\_\_ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ \_ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 39.143.43

# СИГНАЛ СВОБОДНОЙ ПРЕЦЕССИИ ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА, ЕГО МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСРЕДСТВОМ СИСТЕМЫ КЛАССИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ И КВАНТОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

© 2021 г. А. А. Лундин<sup>1\*</sup>, В. Е. Зобов<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ Сибирского отделения <sup>\*</sup>E-mail: ya-andylun2012@yandex.ru <sup>\*</sup>E-mail: rsa@iph.krasn.ru Поступила в редакцию 02.09.2020; после доработки 29.10.2020; принята в печать 20.11.2020

В последнее десятилетие ЯМР активно применяется для исследования основных принципов действия квантовых компьютеров. Предполагается, что в их быстродействии существенную роль играют квантовые корреляции. Они существуют как при низких, так и при высоких температурах. В то же время временные корреляционные функции ядерных спиновых систем твердых тел определяют наблюдаемые сигналы и при традиционных реализациях ЯМР. Разделение подобных сигналов на квантовые и классические составляющие ранее не проводилось и будет выполнено в предлагаемой работе для важнейшей из корреляционных функций, наблюдаемых при магнитном резонансе сигнала свободной прецессии.

*Ключевые слова:* спин, парамагнетик, квантовые технологии, спиновая динамика, квантовые вычисления.

DOI: 10.31857/S0207401X21090077

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Форма спектров поглощения ЯМР или их фурье-образов – сигналов свободной прецессии (ССП) с первых дней после открытия ЯМР и по настоящее время является одним из основных источников информации о структуре вещества, подвижности в нем, электронно-ядерных взаимодействиях и электронном строении, фазовых переходах и т.п. Это обеспечило широчайшие приложения ЯМР: от исследований в области физики и химии конденсированного состояния до биологии и медицины [1-4]. В дальнейшем развитие и совершенствование многоимпульсных методов ЯМР позволило улучшить с помощью "редактирования" спектров процесс извлечения актуальной информации об исследуемом веществе и заметно улучшить ее понимание [3]. Помимо сказанного, совершенствование и развитие импульсных методов позволило существенно углубить и расширить исследования в области неравновесной статистической механики и добиться получения уникальной информации в этой области фундаментальной физики. Достаточно вспомнить о явлении "обращения времени" (эхо Лошмидта) [5, 6].

Необходимо отметить, что исследуемые методами ЯМР ядерные спиновые системы, которые включают различные многочастичные временные корреляционные функции (ВКФ), являются подходящей базой для изучения и развития физики неравновесных процессов в квантовых многочастичных системах, динамического (в отличие от термодинамического) поведения многочастичных систем, развития корреляций в них и деградации последних. Другими словами, они являются (по мнению Н. Бломбергена) великолепной "лабораторией" статистической физики, в которой можно детально изучать такие процессы, как возникновение и разрастание межспиновых корреляций, контролировать спиновую динамику и процессы перераспределения квантовой информации по состояниям (scrambling), что важно, например, для квантовой метрологии [7, 8].

Интенсивное развитие экспериментальной техники многоимпульсного ЯМР породило и весьма широкие возможности для трансформации спинспиновых гамильтонианов. Развитые процедуры получили название "спиновой алхимии". Их появление, в свою очередь, открыло новые перспективы для исследований. Так, совершенствование многоквантовой спектроскопии ЯМР сделало возможным создание многочастичных "квантовых регистров" (вплоть до  $\approx 10^5$  коррелированных спинов), исследование их поведения (релаксации и потери когерентности), апробирование и развитие методов обработки квантовой информации, что по существу означает появление и развитие новых квантовых технологий [8].

Отмеченные обстоятельства дополнительно усилили неослабевающий интерес к исследованию различных ВКФ ядерных спиновых систем, важнейшей из которых является ССП. За истекшие с момента открытия ЯМР годы были опубликованы сотни работ, посвященных этой проблеме. Однако мы не будем рассматривать здесь все многообразие развиваемых подходов и методов применительно к этой задаче (см., например, работы [9, 10] и цитируемую там литературу) и остановимся на наиболее существенных.

В 1973 году появилась статья [11], в которой рассчитывался ССП классических магнитных моментов, размещенных на простой кубической решетке. Указанная структура имитировала структуру монокристалла  $CaF_2$  – традиционного и общепринятого "пробного" кристалла для исследования формы спектров ЯМР (или ССП). Авторы использовали фрагмент из 216 ядер с периодическими граничными условиями. Полученные результаты на удивление неплохо воспроизводили ряд характерных черт ССП при всех основных ориентациях кристалла по отношению к внешнему магнитному полю. Причины успешности этого моделирования были нами объяснены в работе [12] (см. также ниже по тексту).

Результаты работы [11] стали вызывать особенный интерес в последнее десятилетие, в частности, и в связи с чисто практическими соображениями. Дело в том, что возможность замены квантовых магнитных моментов классическими радикально снижает требования к памяти ЭВМ, используемых при расчетах. Так *N*-спиновая квантовая система требует для описания  $(2S+1)^N$  комплексных чисел, а классическая — только 2N (по два полярных угла на каждый спин). В то же время расчеты ВКФ для ЯМР оказались востребованными при исследовании распространения корреляций в парамагнитных спиновых системах при реализации числового регистра. Так, в работах [13-15] были рассмотрены возможности "сшивки" и "гибридизации" квантовомеханических и классических расчетов. В частности, развитый в этих работах метод позволил добиться хороших результатов и для ССП решеток малой размерности (квазиодномерных).

Поскольку для быстродействия квантовых компьютеров важную роль должны играть квантовые корреляции (как при низких, так и при характерных для ЯМР высоких температурах) [16, 17],

интерес исследователей стал проявляться не только по отношению к прямому расчету корреляций, но и к их разделению на квантовые и классические составляющие (см., например, обзор [16]). Указанное разделение может быть выполнено также и для спиновых ВКФ, которыми определяются сигналы в традиционных методиках ЯМР для случая твердых тел, что сделано нами на примере сигнала свободной прецессии.

### 2. ГАМИЛЬТОНИАН И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Секулярная часть межъядерных диполь-дипольных взаимодействий, практически единственно ответственная за динамику спиновой системы в условиях ЯМР в неметаллических диамагнитных твердых телах, имеет вид [2]

$$H = \sum_{i>j} \{ (3/2)b_{ij}S_{zi}S_{zj} - (1/2)b_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j \} = H_{zz}^0 + H_{ex} =$$
  
= 
$$\sum_{i>j} \{ b_{ij}S_{zi}S_{zj} - (1/4)b_{ij} \left( S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ \right) \} = H_{zz} + H_{ff}^{(1)},$$

где  $b_{ij} = \gamma^2 \hbar (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}) / 2r_{ij}^3$ ;  $\mathbf{r}_{ij}$  – вектор, соединяющий спины *i* и *j*;  $\theta_{ij}$  – угол, образуемый вектором  $\mathbf{r}_{ij}$  с постоянным внешним магнитным полем,  $S_{\alpha i} - \alpha$ -компонента ( $\alpha = x, y, z$ ) векторного оператора спина в узле *i*. Здесь и ниже энергия выражается в частотных единицах.

Равновесная матрица плотности в сильном постоянном магнитном поле  $H_0$  описывается выражением [2]

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{\exp(-H/kT)}{\operatorname{Sp}\{\exp(-H/kT)\}} = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar H_0}{kT}\sum_{j=1}^N S_{zj}\right)L^{-1}, (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, H — гамильтониан системы, N — полное число спинов в образце, L — статсумма.

Как известно [2], сигнал свободной прецессии, возникающий после приложения к равновесной ядерной спиновой системе  $\pi/2$ -импульса, пропорционален ВКФ, определяемой во вращающейся с ларморовской частотой системе координат соотношением

$$\Gamma_0(t) = \operatorname{Sp}\{\rho(t)S_x\}/L_0,$$
  
или  $\Gamma_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n (M_n/n!)t^n.$ 
(3)

Здесь  $L_0$  — нормировочный множитель, обеспечивающий начальное условие  $\Gamma_0(0) = 1$ ;  $\{M_n\}$  моменты, т.е. коэффициенты разложения в ряд по степеням времени ССП. При традиционных экспериментах, в которых используется магнитный резонанс, спиновая температура обычно существенно превосходит энергию зеемановского и

V

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

других взаимодействий в спиновой системе. В связи с этим мы, как обычно, ограничимся исследованием ВКФ в высокотемпературном приближении, и, поскольку температура очень высока по сравнению с межъядерным диполь-дипольным взаимодействием, лишь моменты четного порядка отличны от нуля, а ССП, таким образом, – четная функция времени, причем ССП и равновесная матрица плотности в принятом высокотемпературном приближении соответственно описываются формулами

$$\Gamma_{0}(t) \rightarrow \operatorname{Sp}\{S_{x}(t)S_{x}\}/\operatorname{Sp}\{S_{x}^{2}\} =$$

$$= \operatorname{Sp}\{S^{+}(t)S^{-}\}/\operatorname{Sp}\{S^{+}S^{-}\},$$

$$\rho_{eq} \sim 1 + \frac{\gamma\hbar H_{0}}{kT}\sum_{j=1}^{N}S_{zj},$$
(3a)

где  $S_x = \sum_{i=1}^{N} S_{xi}$  – суммарная *x*-компонента спина системы, N – полное число ядерных спинов в образце. Зависимость  $S_x(t)$  задается уравнением Гейзенберга:

$$dS_x/dt = i[H, S_x]. \tag{4}$$

Использование соотношений (3), (4) приводит к хорошо известному выражению для моментов:

$$M_n = (i/\hbar)^n \operatorname{Sp}\{\underbrace{[H, [H, \dots [H, S_x]]]\}}_{X_x} S_x\} / \operatorname{Sp}(S_x^2).$$
(5)

Выражения, совершенно аналогичные соотношениям (3)–(5), могут быть записаны и для классических механических моментов [12]. При этом квантовый момент  $\hbar S_x$  заменяется классическим моментом *l*. Функция  $\Gamma_0^{cl} = \langle l_x(t)l_x \rangle / l_x^2$  полностью соответствует ВКФ из соотношения (3а),  $\langle ... \rangle$  есть среднее по ансамблю, эквивалентное усреднению по начальным ориентациям каждого спина *l*;  $l_x(t) = \sum_{i=1}^N l_{xi}(t)$ , где  $l_x(t)$  – решение уравнения движения для классических моментов, которое в векторной форме может быть записано в виде

$$\frac{d}{dt}l_{x}(t) = \sum_{j=1}^{N} \left[\mathbf{H}_{loc}^{j} \boldsymbol{\gamma} \mathbf{I}_{j}(t)\right]_{x} =$$

$$= \sum_{j \neq j_{1}} \boldsymbol{\gamma}^{2} b_{j,j_{1}}(l_{zj}l_{yj_{1}} + 0.5l_{y,j_{1}}l_{z,j}).$$
(6)

Локальное поле, действующее на "*j*"-тый спин в кристалле — вектор, имеющий три компоненты:

$$(H_{loc}^{j})_{x} = -\frac{1}{2} \sum_{i} b_{ij} l_{xi}, \quad (H_{loc}^{j})_{y} = -\frac{1}{2} \sum_{i} b_{ij} l_{yi},$$
$$(H_{loc}^{j})_{z} = \sum_{i} b_{ij} l_{zi}.$$

Выражение (6) может быть переписано в форме, совершенно эквивалентной квантовомеханическому соотношению (4), если воспользоваться уравнени-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

ями классической механики в форме Гамильтона и учесть правила вычисления скобок Пуассона для компонент момента количества движения [18]  $([l_x, l_y]_p = l_z, c$  соответствующей циклической перестановкой):

$$dl_x/dt = [H, l_x]_p.$$
(6a)

Таким образом [12],

$$\Gamma_0^{cl} = \sum_0^\infty M_n^{cl} \frac{t^n}{n!},$$

$$M_n^{cl} = \frac{1}{\langle l_x^2 \rangle} \left\langle \underbrace{[H, [H, \dots [H, l_x]_p]_p]_p}_n l_x \right\rangle.$$
(7)

Выражение (7) полностью соответствуют формулам (3), (5) как по форме, так и по содержанию (сравните коммутатор  $[S_x, S_y] = iS_z$  и скобку Пуассона  $[l_x, l_y]_p = l_z$ ). Разница возникает лишь при усреднении. Например, для квантовомеханического случая необходимо вычислить след, а в классическом – проинтегрировать по полярным координатам (углам  $\vartheta_i, \varphi_i$ ) каждого из спинов.

При вычислении моментов в соотношениях (5) и (7) прежде всего необходимо вычислить коммутаторы (скобки Пуассона). Для того чтобы результат оказался отличным от нуля необходимо, чтобы в процессе вычислений у коммутируемых выражений каждый раз совпадал по крайней мере один решеточный индекс. При этом, если на каждом этапе последовательных коммутаций совпадает ровно один индекс, окончательное выражение содержит максимальное количество суммирований по решеточным индексам, а операторная часть будет содержать после спаривания лишь квадраты операторов (моментов). В результате усреднения соответствующие вклады от операторов и классических моментов в этом приближении полностью совпадают, а решеточные суммы оказываются пропорциональными числу примерно эквивалентных ближайших соседей, окружающих спин в решетке [12]. Таким образом, для момента порядка 2n при большом числе эквивалентных соседей ( $Z \rightarrow \infty$ ) справедлива следующая оценка:  $b^{2n}Z^n$  [12]. При совпадении же большего числа индексов, число ближайших соседей оказывается возвышенным в меньшую степень. Из сказанного следует [12], что расхождение между моментами квантовой и классической систем возникает лишь после усреднения в более низких порядках по числу соседей Z, что и объясняет успех работы [11]. В то же время спаривание, соответствующее более низким порядкам по числу соседей, приводит к появлению спиновых операторов (классических моментов) в большей второй степени; в результате появляется различие в средних значениях, полученных для "конструкций",

составленных из спинов и классических моментов.

В работе [12] мы были в состоянии определить квантовые поправки лишь к первым восьми моментам за счет знания их точных выражений [19]. Таким образом, в целом доля квантовых корреляций в ССП в работе [12] оценена не была. Соответствующая оценка проведена в следующем разделе.

# 3. РАЗДЕЛЕНИЕ НА КВАНТОВЫЕ И КЛАССИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Одним из возможных подходов к решению сформулированной задачи является редукция многоспиновой матрицы плотности. Обычно ограничиваются низшим приближением: двухспиновой матрицей плотности с последующим анализом парных корреляций [16]. В работах [20, 21] такой подход применен к одномерной ХУ-цепочке, а в работе [22] – к спинам в нанополости с равными дипольными взаимодействиями между двумя любыми спинами. В обоих случаях были взяты спины со спиновым квантовым числом S = 1/2. В настояшей работе рассматриваются решетки из спинов со спиновым квантовым числом S произвольной величины (квадрупольные эффекты не рассматриваются). Мы выполним редукцию многоспиновой матрицы плотности к двухспиновой матрице. Затем, следуя работе [23], выполним расчет долей квантовых и классических корреляций: для S = 1/2 - c помощью ортогонального измерения Неймана, тогда как при S > 1/2 - c помошью обобшенных POVM-измерений (positiveoperator-valued-measure) с базисом из спиновых когерентных состояний (СКС) [24]. В дополнение к системам с диполь-дипольным взаимодействием будут рассмотрены модельные решетки с взаимодействием только между спиновыми компонентами, параллельными постоянному магнитному полю (типа взаимодействия Изинга (см. гамильтониан (1)). Последнее позволяет получить точное решение поставленной задачи.

Для наблюдения сигнала ЯМР на систему действуют импульсом радиочастотного магнитного поля, вызывающим поворот спинов на угол 90° вокруг оси у вращающейся системы координат:

$$\hat{\rho}(0) = \hat{Y}\hat{\rho}_{ea}\hat{Y}^{-1} = (1 + \beta\hat{S}_x)/L.$$

Эта начальная матрица плотности будет изменяться со временем:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(t) = \left[1 + \beta \hat{U}(t)\hat{S}_{x}\hat{U}^{-1}(t)\right]/L =$$

$$= \left[1 + \beta \Delta \hat{\rho}(t)\right]/L, \qquad (8)$$

порождая в конечном итоге ССП, определяемый соотношением (3). Здесь  $\hat{U}(t) = \exp(-iHt/\hbar)$  – оператор эволюции с гамильтонианом *H*.

Как отмечалось выше, мы полагаем, что система находится в равновесии в сильном постоянном магнитном поле, превосходящем спин-спиновое взаимодействие (1) с матрицей плотности (2). В этом начальном состоянии корреляции отсутствуют. В процессе эволюции состояния (8) в системе образуются динамические корреляции. Далее, в соответствии с намеченной выше программой, следует редуцировать многоспиновую матрицу плотности (8) к двухспиновой матрице с последующим анализом парных корреляций и их разделением на квантовые и классические части (составляющие) [16, 20-24]. Для редукции выберем два спина в узлах і и ј и вычислим след в выражении (8) по всем остальным спиновым переменным. У получившейся матрицы плотности  $\hat{\rho}_{ii}(t)$  останется зависимость только от спиновых состояний двух спинов, і и і (см., например, формулы (21) и (34) ниже). В общих формулах (9)-(16) настоящего раздела мы присвоим спинам і и і номера соответственно 1 и 2, тем самым переходя к редуцированной матрице плотности:

$$\hat{\rho}_{12}(t) = [1 + \beta \Delta \hat{\rho}_{12}(t)]/L.$$
 (8a)

Мерой корреляции между спинами может служить взаимная информация [16, 25]

$$I(\hat{\rho}_{12}) = S_N(\hat{\rho}_1) + S_N(\hat{\rho}_2) - S_N(\hat{\rho}_{12}), \qquad (9)$$

где  $S_N(\hat{\rho}) = -Sp\{\hat{\rho}\log_2 \hat{\rho}\}$  — энтропия фон Неймана;  $\hat{\rho}_1 = Sp_2\hat{\rho}_{12}, \hat{\rho}_2 = Sp_1\hat{\rho}_{12}$  — матрицы плотности, редуцированные до одного спина. Энтропию фон Неймана будем вычислять в низшем порядке по  $\beta$  [17, 23]:

$$S_N(\hat{\rho}) = -\mathrm{Sp}\{\hat{\rho}\log_2 \hat{\rho}\} \approx \log_2 L - \frac{\beta^2}{2L\ln 2}\mathrm{Sp}(\Delta\hat{\rho})^2.$$

В указанном высокотемпературном приближении для взаимной информации (9) получаем

$$I(\hat{\rho}_{12}) = \frac{\beta^2}{2\ln 2} \left\{ \frac{1}{L_{12}} \operatorname{Sp}(\Delta \hat{\rho}_{12})^2 - \frac{1}{d} \operatorname{Sp}_1(\Delta \hat{\rho}_1)^2 - \frac{1}{d} \operatorname{Sp}_2(\Delta \hat{\rho}_2)^2 \right\}, \quad L_{12} = d^2, \quad d = 2S + 1.$$
(10)

Взаимная информация (9) является мерой полных корреляций, являющихся суммой классических и квантовых корреляций. Для вычисления классических корреляций двух случайных величин — ориентаций двух магнитных моментов в нашем случае — нужно найти распределение вероятностей их величин. В квантовой механике [16, 25] такое распределение может быть получено из матрицы плотности  $\hat{\rho}_{12}(t)$  квантовой системы посредством измерения соответствующих наблюдаемых. Измерение означает установление

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

.

связи микроскопической квантовой наблюдаемой с измеримой на макроскопическом приборе "переменной-указателем". Для S = 1/2 мы выполним ортогональное измерение Неймана, тогда как при S > 1/2 мы применим обобщенные POVMизмерения [16, 25], которые позволяют извлечь большую часть классических корреляций в этом случае.

При ортогональном измерении фон Неймана проводится проецирование состояния  $\hat{\rho}_{12}(t)$  на некоторый полный базис из ортогональных волновых функций  $|\Psi_m\rangle$  с помощью полной системы проекторов:

$$\hat{\Pi}_m = |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|, \quad \sum_m \hat{\Pi}_m = 1.$$
(11)

Для системы с S = 1/2 полный набор взаимно ортогональных проекторов первого спина состоит из двух проекторов общего вида:

$$\hat{\Pi}_{1\pm} = \frac{1}{2} [1 \pm (n_x \hat{\sigma}_{1x} + n_y \hat{\sigma}_{1y} + n_z \hat{\sigma}_{1z})], \qquad (12)$$

где  $n_{\alpha}$  — направляющие косинусы,  $\hat{\sigma}_{\alpha}$  — матрицы Паули,  $\alpha = x, y, z$ .

После проецирования по первому спину редуцированная матрица плотности  $\hat{\rho}_{12}(t)$ , определяемая соотношением (8а), преобразуется к виду

$$\hat{\Pi}_{1}(\hat{\rho}_{12}) = \frac{1}{L} \times \\ \times \left[ 1 + \beta \sum_{m} (\hat{\Pi}_{1m} \otimes \hat{E}_{2}) \Delta \hat{\rho}_{12}(t) (\hat{\Pi}_{1m} \otimes \hat{E}_{2}) \right],$$
(13)

где  $\hat{E}_2$  — единичная матрица. Тем самым мы представили ее в виде ансамбля чистых состояний, описывающих результаты измерений. Поскольку в каждом состоянии наблюдаемая величина теперь имеет вполне определенное значение, то она ведет себя как классическая переменная, необходимая для расчета классических корреляций.

При обобщенных POVM-измерениях функции  $|\Psi_m\rangle$  в операторах (11) могут быть неортогональны. Тогда эти операторы, строго говоря, уже не являются проекторами [25]. Считается, что наиболее близким к состояниям классического момента являются спиновые когерентные состояния (состояния Блоха) [24]:

$$|\theta, \varphi\rangle = R(\theta, \varphi)|S\rangle =$$
  
=  $\sum_{m=-S}^{m=S} (C_{2S}^{S+m})^{1/2} (\cos \theta/2)^{S+m} (e^{i\varphi} \sin \theta/2)^{S-m} |m\rangle$ , (14)

где  $\theta$  — полярный, а  $\varphi$  — азимутальный углы на единичной сфере (сфере Блоха); *С* — биномиальный коэффициент;  $|m\rangle$  — базис из собственных состояний оператора  $S_z$  с определенным значе-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

нием *m* проекции на ось *z*, которое принимает 2S + 1 значений: -S, -S + 1, ..., S - 1, S.

Состояния (14) получаются из основного состояния  $|S\rangle$  с помощью оператора поворота  $\hat{R}(\theta, \phi)$  и являются суперпозицией состояний с разными проекциями *m*. В состоянии (14) средние значения проекций спина:

$$\langle \theta, \varphi | \hat{S}_z | \theta, \varphi \rangle = S \cos \theta, \quad \langle \theta, \varphi | \hat{S}_x | \theta, \varphi \rangle = S \sin \theta \cos \varphi, \langle \theta, \varphi | \hat{S}_y | \theta, \varphi \rangle = S \sin \theta \sin \varphi,$$

те же, что и у классического момента. Для базиса из СКС выполняется условие полноты:

$$\frac{2S+1}{4\pi}\int |\theta,\phi\rangle\langle\theta,\phi|\sin\theta d\theta d\phi=1,$$

однако базис не является ортогональным.

^ (A

Возьмем систему СКС в качестве измерительного базиса в (11) и выполним POVM-измерение на первом спине, которое сводится к умножению  $\hat{\rho}_{12}(t)$  на СКС и вычислению следа. В результате получаем классическую функцию плотности вероятности распределения по значениям углов:

$$\rho_{2}(\theta_{1}\phi_{1};t) =$$

$$= \frac{(2S+1)}{4\pi} \operatorname{Sp}_{1}\{\hat{\rho}_{12}(t) | \theta_{1}, \phi_{1}\rangle \langle \theta_{1}, \phi_{1} | \otimes E_{2}\} = (15)$$

$$= \frac{(2S+1)}{4\pi} \langle \theta_{1}, \phi_{1} | \hat{\rho}_{12}(t) | \theta_{1}, \phi_{1} \rangle.$$

Теперь для вычисления энтропии Шеннона мы должны вычислить интеграл по сфере Блоха:

$$S_{ShN}(\hat{\rho}_{2}(\theta_{1}\varphi_{1};t)) =$$
  
=  $-\int \operatorname{Sp}_{2}\{\hat{\rho}_{2}(\theta_{1}\varphi_{1};t)\log_{2}\hat{\rho}_{2}(\theta_{1}\varphi_{1};t)\}\sin\theta_{1}d\theta_{1}d\varphi_{1}.$ 

Взаимная информация  $I(\hat{\Pi}_1(\hat{\rho}_{12}))$ , вычисленная по формулам (10), (13) и (15) для этой матрицы, будет служить мерой классических корреляций. Однако полученная величина зависит от выбранного базиса (11). В соответствии с рецептом из работы [16] предлагается перебрать все базисы и в качестве универсальной меры взять максимальное значение корреляции  $I(\hat{\Pi}_1(\hat{\rho}_{12}))$ . Такую программу удается выполнить только в некоторых простых случаях, например для двухуровневой системы. Если вычесть из всех корреляций (9) классическую часть, то мы получим их квантовую часть:

$$Q_{12} = I(\hat{\rho}_{12}) - I(\hat{\Pi}_1(\hat{\rho}_{12})).$$
(16)

После проведения минимизации этой величины по измерительным базисам получаем энтропийную меру квантовых корреляций — квантовый дискорд  $D_{12}$  (quantum discord) [16]. Мера из соотношения (16) без проведения оптимизации получила название дискорд, который зависит от измерительного базиса (measurement dependent discord) [16]. Общий случай полного диполь-дипольного взаимодействия с гамильтонианом (1) обсуждается ниже. Предварительно рассмотрим ситуацию, когда система взаимодействует только через "изинговскую" часть гамильтониана (1) (когда поперечное взаимодействие отсутствует). В этом случае, поскольку возможно точное решение задачи, эволюция во времени матрицы (2) может быть записана в явном виде:

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{L} \left[ 1 + \frac{\beta}{2} \left\{ \sum_{i} \hat{S}_{i+1} \prod_{j(\neq i)} \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + \sum_{i} \hat{S}_{i-1} \prod_{j(\neq i)} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) \right\} \right].$$
(17)

Наблюдаемый сигнал ССП (3) имеет вид

$$\Gamma_{zz}(t) = \prod_{j(\neq i)} \frac{\sin(db_{ij}t)}{d\sin(b_{ij}t)}.$$
(18)

При большом числе соседей Z полученное выражение для ССП хорошо аппроксимируется функцией Гаусса:

$$\Gamma_G(t) = \exp\left\{-M_2^{zz}t^2/2\right\}, \quad M_2^{zz} = \frac{4}{3}S(S+1)\sum_j b_{ij}^2.$$
(19)

В реализованном пределе форма ССП не зависит от *S* и поэтому совпадает с формой ССП системы классических магнитных моментов  $\mu = \gamma \hbar \sqrt{S(S+1)}$ , получаемой при переходе к пределу  $S \to \infty$ .

Различие функций (19) и (18) можно оценить по разнице их четвертых моментов:

$$M_{G4} = 3\left(M_2^{zz}\right)^2 = 3\left[\frac{4}{3}S(S+1)\sum_j b_{ij}^2\right]^2,$$

$$M_4^{zz} = 3\left(M_2^{zz}\right)^2 - \frac{48}{45}S(S+1)\sum_j b_{ij}^4(2S^2 - 3S + 6).$$
(20)

Появившаяся разница  $\Delta M_4$  выражена через решеточную сумму с одним суммированием по узлам решетки, тогда как величина момента (20) определяется решеточной суммой с двумя такими суммированиями, содержащейся в  $(M_2^{zz})^2$ , поэтому  $\Delta M_4/M_4^{zz} \sim 1/Z$ .

Означает ли, что при совпадении форм ССП при  $Z \to \infty$ , квантовые корреляции исчезают? Чтобы ответить на этот вопрос, выполним редукцию матрицы плотности (17) [20–22]. Выберем два спина в узлах *i* и *j* и вычислим след в (17) по всем остальным спиновым переменным. Находим

$$\hat{\rho}_{ij}(t) = \frac{1}{L_{ij}} \left[ 1 + \frac{\beta}{2} \left\{ G_{i(j)}(t) \hat{S}_{i+} \exp(-it2b_{ij} \hat{S}_{jz}) + G_{i(j)}(t) \hat{S}_{i-} \exp(it2b_{ij} \hat{S}_{jz}) + G_{j(i)}(t) \hat{S}_{j+} \times \exp(-it2b_{ij} \hat{S}_{iz}) + G_{j(i)}(t) \hat{S}_{j-} \exp(it2b_{ij} \hat{S}_{iz}) \right\} \right],$$

$$G_{i(j)}(t) = \prod_{f(\neq i, j)} \frac{\sin(db_{if}t)}{d\sin(b_{if}t)}, \quad G_{j(i)}(t) = \prod_{f(\neq i, j)} \frac{\sin(db_{jf}t)}{d\sin(b_{jf}t)}.$$
(21)

Для упрощения анализа положим, что все спины занимают в решетке эквивалентные позиции, тогда

$$G_{i(j)}(t) = G_{j(i)}(t) \equiv G_{ij}(t).$$

В этом случае

$$\hat{\rho}_{ij}(t) = \frac{1}{L_{ij}} \left[ 1 + \frac{\beta}{2} G_{ij}(t) \left\{ \hat{S}_{i+} \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + \hat{S}_{i-} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{jz}) + \hat{S}_{j+} \exp(-it2b_{ij}\hat{S}_{iz}) + \hat{S}_{j-} \exp(it2b_{ij}\hat{S}_{iz}) \right\} \right].$$
(22)

Выражение (22) отличается от аналогичного выражения для изолированной пары спинов, полученного в работе [23], заменой  $\tau$  на  $t2b_{ij}$  и  $\beta$  на  $\beta G_{ij}(t)$ . Поэтому, опуская промежуточные вычисления, приведем сразу конечные результаты. Вопервых, для взаимной информации (10) получаем

$$I(\hat{\rho}_{ij}) = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{3 \ln 2} S(S+1) \Big[ 1 - g_{ij}^2(t) \Big], \qquad (23)$$

где

$$g_{ij}(t) = \frac{\sin(db_{ij}t)}{d\sin(b_{ij}t)}.$$

Во-вторых, для классической ( $C_{ij}$ ) и квантовой (квантового дискорда  $D_{ij}$ ) частей корреляций при S = 1/2 имеем

$$C_{ij} = D_{ij} = \frac{1}{2}I(\hat{\rho}_{ij}) = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{8\ln 2}\sin^2(tb_{ij}).$$
 (24)

Результат (24) получен с помощью ортогонального измерения Неймана (13) по одному из спинов с проекторами (12). Наконец, для классической  $(J_{ij})$  и квантовой  $(Q_{ij})$  частей корреляций при S > 1/2 найдем

$$J_{ij} = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{6 \ln 2} \times$$
(25)  
  $\times \{S(S+1) [f_{ij}(t) - g_{ij}^2(t)] + S^2 [1 - g_{ij}^2(t)]\},$   

$$Q_{ij} = I(\hat{\rho}_{ij}) - J_{ij} = \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{6 \ln 2} \times$$
(26)  
  $\times \{S(S+1) [1 - f_{ij}(t)] + S [1 - g_{ij}^2(t)]\},$ 

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

где

$$f_{ij}(t) = \sum_{n=0}^{n=2S} C_{2S}^n \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} (-1)^n \left(\sin tb_{ij}\right)^{2n}.$$

Здесь  $C_{2S}^n$  — биномиальный коэффициент (число сочетаний).

Формула (25) получена с помощью обобщенных РОVМ-измерений (15) с базисом из СКС (14).

Приведенные выражения (25) и (26) описывают эволюцию во времени искомых частей корреляций. Для качественного анализа их поведения при большом числе соседей *Z* обратим внимание на то, что в этом случае функция  $G_{ij}(t)$  из формулы (21) быстро затухает при временах порядка  $t \ge 1/\sqrt{M_2^{zz}}$ . На этом временно́м масштабе

$$|b_{ij}t| \sim \sqrt{b_{ij}^2/M_2^{zz}} \sim 1/\sqrt{Z} \ll 1$$

Следовательно, в (23), (25) и (26) в функциях  $f_{ij}(t)$ ,  $g_{ij}(t)$  и sin  $tb_{ij}$  можно оставить первые члены разложения по времени:

$$I(\hat{\rho}_{ij}) \approx \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{9 \ln 2} 4[S(S+1)b_{ij}t]^2, \qquad (27)$$

$$Q_{ij} \approx \frac{(\beta G_{ij}(t))^2}{9 \ln 2} 4 (S b_{ij} t)^2 (S+1).$$
(28)

Подчеркнем еще раз, что формулы (27), (28) адекватны не только при малых, но и при больших временах, поскольку их растущие члены, возникшие при упомянутом разложении функций, купируются быстро затухающей функцией  $G_{ij}(t)$ .

Таким образом, для относительной доли квантовой корреляции найдем

$$Q_{ij}/I(\hat{\rho}_{ij}) \approx 1/(S+1).$$
 (29)

Как следует из (29), при увеличении S доля квантовых корреляций уменьшается. Отметим, что для S = 1/2 соотношение (29) дает ее значение, равное 2/3, тогда как из (24) получаем 1/2. Расхождение связано с различиями в методах измерений.

Рассмотрим теперь систему с полным гамильтонианом (1). Взаимодействие между поперечными спиновыми компонентами больше не позволяет выписать явную временну́ю зависимость матрицы плотности в простом виде (17). Для ее нахождения воспользуемся методом разложения по полной системе ортогональных операторов [k][26–28]. В этом представлении

$$\hat{S}_{x}(t) = \hat{U}(t)\hat{S}_{x}\hat{U}^{-1}(t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_{k}(t)[k].$$
(30)

Исходный оператор  $[0) = \hat{S}_x$ . Каждый последующий оператор базиса получается из предыдуще-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

го путем вычисления коммутатора с гамильтонианом в соответствии с рекуррентным уравнением:

$$[1) = i [\hat{H}_{d}, [0)], [k+1) = i [\hat{H}_{d}, [k)] + + v_{k-1}^{2} [k-1] \operatorname{прu} k \ge 1,$$
(31)  
$$v_{k}^{2} = \operatorname{Sp}\{(k+1|k+1)\}/\operatorname{Sp}\{(k|k)\}.$$

Для амплитуд  $A_k(t)$  в работах [26, 27] была получена (фактически бесконечная) система зацепляющихся дифференциальных уравнений:

$$\dot{A}_0(t) = -v_0^2 A_1(t), \quad \dot{A}_k(t) = A_{k-1}(t) - v_k^2 A_{k+1}(t)$$
  
при  $k \ge 1.$  (32)

Во избежание путаницы обратим внимание на некоторое различие в определении амплитуд  $A_k(t)$ в работах [26] и [27]. Разница состоит в множителе  $(i)^k$ . Мы выбрали вариант работы [27], при котором амплитуды  $A_k(t)$  не содержат мнимой части, поскольку множитель  $(i)^k$  включен в определение операторов [k). Параметры { $v_k$ }, значения которых определяют решение системы (28), выражаются однозначно через моменты линии поглощения ЯМР [26]. В частности,

$$v_0^2 = M_2 = \frac{9}{4} \sum_j b_{ij}^2, \quad v_1^2 = (M_4 - M_2^2) / M_2,$$
  

$$v_2^2 = (M_2 M_6 - M_4^2) / (M_4 - M_2^2) M_2,$$
(33)

где  $M_2, M_4, M_6$  — второй, четвертый и шестой моменты линии поглощения ЯМР.

Подставив (30) в (8), проведем редукцию. Выберем два спина в узлах *i* и *j* и вычислим след в (8) по всем остальным спиновым переменным. В результате получим

$$\hat{\rho}_{ij}(t) = \frac{1}{L_{ij}} \left[ 1 + \beta \sum_{k=0}^{\infty} A_k(t) \frac{L_{ij}}{L} \sup_{\neq i,j} [k] \right].$$
(34)

Для первых двух ортогональных операторов находим

$$\frac{1}{L} \sup_{\neq i,j} [0] = \frac{1}{L} \sup_{\neq i,j} \sum_{f} \hat{S}_{xf} = \frac{1}{L_{ij}} (\hat{S}_{xi} + \hat{S}_{xj}), \quad (35)$$

$$\frac{1}{L} \sum_{\neq i,j} [1] = \frac{i}{L} \sum_{\neq i,j} [\hat{H}_d, \hat{S}_x] = -\frac{2}{L_{ij}} (b_{ij} - a_{ij}) \times (\hat{S}_{vi} \hat{S}_{zi} + \hat{S}_{vi} \hat{S}_{zi}), \quad a_{ij} = -b_{ij}/2.$$
(36)

Вклад в (34) от ортогональных операторов более высокого порядка возможен в двух случаях: если между выбранными спинами *i* и *j* непосредственное взаимодействие обратится в нуль, что соответствует, например, ситуации, когда угол вектора  $r_{ij}$  с магнитным полем  $\theta_{ij}$  равен "магическому" значению, равному 54°44′. В этом случае отличен от нуля вклад из вектора [3] через промежуточный спин *f* с константой  $b_{ij}b_{jf}^2$ . При S > 1/2

ортогональные операторы высокого порядка образуются из произведений спиновых операторов не только разных узлов, но и одного и того же узла. Например, в [2) будет вклад  $\hat{S}_{xi} \{ \hat{S}_{zi}^2 - S(S+1)/3 \}$ , а в [3) - вклад  $\hat{S}_{yi} \{ \hat{S}_{zj}^3 - \hat{S}_{zj} (3S^2 + 3S - 1)/5 \}$ . Мы будем пренебрегать этими вкладами в (34), поскольку они не содержат новых качественных свойств, а являются малыми поправками к вкладам от следов в выражениях (35) и (36). Незначительность поправок связана с разницей во временной зависимости при малых временах амплитуд разного порядка:  $A_k(t) \sim t^k$ . Из-за быстрого затухания амплитуд при временах порядка  $t \ge 1/\sqrt{M_2}$  каждая степень t добавляет малый множитель  $|b_{ij}t| \sim \sqrt{b_{ij}^2/M_2} \sim 1/\sqrt{Z} \ll 1$ . Таким образом, проведенная редукция к двухчастичной матрице плотности представляется корректным приближением для систем, содержащих большое число эквивалентных ближайших соседей Z. Это также полностью соответствует результатам расчетов ССП для кристаллов с большими числами Z на основе модели "парных взаимодействий" [29, 30].

Сохраняя в (34) два вклада: (35) и (36), найдем

$$\hat{\rho}_{ij}(t) \approx \frac{1}{L_{ij}} \left[ 1 + \beta A_0(t) (\hat{S}_{xi} + \hat{S}_{xj}) + \beta A_1(t) B_{ij} (\hat{S}_{yi} \hat{S}_{zj} + \hat{S}_{yj} \hat{S}_{zi}) \right],$$
(37)

где  $B_{ij} = -2(b_{ij} - a_{ij}) = -3b_{ij}$ для гамильтониана (1). Наконец, при дальнейшей редукции до одного спина получаем

$$\hat{\rho}_{i(j)}(t) \approx \frac{1}{d} \left[ 1 + \beta A_0(t) \hat{S}_{xi(j)} \right].$$
 (38)

Подставив (37) в (3), находим  $A_0(t) = \Gamma_0(t)$  и, как следует из соотношений (32),  $A_1(t)$  – производная ССП.

Формула для матрицы плотности (37) вполне аналогична выражению, полученному в работе [23] при малых временах для изолированной пары спинов. Поэтому, опуская промежуточные вычисления, приведем сразу конечные результаты. Для взаимной информации получаем

$$I(\hat{\rho}_{ij}) \approx \frac{\beta^2}{9 \ln 2} \left[ S(S + 1) B_{ij} A_1(t) \right]^2 = \frac{\beta^2 b_{ij}^2}{M_2 \ln 2} \left[ S(S + 1) \dot{A}_0(t) \right]^2.$$
(39)

При преобразовании в (39) использованы формулы (32) и (34). Квантовый дискорд  $D_{ij}$  (при S = 1/2) и квантовая часть корреляций  $Q_{ij}$  (при S > 1/2) связаны с  $I(\hat{\rho}_{ij})$  из (39) теми же соотношениями (24) и (29), что и в предыдущем примере:

$$C_{ij} = D_{ij} = I(\hat{\rho}_{ij})/2, \ Q_{ij} \approx I(\hat{\rho}_{ij})/(S+1).$$

На основании полученных результатов заключаем, что временна́я зависимость взаимной информации (39) и квантовой части корреляций определяется через производную ССП. При этом быстрое затухание парных корреляций и уменьшение их максимальных значений с ростом числа соседей Z не означает ослабление коррелированности, а означает лишь переток парных корреляций в более сложные многоспиновые корреляции. Мерой полной коррелированности может служить полная взаимная информация [16, 31]:

$$T(\rho) = \sum_{i} S_{N}(\rho_{i}) - S_{N}(\rho) \approx$$

$$\approx \frac{\beta^{2}}{3 \ln 2} S(S+1) [1 - A_{0}^{2}(t)].$$
(40)

В начальный момент времени  $A_0^2(0) = 1$  и  $T(\rho) = 0$ .

На больших временах  $A_0^2(t)$  обращается в нуль, поэтому  $T(\rho)$  достигает предельного значения, определяемого начальными условиями: поляризацией  $\beta$  при данных температуре и магнитном поле.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как известно, квазиклассическое описание квантовых систем справедливо [32], если волновая функция имеет большое число узлов, т.е. в пределе больших квантовых чисел. В частности, для момента количества движения квазиклассический переход имеет вид [32]

$$\Lambda^2 = \lim_{\hbar \to 0, l \to \infty} \hbar^2 l(l+1) = \text{const.}$$

В том случае, когда момент количества движения имеет спиновое происхождение, ситуация несколько осложняется, так как спин — чисто квантовое свойство. Тем не менее, поскольку частицы обладают связанным со спином магнитным моментом, обычно полагают, что указанный предельный переход в известном отношении справедлив и для спинов.

Упомянутый предельный переход имеет и другой аспект. Здесь можно процитировать работу Фишера [33]. Непременным атрибутом для операторов спинов являются коммутационные соотношения

$$S_x S_y - S_y S_x = i S_z, \dots$$

В соответствии с рецептом Фишера [33] следует вынести "длину спина" *S* в коммутационных соотношениях за скобки и поделить обе части на  $S^2$ ; при  $S \rightarrow \infty$  коммутационные соотношения обратятся в нуль, что справедливо лишь для классических частиц (см. также [32]). Этот факт лишь подчеркивает, что спин является сугубо "квантовым"

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

свойством. Однако, как следует из изложенного выше, подобная несколько "примитивная" интерпретация квазиклассического перехода должна быть усовершенствована по крайней мере для описания динамики многочастичных систем.

Проведенное исследование показало следующее. Хотя при большом числе соседей Z ССП квантовых спинов и классических магнитных моментов по форме в значительной степени совпадают; сказанное не означает тем не менее, что полностью теряются квантовые свойства. В каждой паре спинов системы доля квантовых корреляций изменяется от 1/2 до 1/(S+1) при больших значениях S. Квантовые же свойства полностью исчезают лишь при дополнительном предельном переходе:  $S \to \infty$ . Предел  $Z \to \infty$  является недостаточным. Близость форм ССП означает, что измеримые классические корреляции и "неизмеримые" (теряемые при измерении) квантовые корреляции влияют на ССП одинаковым образом. Таким образом, ненаблюдаемые одновременно спиновые компоненты  $\hat{S}_{x}, \hat{S}_{y}, \hat{S}_{z}$  способны, однако, одновременно давать вклад в динамику спиновой системы. Вследствие этого масштаб временной зависимости задается величиной S(S + 1), а не  $S^2$ , где S – максимальное значение наблюдаемой проекции на какую-либо ось.

В заключение отметим, что за последние годы были установлены важные соотношения, подтвержденные экспериментально, позволяющие исследовать квантовые корреляции не только по измерению ВКФ, но и, например, по данным о магнитной восприимчивости и другим физическим параметрам [34].

Исследование выполнено в рамках госзадания 0082-2019-0001 (регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679.
- Абрагам А. Ядерный магнетизм. Гл. 4, 10. М.: Издво иностр. лит., 1963.
- 3. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.
- 4. Блюмих Б. Основы ЯМР. М.: Техносфера, 2007.
- Schneder R.H., Schmiedel H. // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. P. 298.
- Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 684.

- 7. *Холево А.С.* // Информац. технологии и вычисл. системы. 2010. Т. 3. С. 39.
- *Pezze L., Smerzi A.* // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. № 3. P. 0034.
- 9. Завельский В.О., Лундин А.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. С. 6.
- 10. Лундин А.А., Зобов В.Е. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 2(8). С. 354.
- 11. Jensen Knak S.J., Platz O. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 31.
- Lundin A.A., Zobov V.E. // J. Magnet. Reson. 1977. V. 26. C. 229.
- 13. *Elsayed T.A., Fine B.V.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 094424.
- 14. Starkov G.A., Fine B.V. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 214421.
- Navez P., Starkov G.A., Fine B.V. // Europ. Phys. J. 2019. V. 227. P. 2013.
- Modi K., Brodutch A., Cable H. et al. // Rev. Mod. Phys. 2012. V. 84. P. 1655.
- Zobov V.E., Lundin A.A. // Appl. Magn. Res. 2014. V. 45. P. 1169.
- 18. *Тер-Хаар Д.* Основы Гамильтоновой механики. Гл. 5. М.: Наука, 1974.
- Jensen S.K. Knak, Hansen E. Kjaersgaard // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 2910.
- 20. Fel'dman E.B., Zenchuk A.I. // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. P. 012303.
- 21. *Fel'dman E.B., Zenchuk A.I.* // Quantum Inform. Proc. 2014. V.13. P.201.
- 22. Fel'dman E.B, Kuznetsova E.I., Yurishchev M.A. // J. Phys. A: Math. Theor. 2012. V. 45. P. 475304.
- 23. Зобов В.Е. // ТМФ. 2013. Т. 177. С. 111.
- 24. Arrechi F.T., Courtens E., Gilmore R., Thomas H. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 2211.
- 25. Прескилл Д. Квантовая информация и квантовые вычисления. Т. 1. М.–Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2008.
- 26. Lado F., Memory J.D., Parker G.W. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 1406.
- 27. Lee M.H. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1579.
- 28. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. Вып. 6(12). С. 1047.
- Лундин А.А., Макаренко А.В. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. Вып. 3(9). С. 999.
- 30. Лундин А.А. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. Вып. 1(7). С. 352.
- Groisman B., Popescu S., Winter A. // Phys. Rev. A. 2005. V. 72. P. 032317.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. С. 237.
- 33. Fisher M.E. // Amer. J. Phys. 1964. V. 32. P. 343.
- 34. Алдошин С.М., Фельдман Э.Б., Юрищев М.А. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. Вып. 5. С. 940.

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 678.03

# ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА СТРУКТУРУ И ДИНАМИКУ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЛАКТИДА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

© 2021 г. Ю. В. Тертышная<sup>1, 2\*</sup>, С. Г. Карпова<sup>1</sup>, М. В. Подзорова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

> \**E-mail: terj@rambler.ru* Поступила в редакцию 20.11.2020; после доработки 25.12.2020; принята в печать 20.01.2021

В работе исследовано влияние озона на структурно-динамические характеристики полимерных смесей полилактид — полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) различного состава. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что сегментарная подвижность в аморфной фазе выше в смесях с преобладанием полиэтилена. После озонирования при  $T = (20 \pm 2)^{\circ}$ С в течение 16 ч время корреляции вращения зонда снижается для всех образцов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определено, что температура плавления полилактида уменьшается на 2–4°С, температура стеклования — на 1–3°С, при этом степень кристалличности увеличивается на 3–6%. В процессе озонирования у ПЭНП наблюдается снижение теплофизических характеристик.

*Ключевые слова:* озон, полилактид, полиэтилен, время корреляции, теплофизические характеристики. **DOI:** 10.31857/S0207401X21090090

# введение

В результате переработки полимеров, а также при эксплуатации полимерных материалов на них оказывают влияние различные агрессивные факторы. К одному из них относится озон, который инициирует процессы деградации, протекающие в полимерах. Основная роль в цепных реакциях окисления принадлежит пероксидным и гидропероксидным соединениям, которые образуются на первых стадиях окисления, но данные соединения являются неустойчивыми, поэтому они быстро распадаются на свободные радикалы и дают начало новым цепям окислительных реакций.

Озон — один из самых мощных окислителей. Он вызывает окислительную деструкцию различных материалов, в результате чего в большинстве случаев они теряют свои эксплуатационные свойства [1]. Следует отметить, что озон может быть полезным или вредным в зависимости от того, где он находится в атмосфере. Озон в стратосфере образует важный и очень эффективный защитный барьер от вредного ультрафиолетового излучения. Однако тропосферный озон вреден для здоровья человека и растительности [1, 2].

В то же время озонирование является одним из эффективных способов очистки сточных вод [3], а также успешно применяется в медицинских целях при дезинфекции [4]. Исследователи доказали, что озон может детоксифицировать микотоксины и убивать бактерии [5-7]. Область применения озона не ограничивается медициной, он также может быть использован для модификации поверхности материалов. В случае с полимерами обработка поверхностного слоя озоном улучшает его адгезионные свойства, а также позволяет вводить в полимер специфические функциональные компоненты [8-10], благодаря чему последний обретает новые свойства. Процесс деградации, инициируемый озоном, рассматривался в работах [8, 11, 12] в отношении различных видов полимеров. Биоразлагаемые полимеры, а также композиционные материалы на их основе все активнее применяются во многих областях, поэтому процессы их старения и разрушения под действием агрессивных факторов, в том числе озона, необходимо исследовать и анализировать [13].

В данной работе проведено исследование влияния озона на смеси полилактид – полиэтилен низкой плотности (ПЛА–ПЭНП). Полилактид – термопластичный линейный полиэфир, получаемый из возобновляемых источников сырья: отходов зернового и свекловичного производств [14]. Полилактид совместим с организмом человека, хорошо подвергается гидролитической деградации не только в дистиллированной воде, но и в других средах [15–18]. Однако у него есть недостаток – низкое значение относительного удлинения [19]. Для улучшения механических свойств в матрицу ПЛА вводят различные типы наполнителей или полимеры других классов. В представленной работе использовался синтетический крупнотоннажный полиолефин — полиэтилен низкой плотности, смешение с которым позволит улучшить эластичность ПЛА, расширить сферу применения полимерного материала, а также сохранить способность к разрушению в окружающей среде, свойственную ПЛА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Получение образцов

В работе были исследованы пленки на основе биоразлагаемого полимера – полилактида марки 4032D производства компании Nature works (США) со среднечисловой молекулярной массой  $1.7 \cdot 10^5$  г/моль, с плотностью 1.24 г/см<sup>3</sup> и показателем текучести расплава (ПТР), равным 3-4 г/ 10 мин, а также пленки синтетического полимера полиэтилена низкой плотности компании НефтеХимСэвилен (Россия) с молекулярной массой  $2.0 \cdot 10^5$  г/моль, плотностью 0.919 г/см<sup>3</sup> и ПТР = = 1.5-2.0 г/10 мин. Предварительное смешение осуществляли в течение 5 мин в смесителе роторного типа (Россия) при  $T = (180 \pm 2)$  °С и скорости врашения роторов 20 об/мин. Затем полученный материал измельчали. Пленочные образцы толщиной 100—110 мкм при температуре T = 180-182°С получали методом прессования на гидравлическом прессе ПРГ-10 (Россия) с электронным блоком для нагрева плит. Содержание ПЛА в смеси было следующим: 20, 30, 50, 70, 80, 100 мас.%.

## Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплофизические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре NETZSCH POLYMA 214 (Германия). Нагревание и охлаждение образцов осуществлялось в температурном диапазоне 30-200 °C при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла (5 ± 0.3) мг. Точность измерения температуры была равна 0.1 °C.

Величину степени кристалличности  $\chi_{\kappa p}$  рассчитывали по формуле

$$\chi_{\rm kp}(\%) = 100 \left( \Delta H_{\rm nn} / \Delta H^*_{\rm nn} \right), \tag{1}$$

где теплота плавления идеального кристалла ПЛА  $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93.1 \text{ Дж/г [20]},$ для полиэтилена  $\Delta H_{\text{пл}}^* = 293 \text{ Дж/г [21]}.$ 

#### Электронный парамагнитный резонанс

Молекулярную динамику в аморфных областях полимеров исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

проводили на спектрометре ЭПР-В (Россия). Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1) вводили в пленки из паровой фазы при 50°С. Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции  $\tau_c$ , используя формулу [22]

$$\tau_c = \Delta H_+ \left[ \left( I_+ / I_- \right)^{0.5} - 1 \right] \cdot 6.65 \cdot 10^{-10}, \tag{2}$$

где  $\Delta H_+$  — ширина низкопольной компоненты спектра,  $I_+/I_-$  — отношение интенсивностей низкопольной и высокопольной компонент соответственно.

# Озонирование

Озонирование пленочных образцов в течение определенного времени проводили при атмосферном давлении и  $T = (20 \pm 2)$ °С в атмосфере озоно-кислородной смеси с парциальной концентрацией озона, равной  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активаторами процесса старения полимеров являются озон, синглетный кислород, а также перекиси и гидропероксидные соединения, образующиеся в результате воздействия различных видов излучений, кислорода и т.д. Возможными источниками свободных радикалов могут служить примеси, остатки катализатора и продукты окисления, образовавшиеся в процессе получения образцов. В работе все образцы были получены в одинаковых условиях, т.е. обладали подобной термической историей.

Начальные стадии схемы окисления могут быть представлены в общем виде [23, 24]:

$$RH + O_2 \rightarrow R^* + HOO^*,$$
$$R^* + O_2 \rightarrow RO_2^*,$$
$$RO_2^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$$

При действии озона на полимерный материал могут меняться многие характеристики полимерной матрицы, начиная от теплофизических и заканчивая видимыми дефектами поверхности (субмикро- и микротрещинами) при глубоких степенях протекания деструкционных процессов. В аморфно-кристаллических полимерах, как известно, процесс разрушения начинается в аморфной фазе. Такие изменения можно регистрировать методом ЭПР с помощью зонда-радикала. Известно, что метод ЭПР относится к важнейшим физическим методам исследования, связанным с изучением результатов взаимодействия молекул вещества с внешним магнитным полем. На рис. 1 представлены спектры ЭПР исходных образцов и после воздействия на них озона в течение 8 ч. Заметно,



**Рис. 1.** ЭПР-спектры образцов смесей ПЛА–ПЭНП – исходных (*a*) и после воздействия озона в течение 8 ч (б) следующих составов (мас.%): *1* – чистый ПЛА, *2* – 20 : 80, *3* – 30 : 70, *4* – 80 : 20, *5* – 70 : 30, *6* – чистый ПЭНП.

что вид спектров-триплетов после процесса озонирования меняется, что говорит об изменениях в структурно-динамических параметрах смесей.

Согласно данным ЭПР проведен расчет времени корреляции  $\tau_c$  по формуле (2) для образцов различных составов — исходных и после воздействия на них озона (табл. 1). Можно видеть, что в исходных смесях время корреляции вращения зонда в ПЛА на порядок выше, чем в ПЭНП, что свидетельствует о более плотной аморфной фазе и меньшей сегментарной подвижности ПЛА по сравнению с ПЭНП. Для смеси, содержащей 70 и 80 мас.% ПЛА, значение  $\tau_c$  еще сохраняет порядок величины, характерный для 100%-ного содержания ПЛА, но для смесей, содержащих 50 мас.% ПЛА и меньше, значение  $\tau_c$  стремится к величине времени корреляции, полученной для ПЭНП. Отсутствие аддитивности значений  $\tau_c$  в смесях подтверждает тот факт, что в них важную роль играют межфазные взаимодействия и гетерогенность системы. Зависимость концентрации зонда-радикала от состава смеси показана на рис. 2, согласно которому концентрация радикала значительно увеличивается с преобладанием ПЭНП в смеси, что говорит об уменьшении плотности аморфной фазы в вышеуказанных смесях и более легком проникновении радикала. В процессе озонирования значение  $\tau_c$  уменьшается для всех образцов, что, возможно, является следствием частичного разрушении аморфной фазы, а также результатом

| Содержание ПЛА    | $	au_c \cdot 10^{-10}  \mathrm{c}^{-1}$ |                               |                               |                                |
|-------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| в матрице, мас. % | исходные<br>значения                    | озонирование<br>в течение 4 ч | озонирование<br>в течение 8 ч | озонирование<br>в течение 16 ч |
| 100               | 53.4                                    | 50.8                          | 48.5                          | 40.3                           |
| 80                | 17.6                                    | 14.7                          | 13.0                          | 8.1                            |
| 70                | 10.1                                    | 8.6                           | 7.6                           | 5.4                            |
| 50                | 7.5                                     | 6.2                           | 5.8                           | 5.2                            |
| 30                | 4.8                                     | 4.2                           | 4.0                           | 3.5                            |
| 20                | 4.2                                     | 4.0                           | 3.8                           | 3.0                            |
| 0                 | 4.5                                     | 4.0                           | 3.6                           | 3.0                            |

Таблица 1. Время корреляции зонда (ТЕМПО-1) в образцах смесей ПЛА/ПЭНП – исходных и после их озонирования

протекания окислительной деструкции и увеличения дефектности в аморфных областях смесей.

Для контроля теплофизических характеристик образцов смеси ПЛА-ПЭНП был использован метод ДСК. На рис. 3 представлена зависимость температуры стеклования (Т<sub>с</sub>) ПЛА от времени озонолиза. Согласно эксперименту, величина Т<sub>с</sub> чистого ПЛА изменяется незначительно, а в смесях, содержащих 50 и более мас.% ПЭНП – уменьшается на 2-3°С, что, по-видимому, можно объяснить окислением ПЭНП, который активнее подвергается воздействию окисляющего фактора [25, 26]. После воздействия озона в течение 4 ч температура плавления и степень кристалличности ПЛА и ПЭНП практически не изменились, поэтому эти величины не приведены в табл. 2. После 8-часового действия озона наблюдается (табл. 2) снижение на 1-3°C температуры плавления ПЛА для





Рис. 2. Зависимость концентрации зонд-радикала от состава смеси ПЛА-ПЭНП.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021



**Рис. 3.** Зависимость температуры стеклования ПЛА от времени озонирования образцов смесей ПЛА– ПЭНП следующих составов (мас.%): *1* – чистый ПЛА, *2* – 70 : 30, *3* – 50 : 50, *4* – 30 : 70.

### ТЕРТЫШНАЯ и др.

| Состав смеси       |                      | $(T_{\rm fild} \pm 0.1)^{\circ}{ m C}$ |                            |                      | $(\chi_{\kappa p} \pm 0.7)$ % |                            |
|--------------------|----------------------|--|----------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------------|
| ПЛА/ПЭНП,<br>мас.% | исходные<br>значения | после 8 ч<br>озонирования              | после 16 ч<br>озонирования | исходные<br>значения | после 8 ч<br>озонирования     | после 16 ч<br>озонирования |
| 100/0              | 165/—                | 165/—                                  | 164/-                      | 45                   | 47                            | 50                         |
| 80/20              | 164/104              | 162/103                                | 161/101                    | 40/17                | 42/15                         | 44/14                      |
| 70/30              | 163/103              | 161/102                                | 160/101                    | 39/17                | 43/14                         | 45/13                      |
| 50/50              | 164/103              | 162/102                                | 160/100                    | 51/19                | 53/17                         | 56/16                      |
| 30/70              | 164/104              | 162/103                                | 160/99                     | 50/16                | 52/14                         | 56/12                      |
| 20/80              | 163/103              | 162/103                                | 159/100                    | 41/18                | 43/17                         | 45/15                      |
| 0/100              | -/104                | -/102                                  | -/100                      | 21                   | 17                            | 14                         |

Таблица 2. Теплофизические характеристики образцов смесей ПЛА/ПЭНП – исходных и после их озонирования в течение 8 и 16 ч

Подобный эффект увеличения степени кристалличности ПЛА при действии озона наблюдали авторы работы [2]. Они исследовали длительное воздействие озона и показали, что величина  $\chi_{\rm кр}$  после озонирования в течение 1 мес увеличивается в 2 раза. Изменения, происходящие в полимерном материале при озонолизе, определяли в [2] методом ИК-спектроскопии и обнаружили появление полосы при 1672 см<sup>-1</sup>, которая относится к колебаниям С=С-связи, вследствие чего была предложена схема воздействия озона на ПЛА (рис. 4). Важно отметить, что авторы данного исследования наблюдали появление такой полосы (при 1654 см<sup>-1</sup> с некоторым сдвигом) при действии УФ-излучения на смеси ПЛА–ПЭНП (рис. 5) [29]. Следовательно, можно говорить о том, что механизм образования С=С-связи при разрушении ПЛА, известный как механизм Норриша II (рис. 4), проявляется при протекании окислительного процесса по радикальному механизму независимо от того, какой агрессивный фактор выступает инициатором: квант света или молекула озона [30]. В первом случае под действием света (*h*у) происходит



Рис. 4. Механизм воздействия озона на полилактид [2].

54



**Рис. 5.** ИК-спектр ПЛА до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения в течение 50 ч ( $\lambda = 254$  нм).

инициирование радикального фотоокислительного процесса; в случае озона происходит распад его молекулы:  $O_3 \rightarrow O_2 + O^{*}$ , и образуется радикал, который вступает в реакцию с полимером. Далее процесс протекает по радикальному механизму с образованием C=C-связи в матрице ПЛА.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что воздействие озона на смеси ПЛА– ПЭНП вызывает увеличение степени кристалличности ПЛА и ее снижение для ПЭНП. Степень кристалличности ПЛА повышается с увеличением времени действия озона. Температуры плавления ПЛА и ПЭНП и температура стеклования ПЛА при этом несколько снижаются.

Методом ЭПР показано, что плотность аморфной фазы увеличивается, а сегментарная подвижность в смесях с преобладанием ПЛА снижается. В процессе озонирования время корреляции зондарадикала уменьшается для смесей всех составов, меняется вид ЭПР-спектров образцов, что свидетельствует об изменениях в структуре, происходящих в аморфной фазе смесей ПЛА–ПЭНП.

При сопоставлении схем протекания процессов озонолиза и фотодеструкции в матрице ПЛА обнаружено, что разрушение полилактида происходит по одному и тому же механизму — механизму Норриша II.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) "Новые материалы и технологии" и Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Работа поддержана внутренним грантом РЭУ им. Г.В. Плеханова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ge D., Zeng Z., Arowo M. et al. // Chemosphere. 2016.
   V. 146. P. 413; https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.058
- Olewnik-Kruszkowska E., Nowaczyk J., Kadac K. // Polym. Test. 2016. V. 56. P. 299:
  - https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.030
- Zhou H., Liu J., Xia H. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 269. P. 245; https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.116
- Wang L., Luo Y., Luo X. et al. // Food Control. 2016. V. 66. P. 137; https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.01.038
- Zeng Z., Zou H., Li X. et al. // Chem. Eng. J. 2013. V. 229. P. 404; https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.018
- Huang C., Shi Y., Gamal El-Din M., Liu Y. // Intern. Biodeterior. Biodegr. 2016. V. 112. P. 31; https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.037
- Olewnik-Kruszkowska E., Nowaczyk J., Kadac K. // Polym. Test. 2017. V. 60. P. 283; https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.009

- Verkuijlen R.O.F., Van Dongen M.H.A., Stevens A.A.E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 290. P. 381; https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.089
- Mahfoudh A., Poncin-Epaillard F., Moisan M., Barbeau J. // Surf. Sci. 2010. V. 604. P. 1487; https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.05.013
- Delplanque A., Henry E., Lautru J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 280; https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.053
- Meijers G., Gijsman P. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 74. P. 387; https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00160-4
- Yue W., He R., Yao P., Wei Y. // Carbohydr. Polym. 2009. V. 77. P. 639; https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.015
- Miwa S., Ohtake Y., Kawahara S. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 128. P. 193; https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.013
- 14. *Garlotta D.* // J. Polym. Environ. 2001. V. 9. P. 63; https://doi.org/10.1023/A:1020200822435
- Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 84; https://doi.org/10.7868/S0207401X17060140
- 16. *Piemonte V., Gironi F. //* J. Polym. Environ. 2013. V. 21. P. 313;
  - https://doi.org/10.1007/s10924-012-0547-x
- Тертышная Ю.В., Попов А.А. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 9. С. 42; https://doi.org/10.31044/1994-6260-2019-0-9-42-47
- Olewnik-Kruszkowska E. // Polym. Degrad. Stab. 2016.
   V. 129. P. 87; https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009

- 19. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 9. С. 57; https://doi.org/10.7868/S0207401X14090076
- Lim L-T., Auras R., Rubino M. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820; https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
- 21. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 6. С. 737; https://doi.org/10.1134/S0044461819060069
- Zhou X., Feng J.C., Yi J. J., Wang L. // Materials & Design. 2013. № 49. P. 502; https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.069
- 23. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М: Наука, 1988.
- 24. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990. 287 с.
- 25. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Монахова Т.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 80; https://doi.org/10.1134/S0207401X19030105
- 26. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Монахова Т.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 64.
- 27. Okihara T., Okumura K., Kawaguchi A. // J. Macromol. Sci. Phys. 2003. V. 42. P. 875.
- Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Шаталова О.В., и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 1. С. 54; https://doi.org/10.7868/S2308112016010119
- Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57; https://doi.org/10.31857/S0207401X20010173
- 30. *Ларин И.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 81; https://doi.org/10.1134/S0207401X1905008X

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 577.125; 591 : 242.2

# РОЛЬ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В ОЦЕНКЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ВОЗДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ НА БИООБЪЕКТЫ

© 2021 г. Л. Н. Шишкина<sup>1\*</sup>, М. В. Козлов<sup>1</sup>, А. Ю. Повх<sup>1</sup>, В. О. Швыдкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: shishkina@sky.chph.ras.ru

12-тап. snishkna@sky.cnpn.ras.ra Поступила в редакцию 12.11.2020; после доработки 23.12.2020; принята в печать 20.01.2021

Изучено воздействие химических токсикантов разных групп (поверхностно-активное вещество, ацетон, тиофосфат натрия, отходы целлюлозно-бумажного производства) на состояние процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в модельной системе (спонтанное низкотемпературное окисление лецитина в полярной среде) и на организм лабораторных мышей. Анализ состояния окислительных процессов в модельной системе и в печени мышей показал, что в системах разной сложности химические токсиканты оказывают воздействие на состояние липидного компонента мембран в зависимости от начальной интенсивность ПОЛ. Воздействие токсикантов на биообъекты вызывает нарушения регуляции ПОЛ независимо от их природы и способа поступления в организм и является основной причиной их токсичности.

*Ключевые слова:* перекисное окисление, липиды, комплексообразовние, регуляция, лецитин, тиофосфат натрия, Твин-80, ацетон, черный щелок.

DOI: 10.31857/S0207401X21090089

Рост антропогенной нагрузки на биоту вызывает необходимость детального изучения механизма ее воздействия на различные системы, чтобы адекватно оценить последствия влияния неблагоприятных экологических факторов разной природы на биологические объекты. Однако прогнозирование последствий действия таких факторов затруднено прежде всего из-за отсутствия выраженных эффектов на уровне организма при повреждающих воздействиях токсикантов в фоновых концентрациях. Способность химических токсикантов перемещаться на значительные расстояния от очагов загрязнения обусловливает необходимость анализа механизма их совместного действия в малых дозах на биологические объекты разной степени сложности. Оценка последствий воздействия неблагоприятных экологических факторов на организм и первичный отбор наиболее перспективных соединений, способных минимизировать эти последствия, требуют разработки модельных систем и поиска адекватных информативных тестов [1].

Важность свободнорадикальных реакций, протекающих в разных компартментах клетки, в регуляции клеточного метаболизма в норме в настоящее время является общепризнанной [2–5]. Перекисное окисление липидов (ПОЛ) в эволюционном плане является одной из наиболее ранних регуляторных систем защиты организма от действия повреждающих факторов [6]. На основании этого предложена физико-химическая система регуляции ПОЛ, поддерживающая его стационарность в норме, в качестве основы экологического мониторинга [7].

Интенсификация ПОЛ активными формами кислорода, т.е. свободными гидроксильными и кислородсодержащими радикалами и органическими и неорганическими пероксидами, рассматривается как основная причина развития окислительного стресса в организме [8]. Последний играет важную роль медиатора поражения липидов, белков и ДНК [9, 10]. Предполагается, что способность химических токсикантов индуцировать окислительный стресс и влиять на регуляцию процессов ПОЛ при поступлении в организм обуславливает формирование биологических последствий их воздействия [11–14].

Цель данной работы заключалась в оценке состояния процессов ПОЛ в печени мышей при совместном действии химических токсикантов разных групп в малых дозах и изучении возможности использования спонтанного окисления лецитина для первичной оценки токсичности соединений.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве моделей химических токсикантов разной степени токсичности использованы следующие соединения: тиофосфат натрия, поверхностно-активное вещество (ПАВ) Твин-80, ацетон и черный щелок (отходы целлюлозно-бумажного производства). Субстратом окисления в модельной системе служил лецитин-стандарт (предприятие "БИОЛЕК", Харьков, Украина), который использовали без дополнительной очистки после вскрытия ампулы и отгонки исходного 10%-ного водно-этанольного раствора.

Исходные растворы тиофосфата натрия готовили непосредственно перед экспериментом, используя реагент марки "OCЧ" компании Sigma-Aldrich и трижды дистиллированную воду. При проведении экспериментов по спонтанному окислению лецитина проводили отгонку исходного растворителя и готовили раствор лецитина в дистиллированной воде в диапазоне концентраций от 27.1 до 30.2 мкг/мл  $(3.9 \cdot 10^{-5} - 4.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Температура окисления равна 20°С. За ходом окисления следили по образованию вторичных продуктов окисления, реагирующих с 2-тиобарбитуровой кислотой (ТБК-активные пролукты (ТБК-АП)), содержание которых определяли на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (Россия) при длине волны 532 нм по методу, описанному в работе [15], и относили к 1 мг лецитина в пробе.

Спектрофотометрические измерения растворов тиофосфата натрия, лецитина и их смеси проводили в кварцевых кюветах толщиной 1 см с использованием спектрофотометра "Shimadzu UV-1700 PharmaSpec" (Япония). Полученные дифференциальные УФ-спектры подвергали математической обработке по методу Гаусса в программе Excel solver путем минимизации суммы квадратов разности между экспериментальным и расчетным спектрами, соблюдая следующие условия: совпадение контура исходного спектра с расчетным после аппроксимации на уровне  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ . Количество функций Гаусса при аппроксимации зависело от вида спектра.

Раствор Твина-80 (Ferak Berlin, Германия) с концентрацией 0.3% в 10%-ном водном ацетоне марки "OCЧ" готовили непосредственно перед экспериментом и вводили мышам линии Balb/с (самцы массой 16—20 г) внутрибрюшинно по 0.2 мл на каждые 20 г массы мыши. Забой опытных животных (пять особей) осуществляли спустя 1 мес после начала эксперимента одновременно с контрольной группой (пять особей), т.е. с группой интактных мышей линии Balb/с из той же партии, не подвергавшихся воздействию.

Влияние присутствия в питьевой воде производственного токсиканта (черного щелока) на состав фосфолипидов (ФЛ) печени животных изучали на мышах SHK (самки) массой 19.5–24.5 г. Сорок особей были разделены на четыре группы. Мышам групп I, II и III ежедневно вместо питьевой (водопроводной) воды давали свежеприготовленный раствор черного щелока в концентрациях 0.005%, 0.015% и 0.05% соответственно. Мыши группы IV из той же партии получали водопроводную воду и служили контролем. Забой опытных и контрольных мышей декапитацией проводили одновременно спустя 32 сут после начала эксперимента.

В экспериментах с животными печень сразу после забоя с 9 до 10 ч утра (чтобы исключить суточные колебания параметров) помещали в бюксы, охлаждаемые льдом. Содержание ТБК-АП в гомогенате печени относили к 1 мг белка в пробе, анализ которого осуществляли по методу [16].

Липиды из печени мышей и 10%-ного водноэтанольного раствора лецитина выделяли по методу Блая и Дайера в модификации Кейтса [17]. Качественный и количественный состав ФЛ лецитина и печени мышей определяли методом тонкослойной хроматографии, используя силикагель типа G или H компании Sigma-Aldrich (США), стеклянные пластинки размером 9 × 12 см, а в качестве подвижной фазы – смесь растворителей хлороформ – метанол – ледяная уксусная кислота – дистиллированная вода в соотношениях 12.5 : 7.5 : 2 : 1. Проявление хроматограмм осуществляли в парах йода. Для каждой пробы анализировали не менее четырех-пяти хроматографических дорожек.

Количественный анализ фракций ФЛ по образованию фосфорно-молибденового комплекса в присутствии аскорбиновой кислоты был проведен с использованием спектрофотометра Du-50 фирмы "Весктап" (США) при длине волны 810 нм, фотометра КФК-3 при 800 нм или спектрофотометра ПЭ-5400ВИ (группа компаний "ЭКРОС", Россия) при 815 нм. Методические подробности анализа состава липидов представлены в работе [18].

Помимо количественного содержания отдельных фракций ФЛ, оценивали также обобщенные показатели состава липидов: доля ФЛ (%) в составе обших липидов: отношение основных фракций ФЛ в клетках млекопитающих фосфатидилхолин/фосфатидилэтаноламин (ФХ/ФЭ) и отношение сумм долей (в %) более легкоокисляемых и более трудноокисляемых фракций ФЛ (ГЛОФЛ/ГТОФЛ). Последнее отношение вычисляли по следующей формуле:  $\Sigma \Pi O \Phi \Pi / \Sigma T O \Phi \Pi = (\Phi H + \Phi C + \Phi \Im +$  $+ K\Pi + \Phi K$ )/( $\Pi \Phi X + CM + \Phi X$ ), где  $\Phi H - \phi oc$ фатидилинозит, ФС – фосфатидилсерин, КЛ – кардиолипин. ФК – фосфатидная кислота. ЛФХ – лизоформы фосфолипидов, СМ – сфингомиелин (в препаратах лецитина, выделенного из растительного объекта, это сфинголипиды).

Все исследованные показатели в экспериментах на животных определяли для каждой особи индивидуально. Содержание ТБК-активных продуктов в гомогенатах печени и растворах липидов, как и концентрацию белка в пробах, определяли как среднее значение из трех независимых

| Таблица 1. | Содержание | ТБК-АП прод | уктов в печени | і мышей в | группах возрастного к | онтроля |
|------------|------------|-------------|----------------|-----------|-----------------------|---------|
|            |            | и спустя    | месяц после во | оздействи | Й                     |         |

| Варианты экспериментов  | [ТБК-АП], нмоль/мг белка      |
|---|-------------------------------|
| Мыши линии Balb/c, возрастной контроль  | $0.115 \pm 0.010 \ (n = 5)$   |
| Мыши линии Balb/c, 30 сут после введения 0.3%-ного раствора Твин-80 в 10%-ном водном растворе ацетона | $0.0985 \pm 0.0125 \ (n = 5)$ |
| Мыши SHK, возрастной контроль   | $0.080 \pm 0.008 \ (n = 10)$  |
| Мыши SHK, 32 сут после начала опыта,<br>[Черный щелок] = 0.005%, группа I                             | $0.078 \pm 0.014 \ (n = 10)$  |
| Мыши SHK, 32 сут после начала опыта,<br>[Черный щелок] = 0.015%, группа II                            | $0.109 \pm 0.015 \ (n = 10)$  |
| Мыши SHK, 32 сут после начала опыта,<br>[Черный щелок] = 0.05%, группа III                            | $0.076 \pm 0.010 \ (n = 10)$  |

*Примечание*: здесь и далее *n* – число животных или число независимых измерений.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции (*R*) и линейной регрессии (*b*) взаимосвязи между соотношением сумм более легкоокисляемых и более трудноокисляемых фракций фосфолипидов (∑ЛОФЛ/∑ТОФЛ) и отношением фосфатидилхолин/фосфатидилэтаноламин (ФХ/ФЭ) в группах возрастного контроля и спустя месяц после воздействий

| Варианты экспериментов   | R                            | b                 |
|--|------------------------------|-------------------|
| Мыши линии Balb/c, возрастной контроль                                       | $-0.87 \pm 0.11 \ (n = 5)$   | $0.324 \pm 0.075$ |
| Мыши линии Balb/c, 30 сут после введения                                     |                              |                   |
| 0.3%-ного раствора Твин-80 в 10%-ном   | $-0.998 \pm 0.002 \ (n = 5)$ | $0.864\pm0.025$   |
| водном растворе ацетона  |                              |                   |
| Мыши SHK, возрастной контроль  | $-0.92 \pm 0.06 \ (n = 10)$  | $0.433 \pm 0.063$ |
| Мыши SHK, 32 сут после начала опыта,   | -0.25 (n = 10)               |                   |
| [Черныи щелок] = 0.005%, группа І  |                              |                   |
| Мыши SHK, 32 сут после начала опыта,<br>[Черный шелок] = $0.015\%$ группа II | $-0.95 \pm 0.04 \ (n = 10)$  | $0.127\pm0.015$   |
|  |                              |                   |
| [Черный щелок] = 0.05%, группа III   | $-0.70 \pm 0.21 \ (n = 10)$  | $0.201\pm0.073$   |

измерений для каждой точки. Экспериментальные данные обрабатывали стандартными статистическими методами, используя программный продукт MS Excel и пакет компьютерных программ KINS [19]. Для оценки результатов статистического анализа использовали стандартные параметры: R – коэффициент корреляции, b – коэффициент линейной регрессии, p – уровень достоверности различий, который оценивали по t-критерию Стьюдента. В приведенных ниже табл. 1–4 данные представлены в виде средних арифметических значений с указанием их средних квадратичных ошибок ( $M \pm m$ ).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап работы заключался в оценке состояния процессов ПОЛ в печени мышей разных линий при поступлении в их организм химических соединений разной степени токсичности. Выбор печени в качестве объекта исследования обусловлен тем, что именно она является одним из основных органов не только биосинтеза и деграда-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

ции ФЛ, но и биотрансформации поступающих в организм ксенобиотиков. Концентрация Твина-80, используемого в медицинской практике в качестве солюбилизатора, была в 36 раз ниже его предельно рекомендуемой дозы при нейропсихофармакологических исследованиях [20]. Концентрация ацетона была в 100 раз ниже ПДК. Концентрация черного щелока в питьевой воде мышей соответствовала диапазону его содержания в стоках целлюлознобумажных производств [11, 21].

Печень лабораторных животных характеризуется самой низкой интенсивностью процессов ПОЛ, которую в сложных биологических системах обычно оценивают по содержанию ТБК-АП в гомогенате ткани, а липиды печени обладают наиболее высоким уровнем антиокислительной активности [22]. Последствия повреждающих воздействий на организм зависят от исходных величин параметров физико-химической системы регуляции ПОЛ в тканях. Это обусловило необходимость определения содержания ТБК-АП в печени интактных мышей линии Balb/с (самцы) и SHK (самки), с кото-

| ΦТ                                 | Содержание (Р, %) |                  |                 |                |  |
|------------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|--|
| 411                                | партия 1          | партия 2         | партия 3        | партия 4       |  |
| Лизоформы фосфолипидов             | $1.80\pm0.38$     | $3.26\pm0.29$    | $2.49\pm0.13$   | $3.66\pm0.04$  |  |
| Сфинголипиды                       | $4.44\pm0.55$     | $2.44\pm0.12$    | $2.66\pm0.16$   | $4.47\pm0.36$  |  |
| Фосфатидилхолин                    | $85.60 \pm 1.35$  | $87.25 \pm 1.05$ | $83.65\pm0.65$  | $80.90\pm0.85$ |  |
| Фосфатидилинозит + фосфатидилсерин | $1.90\pm0.14$     | $1.91\pm0.47$    | $1.79 \pm 0.36$ | $4.36\pm0.07$  |  |
| Фосфатидилэтаноламин               | $3.41\pm0.40$     | $3.57\pm0.63$    | $6.28\pm0.57$   | $3.90\pm0.36$  |  |
| Кардиолипин + фосфатидная кислота  | $2.78\pm0.33$     | $1.57\pm0.12$    | $3.15\pm0.34$   | $2.72\pm0.06$  |  |

Таблица 3. Состав фосфолипидов (ФЛ) использованных в работе партий лецитина

| Таолица 4. Обоощенные показатели состава липидов разных партии лецитина |                             |  |  |
|---|-----------------------------|--|--|
|   | Лоля фосфолицилов в составе |  |  |

| Номер партии | доля фосфолинидов в составе<br>общих липидов, % | ΣΠΟΦΠ/ΣΤΟΦΠ       |
|--------------|---|-------------------|
| 1            | $40.0 \pm 3.8$                                  | $0.088 \pm 0.005$ |
| 1            | (n=8)   | (n = 5)           |
| 2            | $47.1 \pm 3.0$                                  | $0.076 \pm 0.006$ |
| 2            | (n=8)   | (n = 5)           |
| 2            | $58.9 \pm 4.1$                                  | $0.126 \pm 0.007$ |
| 3            | (n = 7)   | (n = 5)           |
| 1            | $64.1 \pm 2.7$                                  | $0.123 \pm 0.003$ |
| 4            | (n = 9)   | (n = 5)           |

рыми проводили эксперименты (табл. 1). Как следует из представленных данных, интенсивность процессов ПОЛ в печени мышей линии Balb/с достоверно выше, чем аналогичный показатель в группе контрольных мышей SHK (p < 0.05). Это соответствует представлениям о более высокой чувствительности мышей линии Balb/с к повреждающим воздействиям по сравнению с беспородными мышами SHK. В печени мышей из опытных групп во всех вариантах экспериментов содержание ТБК-АП достоверно не отличается от аналогичной величины у мышей соответствующих групп контроля (табл. 1) вследствие роста в ряде случаев вариабельности показателя у особей после воздействий.

Однако отсутствие достоверных различий величин среднегрупповых показателей интенсивности ПОЛ не может рассматриваться как нормализация регуляции окислительных процессов в печени опытных животных. Во-первых, чувствительность и способность к нормализации разных показателей системы регуляции ПОЛ неодинакова. Действительно, способность липидов печени мышей линии Balb/с к окислению спустя 1 мес после введения Твина-80 и ацетона, т.е. величина отношения  $\Sigma \Pi O \Phi \Pi / \Sigma T O \Phi \Pi [18]$ , достоверно (p << 0.05) ниже, чем в группе контрольных животных:  $0.842 \pm 0.043$  и  $0.975 \pm 0.034$  соответственно [23]. Во-вторых, повреждающие воздействия вызывают нарушения регуляторных взаимосвязей между тесно скоординированными в норме показателями системы регуляции ПОЛ [13, 14, 23].

Ранее было выявлено, что в регуляции биохимических процессов в печени мышей важную роль играет взаимосвязь между способностью липилов к окислению и структурным состоянием ее мембранной системы, которое определяется отношением основных фракций ФЛ печени ФХ/ФЭ [13, 18, 23]. В липидах печени мышей контрольных групп в обоих вариантах экспериментов обнаружены обратные корреляционные взаимосвязи между данными параметрами, величина *b* для которой в печени мышей линии Balb/с несколько меньше, чем аналогичное значение у контрольной группы мышей SHK (табл. 2). У мышей опытных групп взаимосвязь между структурным состоянием мембранной системы печени и способностью ее липидов к окислению либо имеет достоверно отличную от соответствующей контрольной группы величину коэффициента b, либо отсутствует (табл. 2) независимо от способа поступления токсикантов в организм и степени их токсичности. Так, спустя месяц после внутрибрюшинного введения 0.3%-ного раствора Твина-80 в 10%-ном водном растворе ацетона коэффициент линейной регрессии взаимосвязи между отношениями  $\Sigma ЛОФЛ/$ ∑ТОФЛ и ФХ/ФЭ у мышей опытной группы в 2.7 раза выше, чем у мышей контрольной группы. Это позволяет сделать вывод о более высокой чувствительности окисляемости липидов печени при воздействии на организм совместного действия ПАВ и ацетона в малых дозах по сравнению с вариабельностью структурного состояния липидного компонента печени у мышей опытной группы. Спустя 32 сут после начала эксперимента обратная корреляция между параметрами  $\Sigma \Pi O \Phi \Pi / \Sigma T O \Phi \Pi$ 

.



**Рис. 1.** УФ-спектр лецитина в дистиллированной воде и его гауссианы. Концентрация лецитина  $-4.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л; *I* – исходный и расчетный УФ-спектры.

и ФХ/ФЭ сохраняется только при наличии в питьевой воде черного щелока в концентрации 0.015%, несколько снижается при концентрации 0.05% и отсутствует при его концентрации 0.005% (табл. 2). Уменьшение коэффициента линейной регрессии данной корреляционной взаимосвязи в 3.4 и 2.15 раза при концентрации черного щелока 0.015% и 0.05%, соответственно, относительно величины в контроле (табл. 2) свидетельствует о большей чувствительности структурного состояния мембранной системы печени к воздействию щелока по сравнению со способностью липидов к окислению.

Однотипность функционирования физикохимической системы регуляции ПОЛ на разных уровнях организации биообъекта [24] позволяет предположить возможность использования различных модельных систем для изучения механизма формирования биологических последствий воздействия повреждающих факторов на организм. Так, в работе [7] было установлено, что масштаб и направленность влияния компонентов водной среды на интенсивность низкотемпературного спонтанного автоокисления лецитина также существенно зависят от степени его окисленности. Способность лецитина образовывать достаточно устойчивые наноразмерные агрегаты в полярной среде позволила рассматривать их в качестве модели биологических мембран и предложить спонтанное низкотемпературное автоокисление лецитина для оценки влияния компонентов среды на процессы ПОЛ в биологических объектах [7].

Важную роль в токсигенизации водной среды играют соединения восстановленной серы [11, 25]. В качестве модельного соединения для изучения его воздействия на интенсивность окислительных

процессов был использован обладающий выраженными восстановительными свойствами тиофосфат натрия [26], а в качестве модели – модель низкотемпературного автоокисления лецитина. Поскольку препараты природных ФЛ разных партий различаются по количественному соотношению фракций и содержанию ФЛ в составе общих липидов [27], в табл. 3 и 4 представлены характеристики липидов использованных в работе четырех партий лецитина. Как видно из этих данных, партии лецитина 1 и 2 характеризуются более низкой способностью липидов к окислению, возможно, вследствие низкого содержания ФЛ в составе общих липидов лецитина и более высокой долей трудноокисляемых фракций в составе ФЛ по сравнению с аналогичными значениями параметров в липидах лецитина в партиях 3 и 4. Исходная интенсивность процессов ПОЛ в растворах лецитина также существенно различается у разных партий [7]. Это оказывает влияние на масштаб изменения содержания ТБК-АП после внесения в реакционную среду тиофосфата натрия в концентрации 3.9 · 10<sup>-5</sup> моль/л уже в первые 15-30 мин реакции. Так, в экспериментах с партиями лецитина, характеризующимися более высоким исходным содержанием ТБК-АП (партии 1 и 3; партия 2 лецитина из работы [7]), в присутствии тиофосфата натрия относительное содержание ТБК-АП в смеси уменьшалось от  $0.510 \pm 0.008$  (n = 4) до  $0.75 \pm 0.04$  (n = 3). Однако в случае низкой исходной интенсивности ПОЛ ([ТБК-АП]<sub>0</sub> =  $1.43 \pm 0.01$ , n = 3) внесение в реакционную среду тиофосфата натрия либо не оказывает влияния на интенсивность ПОЛ (партия 4), либо увеличивает скорость окисления лецитина на 40-50% (партия 2) в зависимости от



**Рис. 2.** УФ-спектр тиофосфата натрия в дистиллированной воде и его гауссианы. Концентрация тиофосфата натрия – 3.9 · 10<sup>-5</sup> моль/л; *1* – исходный и расчетный УФ-спектры.



**Рис. 3.** УФ-спектр смеси лецитина ( $4.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и тиофосфата натрия ( $3.9 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в дистиллированной воде и его гауссианы; *I* – исходный и расчетный УФ-спектры.

количественного соотношения фракций ФЛ в препарате (табл. 3).

Важную роль в механизме окислительных процессов играет образование комплексов ФЛ с биологически активными веществами (БАВ). Для экспериментального выявления возможности образования комплекса тиофофосфата натрия с лецитином (партия 3) в работе проведена математическая обработка УФ-спектров лецитина, тифофосфата натрия и их смеси по методу Гаусса (рис. 1–3). Как и в неполярных средах [27], в водном растворе лецитина выявлены три полосы поглощения (рис. 1). Наиболее интенсивной является полоса поглощения в области 195 нм, обусловленная  $n \rightarrow$  $\rightarrow$   $\sigma^*$ -переходами, характерными для сложных эфиров, и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами несопряженных двойных связей –СН=СН–. Полоса поглощения в области 225 нм обусловлена  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами сопряженных двойных связей. Полоса поглощения в области 282.5 нм обусловлена как  $\pi \to \pi^*$ переходами неподеленной электронной пары атома кислорода, сопряженной с двойной связью жирнокислотной цепи (-О-СН=СН-), так и *n*→ *π*\*-переходами, характерными для карбонильной группы –С=О. В водном растворе тиофосфата натрия (рис. 2) обнаружены две полосы поглощения. Как предположено в [26], они могут быть обусловлены наличием в растворе мономеров (219.6 нм) и димеров (231 нм) тиофосфата натрия. В УФ-спектрах смеси реагентов наблюдается как смещение максимумов полос поглощения и величины их интенсивности, так и появление досы с ФЛ является определяющей причиной нарушения регуляции ПОЛ. Этому предположению соответствуют и полученные в работе результаты по влиянию тиофосфата натрия на интенсивность перекисного окисления лецитина в зависимости от его исходного уровня и количественного соотношения фракций в составе ФЛ лецитина. Ранее было показано, что изменение интенсивности окислительных процессов приводит к из-

полнительной полосы поглощения при  $\lambda = 247.9$  нм

(рис. 3). Это свидетельствует об образовании комплекса тиофосфата натрия с лецитином, что влияет

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

концентрациях, наличие промышленных химических токсикантов в питьевой воде и присут-

ствие соединения восстановленной серы в мо-

дельной липидсодержащей системе существенно

влияют на регуляцию окислительных процессов в

печени мышей и интенсивность окисления мо-

дельного субстрата. В системах разной сложности

масштаб влияния зависит от исходного состоя-

ния процессов окисления и не зависит от приро-

ды токсиканта и способа его поступления в орга-

низм. Поскольку природа ФЛ играет существен-

ную роль в процессе образования их комплексов

с БАВ [27], то, возможно, именно способность

химических токсикантов образовывать комплек-

Таким образом, введение в организм животных малотоксичных химических агентов в низких

на интенсивность процессов ПОЛ в системе.

менению баланса окислительно-восстановительных процессов в водной среде, играющих важную роль в формировании ее токсичных свойств [28].

Совокупность представленных данных и анализ литературных источников позволяют заключить, что нарушение регуляции процессов окисления при воздействии на биообъекты химических токсикантов является основной причиной их токсичности. Модель спонтанного низкотемпературного окисления лецитина в водной фазе и использование УФ-спектрометрии для оценки способности БАВ образовывать с ним комплексы могут использоваться в качестве тестов для первичной

оценки токсичности соединений. Работа выполнена в рамках госзадания Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН № 44.4 (регистрационный номер 0084-2019-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Рощин А.В. и др. //

Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 16.

# 3. Membrane Lipid Oxidation / Ed. Pelfrey V. V. III. Boston: CRC Press, 1991.

- 4 Hensley K., Robinson K.A., Gabbita P. et al. // Free Radic. Biol. & Med. 2000. V. 28. № 10. P. 1456.
- 5. Chemical and Biochemical Kinetics New Horizons. V. 2. Biological Kinetics. Leden, Boston: VSP, 2005.
- 6. Меньщикова Е.Б., Зенков Н.К. // Успехи соврем. биологии. 1993. Т. 13. № 4. С. 442.
- 7. Шишкина Л.Н., Козлов М.В. Мазалеикая Л.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 52.
- 8. Oxidative Stress / Ed. Sies H. L.: Academic Press, 1985.
- 9. Valko M., Leibfritz D., Moncol J. et al. // Intern. J. Biochem. Cell. Biol. 2007. V. 39. P. 44.
- 10. Keshari A.K., Verma A.K., Kumar T., Srivastava R. // Intern. J. Sci. Technol. 2015. V. 3. № 7. P. 155.
- 11. Shtamm E.V., Frog B.N., Skurlatov Yu.I. et al. // Acta Hvdroch. Hvdrob. 2002 V. 30. № 5-6. P. 256.
- 12. Garmash S.A., Smirnova V.S., Karp O.E. et al. // J. Environ. Radioact. 2014. V. 127. P. 163.
- 13. Shishkina L.N., Kudyasheva A.G., Shevchenko O.G., Zagorskaya N.G. // Heavy Metals and other Pollutants in the Environments. Biological Aspects / Eds. Zaikov G.E., Weisfeld L.I., Lisitsin E.M., Bekuzarova S.A. Canada: Apple Academic Press, 2017. P. 363.
- 14. Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Шишкина Л.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 50.
- 15. Isakawa T., Matsushita S. // Lipids. 1980. V. 15. № 3. P. 137.
- 16. Itzhaki R., Gill D.M. // Anal. Biochem. 1964. V. 9. P. 401.
- 17. Кейтс М. Техника липидологии. М.: Мир, 1975.
- 18. Шишкина Л.Н., Кушнирева Е.В., Смотряева М.А. // Радиац. биология. Радиоэкология. 2004. Т. 44. № 3. C. 289.
- 19. Брин Э.Ф., Травин С.О. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 6. C. 830.
- 20. Varma R.K., Kaushal R., Junnarkal A.Y. et al. // Arzneimittelforshung. 1985. B. 35. № 3. S. 804.
- 21. Зайцева Н.И., Байкова И.С., Швыдкий В.О. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 15.
- 22. Шишкина Л.Н., Хрустова Н.В. // Биофизика. 2006. Т. 51. Вып. 2. С. 340.
- 23. Козлов М.В., Кушнирева Е.В., Урнышева В.В и др. // Биофизика. 2007. Т. 52. Вып. 4. С. 693.
- 24. Shishkina L.N., Klimovich M.A., Kozlov M.V. // Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New Perspectives / Eds. Orlicki R., Cienciala C., Krylova L., Pielichowski J., Zaikov G.E. N.Y.: Nova Sci. Publi., 2013. P. 151.
- 25. Швыдкий В.О., Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 23.
- 26. Neumann H., Steinberg I.Z., Katchalski E. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3841.
- 27. Маракулина К.М., Крамор Р.В., Луканина Ю.К. и др. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 2. С. 182.
- 28. Швыдкий В.О., Повх А.Ю., Шишкина Л.Н. и др. // Хим. безопасность. 2019. Т. З. № 1. С. 118.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 66.045.3 : 678.073 : 629.7

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2021 г. В. Ф. Каблов<sup>1\*</sup>, В. Л. Страхов<sup>2</sup>, В. О. Каледин<sup>2</sup>, Н. А. Кейбал<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Волжский, Россия <sup>2</sup>Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения, Хотьково, Московская обл., Россия \*E-mail: vkablov5@gmail.ru Поступила в редакцию 30.10.2020; после доработки 16.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

На основании анализа и обобщения результатов теоретических и экспериментальных исследований сформулированы математическая и компьютерная модели изменения физико-химических свойств теплозащитного материала (ТЗМ) из высоконаполненных эластомеров при высокотемпературном нагреве и давлении. Результаты численных расчетов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* математическое моделирование, теплозащитный материал, физико-химические свойства, эластомеры.

DOI: 10.31857/S0207401X21090041

### введение

Композитные корпуса современных изделий, работающих при высоких температурах, отличаются от металлических корпусов повышенной деформативностью [1]. Это обусловило необходимость применения для их теплозащиты эластичных теплозащитных материалов (высоконаполненных эластомеров). Для обеспечения требуемых технологических и эксплуатационных качеств теплозащитных материалов (ТЗМ) в состав резиновых смесей вводят порошковые и волокнистые наполнители [1-3]. При изготовлении теплозащитного покрытия (ТЗП) важно учитывать влияние режима термообработки силовой оболочки корпуса и изделия в целом на физико-химические свойства материала, а также их изменение в процессе работы ТЗП в горячем газовом потоке.

В данной работе изложены результаты комплексного математического моделирования поведения ТЗМ на всех этапах жизненного цикла изделия: от изготовления до основной работы в горячем газовом потоке с учетом изменения его свойств. Такой подход позволяет оптимизировать режимы термообработки ТЗМ при изготовлении и учитывать влияние технологии изготовления на его поведение при основной работе изделия.

Проблемы экспериментального определения и математического моделирования пористых материалов рассмотрены в ряде работ, в частности была рассмотрена применимость разных математических моделей для пористых керамических материалов [4-6]. Так, было показано влияние пористости на теплопроводность муллитовых материалов, рассчитанную с использованием моделей с последовательным и параллельным расположениями пор – Максвелла-Эйкена и уравнения ЕМТ [6]. Экспериментальные данные лежат между кривыми, полученными по первой модели Максвелла-Эйкена и уравнению ЕМТ. Данный результат объясняется зависимостью эффективной теплопроводности для двухфазной системы от пористости и микроструктуры. В данных материалах плотный муллитовый керамический скелет представляет собой дисперсионную непрерывную фазу, а воздух является диспергированной фазой. Из-за наличия большого числа взаимосвязанных пор и небольшого числа изолированных пор модели Максвелла-Эйкена не идеально подходят к описанию данных материалов. Однако в результате не полностью произвольного распределения керамического скелета и воздуха в ТЗП уравнение ЕМТ также неприменимо к данным случаям. Карсон с соавт. [4] предложили возможность разделения изотропных пористых материалов на материалы с "внутренней пористостью" (например, губки и пены) и "внешней пористостью" (например, зерна и частицы) в соответствии с различным механизмом теплопереноса в них. В дальнейшем это было подкреплено экспериментальными данными, показавшими, что эффективная теплопроводность материала с внутренней пористостью имеет промежуточное значение между данными, полученными по первой модели Максвелла—Эйкена и уравнению ЕМТ, а эффективная теплопроводность материала – промежуточное значение между данными, полученными по второй модели Максвелла—Эйкена и уравнению ЕМТ [6].

Вопросы моделирования высокопористой теплозащиты на основе базальтового волокна рассмотрены в работе [7]. Предложенная математическая модель теплопередачи в высокопористых материалах на основе волокон дает объяснение природы стационарного режима процесса, учитывает излучение Стефана—Больцмана в порах высокопористого материала, толщину стенки теплозащиты и температуру горячей стенки. Получена зависимость коэффициента теплопроводности высокопористого теплозащитного материала от температуры. Проведенный анализ углубляет представления о параметрах пространства пор волокнистого материала в процессах кондуктивного теплообмена.

В работах [8, 9] исследовано влияние наноразмерных наполнителей разного типа на механизм термодеструкции полиэтилена. Различное влияние углеродных наполнителей на процесс пиролиза объяснено с точки зрения различий в дефектности поверхности наполнителей и их специфического влияния на сегментарную подвижность макрорадикалов полиэтилена.

Математическая модель для полимерных теплозащитных материалов построена на основе общего теоретического описания происходящих в них процессов [10, 11]. В предлагаемой в настоящей работе модели использованы результаты экспериментальных и теоретических исследований, выполненных в последующие годы авторами работ [12–15]. Однако в ранее полученных моделях не учитывается процесс "вспучивания" - порообразования исходно монолитного материала при нагреве высокотемпературным газовым потоком. В результате этого процесса толщина материала многократно возрастает, что обеспечивает его пониженную теплопроводность. В процессе высокотемпературного нагрева в материале протекают физико-химические превращения — пиролиз полимерной матрицы, диффузия газов пиролиза через поры, процессы коксования и др. Важную роль при высоких температурах играет лучистый перенос тепла в порах материала. Кроме того, резиноподобные теплозащитные материалы испытывают большие деформации. Существенным фактором яв-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

ляется и внешнее давление, которое может оказать влияние на процесс порообразования.

Целью работы было построение математических моделей поведения зависимостей свойств наполненных эластомерных теплозащитных материалов, испытывающих физико-химические превращения от высокотемпературного воздействии в условиях повышенного давления.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

Объектами исследования служили материалы на основе СКЭПТ (синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной). Последний отличается низкой плотностью и имеет одну из самых высоких температур термического разложения среди каучуков. Каучуки вулканизовали серой с ускорителями. Кроме того, в состав материалов в качестве наполнителя вводили тонкодисперсные наполнители — технический углерод и оксид кремния.

#### Подготовительная обработка

Смешение каучуков с компонентами проводили на лабораторных вальцах в течение 30 мин. Вулканизацию осуществляли в прессе с электрообогревом плит при 165°С в течение 40 мин.

#### Определение характеристик

Температуропроводность материала определяли с помощью прибора LFA 467. Испытания по определению огнетеплозащитных свойств ОТЗМ проводили по специально разработанным методикам под действием высокотемпературного газового потока, создаваемого с помощью плазменного аппарата "Мультиплаз 3500", и контролем температуры на поверхности образца с использованием пирометра С-300.3 "Фотон". Исследование процессов пиролиза и вспучивания проводили по разработанной нами методике.

Изучение поведения резиноподобного материала при нагреве до температуры 600 °С под давлением до 40 атм проводили на специально изготовленной установке, в которой исследуемый образец находился в цилиндре с поршнем под заданным давлением при заданной температуре.

Для изучения термических превращений использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии.

#### Результаты и их обсуждение

На основе результатов экспериментальных исследований методами дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и лабораторно-стендовых испытаний образцов теплозащитных материалов разработана комплексная математическая модель поведения ТЗМ из резиновых смесей с порошковыми и волокнистыми наполнителями.

К числу отличительных особенностей принятой математической модели поведения T3M относится возможность учета следующих факторов [12–15]:

 тепломассопереноса в слое ТЗП при его изготовлении и основной работе;

 – кинетики пиролиза ТЗМ при основной работе ТЗП;

 – влияния температуры и степени пиролиза на теплофизические характеристики ТЗМ при основной работе;

– влияния усадки или вспучивания ТЗП на параметры пористого обугленного слоя (ОС), образующегося под его рабочей поверхностью;

– кинетики химического взаимодействия углерода ОС с активными компонентами продуктов сгорания N, N<sub>2</sub> (наряду с известными реакциями углерода с О, О<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O);

 – кинетики сублимации при повышенных температурах основных компонентов обугленного слоя (углерода и наполнителей ТЗМ).

В состав модели входят уравнения тепломассопереноса в слое теплозащитного покрытия при его изготовлении и основной работе:

$$c'\rho'(1-\phi)\frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\lambda_{\Sigma}\operatorname{grad} T\right) - \operatorname{div}\left(\mathbf{I''m}\right) + Q\dot{R},(1)$$
$$\operatorname{div}\mathbf{m} = \mu''\dot{R}; \qquad (2)$$

 $\dot{R} = \rho_0 \frac{\partial \beta}{\partial t}$  для стадии изготовления,  $\dot{R} = \frac{\rho_0}{1 \pm \varepsilon_V} \frac{\partial \chi}{\partial t}$  для стадии основной работы.

Здесь T – температура; t – время;  $\phi$  – пористость материала; с' и р' – теплоемкость и плотность каркаса, зависящие от температуры и входящие в уравнение как функции температуры (ниже, на рис. Зб приведена зависимость теплоемкости от температуры); λ<sub>Σ</sub> – эффективная (суммарная) теплопроводность материала; І" - энтальпия газа, заполняющего поры; т – массовая скорость фильтрации газа; Q – теплота вулканизации или пиролиза ТЗМ; *R* – объемная скорость газовыделения при вулканизации или при пиролизе ТЗМ; β – степень вулканизации; χ – степень пиролиза; µ" – массовая доля газов, выделяющихся из ТЗМ при полной вулканизации или пиролизе;  $\rho_0$  – начальная плотность материала;  $\varepsilon_V$  – относительная деформация вспучивания (плюс) или усадки (минус).

Уравнения (1), (2) получены из общей системы уравнений тепломассопереноса [6] с учетом ре-

зультатов работ Димитриенко с соавт. [15] при следующих допущениях:

а) теплообмен между газом (жидкостью), движущимся в сообщающихся порах, и каркасом достаточно интенсивен, и их температуры одинаковы;

б) гетерогенные процессы на поверхности каркаса несущественны;

в) диффузия в порах пренебрежимо мала по сравнению с конвекцией, и массоперенос квазистационарен;

г) скорость перемещения каркаса мала по сравнению со скоростью фильтрации газа (жид-кости);

д) значения времени релаксации теплового потока и напряжений в каркасе пренебрежимо малы.

Уравнения (1), (2) решаются совместно с уравнениями кинетики пиролиза ТЗМ [15, 16]:

$$\frac{d\chi_i}{dT} = A_{Ti} \exp\left(-E_i / RT\right) f\left(\chi_i\right),\tag{3}$$

где  $\chi_i(t)$  — степень завершенности *i*-той стадии процесса;  $A_T = A/b_T$ ;  $b_T = \frac{\partial T}{\partial t}$  — скорость нагрева; t — время; T — температура; A — предэкспонента (1/c); E — энергия активации (Дж/моль); R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль · K);  $f(\chi_i)$  — модель реакции, представляющая собой набор параметров, позволяющих полностью описать протекание процесса на каждой стадии в зависимости от температуры, скорости нагрева и т.п.

В результате проведенных параметрических расчетов в качестве основной модели реакции  $f(\chi_i)$  была выбрана известная модель Праута— Томкинса:

$$f(\chi_{i}) = [1 - \chi_{i}(T)]^{a_{i}} [\chi_{i}(T)]^{b_{i}}.$$
 (4)

Температурная зависимость степени завершенности *i*-той стадии процесса пиролиза определяется из очевидного соотношения:

$$\chi_{i} = \frac{m_{0i} - m_{i}(T)}{m_{0i} - m_{ei}} = \frac{1 - \overline{m}_{i}(T)}{1 - K_{i}},$$
(5)

где  $\overline{m}(T) = m(T)/m_0$  — относительное изменение (убыль) массы деструктирующего материала,  $K_i$  — массовые доли конденсированного остатка в продуктах пиролиза на *i*-той стадии процесса, индексы "0" и "e" — начальное и конечное значения.

На основании проведенных исследований для математического моделирования кинетики процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров в широком диапазоне условий нагрева предложено использовать следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

66

$$\frac{d\chi_{1}}{dT} = A_{T1}K(T)\exp(E_{1}/RT) \times \\ \times [1 - (1 - \chi_{1})\overline{\mu}_{c0}]^{n}(1 - \chi_{1})\overline{\mu}_{c0}, \\ \frac{d\chi_{2}}{dT} = A_{T2}\exp(E_{2}/RT)(1 - \chi_{2})^{n}\chi_{2}^{m}, \\ \frac{d\chi_{3}}{dT} = A_{T3}\exp(E_{3}/RT)(1 - \chi_{3})^{n}\chi_{3}^{m}.$$
(6)

Эта система решается численно методом Рунге– Кутта при следующих начальных условиях:  $T = T_0$ ,  $\chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = 0$ .

Резкий подъем скорости термического разложения при приближении к температуре достижимого перегрева полимера  $T^*$  объясняется тем, что вблизи этой температуры процессы химического и фазового превращения сливаются в единый одностадийный процесс хемофазового превращения полимера, сопровождающийся первоначальным переводом достаточно больших блоков (олигомеров) в газовую фазу и протеканием дальнейших реакций деструкции уже в ней.

При построении математической модели кинетики пиролиза ТЗП, работающих при повышенном уровне давления, необходимо учитывать влияние давления на протекание пиролиза полимерной части композита. С этой целью можно воспользоваться результатами экспериментальных исследований поведения типичного резиноподобного материала при нагреве до температуры 600 °С под давлением до 40 атм, которые показали, что увеличение давления приводит к замедлению выхода продуктов пиролиза из слоя материала.

Для учета влияния давления на кинетику процесса пиролиза в уравнение кинетики первой стадии процесса пиролиза (термической деструкции полимерной части ТЗМ) может быть введена поправка  $\Delta E$ :

$$E_1 = E_{1a} + \Delta E, \tag{7}$$

где  $E_{1a}$  — энергия активации первой стадии процесса пиролиза при атмосферном давлении. Эта поправка может быть определена на основе экспериментальных данных.

Объяснить закономерность влияния давления на кинетику пиролиза удается с помощью известного уравнения Клапейрона—Клаузиуса, устанавливающего зависимость температуры кипения ( $T_b$ ) жидкости от давления (p):

$$T_b = \left(\frac{1}{T_{ba}} - \frac{R\ln\left(p/p_a\right)}{\Delta H_b}\right)^{-1},\tag{8}$$

где  $\Delta H_b$  — теплота кипения, кДж/моль; индекс "a" — атмосферное давление.

Результаты термогравиметрического и газового анализа процесса деструкции ТЗМ при нормальном давлении показывают, что вначале из

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

полимерной части материала выделяются пары́ адсорбированной влаги и летучих растворителей (в незначительном количестве). Затем при температурах, превышающих 150°С, начинается выход в основном углеводородов различной молекулярной массы.

В работе [17] были исследованы процессы пиролиза высоконаполненных полимеров и оценены молярные энтальпии (теплоты) испарения ряда органических веществ ( $\Delta H_b$ ) при температуре кипения ( $T_b$ ) и давлении 101.325 кПа. Для углеводородов с температурой кипения 130–150 °С теплота испарения имеет значение ≈35 кДж/моль. Температуры начала кипения углеводородных смесей имеют близкие значения.

Из расчета по формуле (8) при указанном значении теплоты испарения следует, что температура начала кипения углеводородных смесей при давлении 30–40 атм увеличивается до 370°С. Этот факт подтверждает вывод о влиянии давления на кинетику пиролиза ТЗМ. Таким образом, уравнение Клапейрона–Клаузиуса можно использовать для экстраполяции экспериментальных данных по кинетике пиролиза ТЗМ, полученных при нормальном давлении, в область высоких давлений.

Математическая модель, описывающая высокотемпературные теплофизические характеристики резиноподобных теплозащитных материалов, построена в соответствии с показанной на рис. 1 схемой превращений ТЗМ в подповерхностном слое ТЗМ, работающей при интенсивном одностороннем нагреве [12].

Расчет пористости ТЗМ проводили по формулам [10]

$$\varphi = \begin{cases} 1 - \frac{[1 - \chi(1 - K)] (1 - \varphi_0)}{\overline{\rho}(1 \pm \varepsilon_V)} \text{ при } T < T_{\text{исп}}, \\ 1 - (\overline{\mu}_{\kappa.y} + \overline{\mu}_{r.y} + \overline{\mu}_{y.B}) \frac{(1 - \varphi_0)}{\overline{\rho}(1 \pm \varepsilon_V)} \text{ при } T \ge T_{\text{исп}}, \end{cases}$$
(9)

где K — массовая доля конденсированного остатка при полной деструкции T3M (коксовое число);  $\overline{\mu}$  — массовая доля соответствующих компонентов в составе T3M;  $\overline{\rho} = \rho'/\rho'_{\text{нач}}$  — относительное изменение плотности каркаса прогретого слоя теплозащиты;  $T_{\text{исп}}$  — температура сублимации минерального наполнителя; индексы: "к.у" — конденсированный углерод, "т.у" — порошок технического углерода, "у.в" — углеродные волокна; "0" — начальное значение.

Для учета влияния давления на изменение объема подповерхностного слоя ТЗП вследствие усадки или вспучивания в модель введено следующее условие:

$$\varepsilon_{V} = \begin{cases} \varepsilon_{\text{д.в}} & \text{при } p \leq p_{\text{кр}}, \\ \varepsilon_{\text{д.у}} & \text{при } p > p_{\text{кр}}, \end{cases}$$
(10)



**Рис. 1.** Схема превращений ТЗМ в подповерхностном слое ТЗМ при одностороннем высокотемпературном нагреве: І – неразложившийся материал, II – зона термического разложения (пиролиза), III – обугленный слой, IV – углеродный слой; *I* – поры, *2* – связующее (каучук со смолой), *3* – частицы неразлагающегося при нагреве наполнителя; *4* – каркас, состоящий из связующего, конденсированного углерода и наполнителя; *5* – каркас, состоящий из конденсированного углерода и наполнителя; *6* – каркас, состоящий из углерода; *T* – температура; *t* – время; *x* – поперечная координата;  $\varepsilon$  – степень черноты; индексы: "*f*" – поток продуктов сгорания, "w" – нагреваемая поверхность ТЗП, "*и*" – испарение минерального наполнителя, "н.р" и "к.р" – начало и конец термического разложения, "н.п" и "к.п" – начало и конец пластичности, "гр" – граница слоя теплозащиты и силовой оболочки, "доп" – допускаемая температура на границе между ТЗМ и силовой оболочкой корпуса.

где  $\varepsilon_{\text{д.в}}$  – относительная деформация вспучивания;  $\varepsilon_{\text{д.у}}$  – относительная деформация усадки;  $p_{\text{кр}}$  – критическое значение давления, при котором усадка сменяется вспучиванием.

Расчет относительной деформации вспучивания проводится по формулам, приведенным в работе [14], а для расчета относительной деформации усадки используется формула вида

$$\varepsilon_{\mathrm{g},\mathrm{y}} = \begin{cases}
0 \text{ при } T \leq T_{\mathrm{h},\mathrm{n}}, \\
\varepsilon_{\mathrm{g},\mathrm{y}}^{max} \frac{T - T_{\mathrm{h},\mathrm{n}}}{T_{\mathrm{k},\mathrm{n}} - T_{\mathrm{h},\mathrm{n}}} \text{ при } T_{\mathrm{h},\mathrm{n}} < T < T_{\mathrm{k},\mathrm{n}}, \\
\varepsilon_{\mathrm{g},\mathrm{y}}^{max} \text{ при } T \geq T_{\mathrm{k},\mathrm{n}},
\end{cases}$$
(11)

полученная при допущении о линейном законе изменения относительной деформации усадки по ширине зоны пластичности.

В предположении о том, что сжатие пор при усадке происходит в зоне пластичности до начального уровня, максимальная относительная деформация усадки может быть определена по формуле

$$\varepsilon_{\pi,y}^{max} = 1 - [1 - \chi_{\kappa,\pi} (1 - K)] \rho'_0 / \rho'.$$

Для расчета эффективной теплопроводности деструктирующего ТЗМ в рабочем диапазоне температур используется обоснованная в работах [7, 8] формула вида

$$\lambda_{\Sigma}(T) = \lambda'(T)(1 - \varphi)^{1.5} M_{\kappa} + \lambda''(T) \varphi^{0.25}, \qquad (12)$$

где  $M_{\rm k}$  — параметр контактного термического сопротивления между структурными элементами каркаса,  $\lambda$ " — теплопроводность пор.

Параметр контактного сопротивления между частицами наполнителя и разлагающейся при нагреве матрицей,  $M_{\kappa}$ , зависит от степени разложения, так как в процессе разложения изменяются состав и физические характеристики матрицы. Для учета этой зависимости предложено использовать линейную интерполяцию между значениями данного параметра при температурах начала и конца термического разложения (индексы "н.р" и "к.р" соответственно):

$$M_{\kappa} = \begin{cases} M_{\kappa,\mu} \operatorname{пpu} T \leq T_{\mu,p}, \\ M_{\kappa,\mu} + (M_{\kappa,\kappa} - M_{\kappa,\mu}) \frac{T - T_{\mu,p}}{T_{\kappa,p} - T_{\mu,p}} \operatorname{пpu} T_{\mu,p} < T < T_{\kappa,p}, \\ M_{\kappa,\kappa} \operatorname{пpu} T \geq T_{\kappa,p}, \end{cases}$$
(13)

| <i>Гаолица</i> 1. Значения кинетических и энергетических |
|--|
| параметров процесса пиролиза ТЗМ для первой,             |
| основной стадии процесса                                 |

1 1

**T** 

| <i>b<sub>T</sub></i> , K/c | <i>A<sub>T</sub></i> , 1/K | K <sub>c</sub> |
|----------------------------|----------------------------|----------------|
| 0.17                       | 180                        | 0.04           |
| 0.42                       | 90                         | 0.08           |
| 0.83                       | 80                         | 0.10           |
| 3.20                       | 80                         | 0.10           |

Примечание:  $E_{1a} = 40$  кДж/моль,  $K_c = \overline{0.08, \Delta H_1} = 580$  кДж/кг,  $Q_1 = 360$  кДж/кг,  $T^* = 520$ °С, p = 10, n = 1.8.

Таблица 2. Значения кинетических и энергетических параметров процесса пиролиза ТЗМ для вторичной химической реакции между конденсированным углеродом, образующимся на первой стадии, и диоксидом углерода

| <i>b<sub>T</sub></i> , K/c | <i>A<sub>T</sub></i> , 1/K | <i>K</i> <sub>2</sub> | $Q_2$ , кДж/кг |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------|
| 0.17                       | 130                        | 0.45                  | 1690           |
| 0.42                       | 120                        | 0.74                  | 799            |
| 0.83                       | 70                         | 0.86                  | 430            |

Примечание:  $E_2 = 80$  кДж/моль,  $\Delta H_2 = 3074$  кДж/кг, n = 1, m = 1.

где  $M_{\rm к.н}$  — начальное значение контактного сопротивления,  $M_{\rm к.к}$  — конечное значение контактного сопротивления. Начальное значение контактного сопротивления выбирается из условия равенства эффективной теплопроводности материала имеющимся экспериментальным (паспортным) данным при нормальной температуре, а конечное значение принимается как параметр согласования расчета с экспериментом при повышенных температурах.

Входящая в формулу (13) теплопроводность пор складывается из кондуктивной и лучистой составляющих. Кондуктивная составляющая определяется по результатам термодинамического расчета равновесного состава. Для лучистой составляющей использована заимствованная из работ [12]

формула:  $\lambda_{\pi}'' = \Theta T^3$ , где  $\Theta = 4\epsilon^2 \sigma h - \kappa оэффици$  $ент лучистого переноса теплоты в порах, <math>\epsilon$  – степень черноты,  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана, h – характерный размер пор. Причем параметр  $\Theta$  рекомендовано использовать в качестве параметра согласования математической модели с экспериментом [12, 13]. Для учета изменения размеров пор при усадке–вспучивании в эту формулу введена соответствующая поправка [13]:

$$\lambda''_{\pi} = \Theta^3_{\sqrt{1 \pm \varepsilon_V}} T^3$$

Формулы для расчета теплофизических характеристик каркаса пористого ТЗМ в зависимости от температуры и степени пиролиза приведены в работе [14]. На основе разработанной математической модели создан программный комплекс —

| Таблица 3. Значения кинетических и энергетических     |
|---|
| параметров процесса пиролиза ТЗМ для вторичной        |
| химической реакции между конденсированным углеродом и |
| минеральным наполнителем                              |

| <i>b<sub>T</sub></i> , K/c | <i>A<sub>T</sub></i> , 1/K | <i>K</i> <sub>3</sub> | $Q_3$ , кДж/кг |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------|
| 0.17                       | 180                        | 0.82                  | 1530           |
| 0.42                       | 150                        | 0.97                  | 253            |
| 0.83                       | 130                        | 0.99                  | 84             |

*Примечание:*  $E_3 = 104$  кДж/моль,  $\Delta H_3 = 8482$  кДж/кг, n = 1.5, m = 1.

система компьютерного моделирования работы внутренней теплозащиты.

#### Результаты численного анализа

Численные исследования выполнены для типичного резиноподобного ТЗМ на основе этиленпропиленового каучука плотностью 1060 кг/м<sup>3</sup>. Для серии результатов термического анализа получены значения параметров кинетики и энергетики процесса пиролиза рассматриваемого ТЗМ, приведенные в табл. 1–3. При расчетах учитывались следующие значения среднеквадратичной погрешности измерений соответствующих параметров:  $\Delta_m = 0.01$ ,  $\Delta_T = 20$  К,  $\Delta_O = 20$  кДж/кг.

На рис. 2 приведена рассчитанная с использованием формул (7)—(10) температурная зависимость степени завершенности первой стадии процесса пиролиза этого материала при атмосферном



**Рис. 2.** Температурная зависимость степени завершенности первой стадии процесса пиролиза материала на основе этилен-пропиленового каучука при атмосферном давлении (*1*) и при давлении, превышающем 40 атм (2).



Рис. 3. a – Зависимость от температуры теплопроводности кокса (1), теплопроводности матрицы (2), эффективной теплопроводности ТЗМ (3); ( $\delta$ ) – зависимость от температуры теплоемкостей матрицы (1), наполнителя (2), каркаса (3).



**Рис. 4.** Сравнение результатов расчета (сплошная кривая) с экспериментальным распределением средних значений (точки) глубины деструкции натурного ТЗП.

давлении ( $E_{1a} = 40 \text{ кДж/моль}$ ) и при давлении, превышающем 40 атм ( $E_1 = E_{1a} + \Delta E = 63 \text{ кДж/моль}$ ). Можно видеть, что учет влияния давления на кинетику пиролиза приводит к соответствующему смещению термогравиметрических кривых в область повышенных температур.

На рис. За представлена зависимость от температуры теплопроводности матрицы, которая представляет собой связующее, преобразующееся в зоне пиролиза в кокс, а также эффективной теплопроводности ТЗМ. Можно видеть, что эффективная теплопроводность материала уменьшается в зоне термического разложения и усадки вследствие изменения состава и структуры материала. Ее дальнейший рост обусловлен ростом теплопроводности наполнителя и увеличением лучистого теплопереноса в порах при повышенных температурах.

Рисунок 36 иллюстрирует зависимость от температуры теплоемкости разлагающейся при нагреве матрицы, наполнителя и каркаса, состоящего из переходящей в кокс матрицы и неразлагающегося наполнителя. Резкое падение в зоне пиролиза и последующий рост теплоемкости каркаса ТЗМ обусловлены соответствующим изменением состава материала и теплоемкости его компонентов. Резкий скачок теплоемкости при температуре 3100 К связан с испарением наполнителя, имеющего относительно невысокую теплоемкость.

С целью обоснования возможности практического применения разработанной компьютерной модели были проведены расчеты глубины деструкции натурного ТЗП в условиях камеры сгорания двигателя, работающего при высоких температурах. Их результаты представлены на рис. 4 сплошной кривой. На этом же рисунке точками показаны значения глубины деструкции в зависимости от диаметра изделия, определенные по результатам дефектации корпусов после огневых стендовых испытаний двигателя. Сопоставление результатов расчетов и экспериментов показывает, что теоретические и экспериментальные значения глубины деструкции удовлетворительно согласуются между собой. На этом основании можно сделать вывод о правомерности допущений. принятых при разработке математической модели и компьютерной программы.

# выводы

1. Сформулированы математическая и компьютерная модели изменения физико-химических свойств теплозащитных материалов из высоконаполненных эластомеров при высокотемпературном нагреве и давлении. Модели учитывают особенности прогрева и пиролиза наполненных эластомерных материалов, испытывающих значительные деформации и физико-химические превращения по всему объему материала. Полученная в работе информация может служить основой для построения и развития моделей целого класса теплозащитных материалов.

2. Удовлетворительное согласование результатов теоретического моделирования и опытных данных подтверждает справедливость принципов и гипотез, использованных при построении описанных в данной работе моделей.

3. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности развиваемого подхода для описания поведения эластомерных теплозащитных материалов в условиях интенсивного теплового воздействия.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Новопольцева О.М. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Волгоград: ВолгГТУ, 2016.
- Ahmed A.F., Hoa S.V. // J. Compos. Mater. 2012. V. 46. № 13. P. 1544.
- 3. Singh Sangita, Guchhait P.K., Singha N.K., Chaki T.K. // Amer. J. Macromol. Sci. 2014. V. 1. № 1. P. 1.
- Carson J.K., Lovatt S.J., Tanner D.J., Cleland A.C. // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2005. V. 48. № 11. P. 2150.
- 5. Carson J.K., Sekhon J.P. // Intern. Commun. Heat Mass Transfer. 2010. V. 37. № 9. P. 1226.
- Gong L., Wang Y., Cheng X., Zhang R., Zhang H. // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 67. P. 253.

- 7. Тарасов В.А., Моисеев В.А., Комков М.А., Боярская Р.В., Филимонов А.С. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 92.
- Ломакин С.М., Шаулов А.Ю., Коверзанова Е.В., Усачев С.В., Шилкина Н.Г., Берлин А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 74.
- 9. Коверзанова Е.В., Усачев С.В., Ломакин С.М., Шилкина Н.Г., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 53.
- Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
- Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. М.: Машиностроение, 1976.
- Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Кузнецов Г.В., Рудзинский В.П. // Мат. моделирование. 2000. Т. 11. № 5. С. 107.
- 13. Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Кузнецов Г.В., Рудзинский В.П. // Теплофизика высоких температур. 2000. Т. 38. № 6. С. 958.
- Страхов В.Л., Атаманов Ю.М., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 4. С. 528.
- 15. Димитриенко Ю.И., Коряков М.Н., Захаров А.А., Строганов А.С. // Мат. моделирование и численные методы. 2014. № 3. С. 3.
- Шленский О.Ф. Горение и взрыв материалов. Новые аспекты. М.: Инновационное машиностроение, 2015.
- 17. *Lide D.R.* // CRC Handbook of Chemistry and Physics. 85th ed. N.Y.: CRCPress, 2004.

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.69: 697: 544.165

# ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУКЦИНИЛА ХИТОЗАНА С ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ИЛИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

© 2021 г. М. В. Базунова<sup>1\*</sup>, Р. А. Мустакимов<sup>1</sup>, Е. И. Кулиш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Уфа, Россия \*E-mail: mbazunova@mail.ru Поступила в редакцию 04.02.2021; после доработки 09.04.2021; принята в печать 20.04.2021

Проведено изучение взаимодействия макромолекул компонентов полимерных комплексов на основе поли-*N*-винилпирролидона или полиэтиленгликоля с сукцинилом хитозана спектральным и реологическим методами. Спектроскопическими методами доказано наличие кооперативного взаимодействия между макромолекулами посредством водородных связей в изученных системах. Показано, что при варьировании мольного соотношения полимеров в комплексах изменяется степень структурированности растворов на их основе, что, в свою очередь, влияет на гелеобразующие и пленкообразующие свойства получаемых систем. Установлено, что пленочные материалы на основе индивидуальных полимеров характеризуются низкими значениями краевого угла смачивания. Это говорит о высокой гидрофильности этих материалов, а пленки на основе полимерных комплексов имеют меньшую гидрофильность поверхности. Следовательно, путем модификации поли-(*N*-винилпирролидона) или полиэтиленгликоля сукцинилом хитозана удалось придать материалам на их основе бо́льшую лиофильность, что будет способствовать многоточечному взаимодействию с ними активных центров биомакромолекул организма.

*Ключевые слова:* поли-(*N*-винилпирролидон), полиэтиленгликоль, сукцинил хитозана, полимерный комплекс, кооперативное взаимодействие, реологические характеристики, гидрофильно-гидрофобный баланс.

DOI: 10.31857/S0207401X21090028

# введение

В последнее время ведется активная работа в различных областях медицинского материаловедения, в том числе по разработке и созданию ряда новых полимерных биоматериалов и систем биомедицинского назначения: ранозаживляющих покрытий, систем направленной доставки лекарств, ферментов или генов, мукоадгезивных покрытий, основ мягких лекарственных средств, матриксов для тканевой инженерии и пр. [1-3]. При создании подобного рода материалов особый интерес вызывают полимерные комплексы (ПК) [4]. Интерес к изучению процесса формирования ПК связан с простотой их получения, уникальностью свойств таких систем и широким спектром их применения не только в медицине, но и в других областях (косметологии, лакокрасочной промышленности и др.).

Процесс образования ПК является обратимым и контролируется такими факторами, как природа исходных полимеров, их молекулярная масса, последовательность смешения компонентов, их соотношение и концентрация в смеси. Поэтому знание особенностей формирования ПК позволяет регулировать в широком диапазоне их физико-химические характеристики и оптимальные условия получения, что является основным преимуществом использования ПК по сравнению с индивидуальными полимерами [5]. Иными словами, подбор параметров при синтезе ПК позволяет реализовать ситуацию, когда на основе одних и тех же исходных полимеров могут быть получены материалы с совершенно различными свойствами.

При создании полимерных материалов биомедицинского назначения внимание исследователей привлекают водорастворимые физиологическинейтральные или физиологически активные доступные синтетические полимеры, такие как поливиниловый спирт, поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиакриламид и др. [6]. Так, ПВП обладает хорошей растворимостью в воде, высокой адсорбирующей способностью, склонностью к комплексообразованию и отсутствием токсичности [7]. Широко известны
также комплексы поликарбоновых кислот с ПВП и полиакриламидом, которые подробно рассмотрены в работах [8, 9]. Установлено, что в результате взаимодействия макромолекул данных полимеров образуется поликомплекс одинакового состава за счет водородных связей между карбоксильными группами поликислоты и атомами кислорода ПВП или полиакриламида.

Также известно, что материалы на основе ПЭГ с различными молекулярными массами в настоящее время представляют собой универсальные диффузионные матрицы для контролируемой трансдермальной доставки лекарств. Наиболее важным функциональным свойством такой матрицы является контроль скорости высвобождения лекарства, растворенного в матрице, которая определяется диффузионной подвижностью сегмента полимера и его адгезией к коже [10].

Однако у ПВП и ПЭГ имеются недостатки, ограничивающие их применение в медицинской практике, а именно, неудовлетворительные пленкообразующие и гелеобразующие свойства, что не позволяет напрямую сформировать из них полимерный материал. В присутствии воды ПВП и ПЭГ обладают преимущественно гидрофильными свойствами, что также затрудняет формирование стабильных материалов.

Данные недостатки могут быть устранены путем введения в системы на основе ПВП и ПЭГ полисахаридов, которые за счет своих структурно-механических характеристик и возможностей взаимодействия с амфифильным ПВП и ПЭГ могут повысить структурированность ПК. Несомненно, что полисахариды, содержащие в своем составе гидроксильные и простые эфирные группы, т.е. являющиеся протоноакцепторными соединениями, могут образовывать полимерные комплексы. К настоящему времени имеется достаточно обширный экспериментальный материал по взаимодействию полисахаридов с синтетическими полимерами [11–17].

Весьма интересными и перспективными в этом аспекте представляются полисахарид хитозан и его производные, например сукцинил хитозана (СХТЗ). Преимуществами СХТЗ при создании материалов медицинского назначения на основе ПК являются, с одной стороны, растворимость нейтральных средах, а с другой — биосовместимость с тканями организма, бактериостатичность и способность к биодеградации [18, 19].

Создание полимерных комплексов ПВП– СХТЗ и ПЭГ–СХТЗ также может позволить целенаправленно изменять плотность распределения ионогенных групп и, соответственно, гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности биоматериалов на их основе, что приведет к образованию на поверхности материалов микрофрагментов, отличающихся полярностью, лиофильностью, упорядоченностью, что будет способствовать многоточечному взаимодействию с ней активных центров макромолекул организма и, соответственно, увеличению биосовместимости. Варьирование состава ПК обеспечит регулирование конформационно-надмолекулярного состояния макромолекул, что, несомненно, отразится на возможности управления сорбционными и транспортными свойствами пленочных материалов на их основе.

Таким образом, целями данной работы были изучение взаимодействия макромолекул компонентов полимерных комплексов на основе ПВП или ПЭГ с СХТЗ спектральным и реологическим методами и исследование гидрофильно-гидрофобного баланса пленочных материалов на их основе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были использованы следующие полимеры: 1) поли-*N*-винилпирролидон с молекулярной массой M = 58 кДа марки Plasdone K29/32 производства компании GAF (США); 2) натриевая соль сукцинила хитозана с *M* = 207 кДа (ТУ 9284-027-11734126-08) производства ЗАО "Биопрогресс" (г. Шелково): 3) полиэтиленгликоль марки НОРПЭГ-8000 производства ООО "ЗАВОД СИНТАНОЛОВ". Получение полимерных комплексов проводили в водном растворе (растворитель – бидистиллированная вода) путем последовательного растворения навесок полимеров, предварительно очищенных от примесей и высушенных, при интенсивном перемешивании. Полимерные комплексы ПВП-СХТЗ и ПЭГ-СХТЗ готовили в различных мольных соотношениях исходных компонентов ПК, полученные путем добавления определенных объемов раствора СХТЗ к растворам ПВП или  $\Pi \Im \Gamma$  обозначены как  $\Pi K_1$ , а  $\Pi K$ , полученные при добавлении определенных объемов растворов ПВП или ПЭГ к раствору СХТЗ, обозначены как ПК<sub>2</sub>.

Значения удельной вязкости ( $\eta_{y_{II}}$ ) растворов СХТЗ, ПЭГ, ПВП и систем ПВП–СХТЗ и ПЭГ– СХТЗ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при температуре ( $25 \pm 1$ )°С. При этом состав реакционной смеси выражали через мольное соотношение *z*:

$$z = \frac{[\Pi B \Pi] V_{\Pi B \Pi}}{[C X T 3] V_{C X T 3}}$$
или  $z = \frac{[\Pi \Im \Gamma] V_{\Pi \Im \Gamma}}{[C X T 3] V_{C X T 3}}$ для ПК<sub>1</sub>,  
$$z = \frac{[C X T 3] V_{C X T 3}}{[\Pi B \Pi] V_{\Pi B \Pi}}$$
или  $z = \frac{[C X T 3] V_{C X T 3}}{[\Pi \Im \Gamma] V_{\Pi \Im \Gamma}}$ для ПК<sub>2</sub>,

где [ПВП] или [ПЭГ] – молярная концентрация ПВП или ПЭГ, [СХТЗ] – молярная концентрация СХТЗ,  $V_{\Pi B\Pi}$ ,  $V_{\Pi \Im \Gamma}$  и  $V_{CXT3}$  – объемы растворов соответствующих компонентов. Исходные концентрации полимеров в системе были одинаковыми и составляли 1 мас.%. Пленочные полимерные материалы на основе свежеприготовленных растворов ПК получали методом полива на обезжиренные чашки Петри. Толщина пленочных образцов поддерживалась постоянной и равной 0.1 мм.

УФ-спектры полимерной системы СХТЗ-ПВП и ПВП исследовали на спектрофотометре UV-2600 компании Shimadzu (Япония) с двулучевой оптической системой в диапазоне длин волн 185-600 нм. ИК-спектры пропускания исходных полимеров и ПК в диапазоне 500-4000 см<sup>-1</sup> исслеловали с помошью инфракрасного фурье-спектрофотометра IRAffinity-1S компании Shimadzu (Япония) с использованием приставки для исследования нарушенного полного внутреннего отражения. Для подтверждения наличия взаимодействия макромолекул сравнивались спектры ПК с эталонными спектрами инливидуальных полимеров, взятых в различных мольных соотношениях. Так как результаты, полученные для соответствующих систем, во всем интервале соотношений согласуются, за эталонную систему брали ПК с мольным соотношением полимеров в смеси 1 : 1.

Реологические исследования растворов индивидуальных полимеров и ПК проводили на модульном динамическом реометре Нааке Mars III компании Thermo Fisher (Германия) при температуре  $(25 \pm 1)$ °C в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 100 с<sup>-1</sup> в осцилляционном и динамическом режимах. Использовали систему плоскость – конус с диаметром 60 мм и углом при вершине конуса 2°. Испытания в осцилляционном режиме выполнялись в области линейной вязкоупругости в диапазонах амплитуд 0.1–10 Па и частот осцилляции 0.1–10 Гц, что соответствует интервалу концентраций раствора СХТЗ 0.2–15.0 мас.%.

Гидрофильность поверхности полимерных пленок исследовали путем измерения краевого угла смачивания, образующегося между поверхностью материалов и каплей воды при температуре  $(20 \pm 1)^{\circ}$ С, с помощью цифровой камеры с функцией макросъемки, и дальнейшей обработки полученных фотографий в программе CorelDRAW X3 компании Corel Corporation (США).

Параметры, характеризующие свойства поверхности, а именно, свободную поверхностную энергию ( $\gamma_S$ ) и свободную энергию межфазовой поверхности ( $\gamma_{SL}$ ), рассчитывали по результатам измерения краевого угла смачивания пленочных образцов водой, используя уравнения Де Жена [20].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отличительной особенностью межмолекулярного взаимодействия полимеров в ПК по сравнению с процессами, протекающими между низкомолекулярными веществами, является кооперативный характер связей, возникающих между макромолекулами. Макромолекулы неионогенных полимеров или полиэлектролитов с ионогенными группами в недиссоциированном состоянии (например, поликарбоновые кислоты при низких значениях рН) в водных растворах взаимодействуют главным образом за счет водородных связей. Образование ПК в данном случае не сопровождается выделением нерастворимого продукта и может быть подтверждено косвенным образом — путем сравнения физико-химических свойств индивидуальных полимеров и комплексов на их основе или с помощью спектроскопических методов анализа.

Известно, что одними из самых распространенных спектроскопических методов изучения межмолекулярных взаимодействий являются электронная и инфракрасная спектроскопии, позволяющие изучить строение веществ и подтвердить их структуру. Поэтому для доказательства взаимодействия ПВП или ПЭГ с СХТЗ в смесях ПВП–СХТЗ и ПЭГ–СХТЗ использовали ИК- и УФ-спектроскопию. Были изучены УФ-спектры поглощения растворов смесей полимеров ПВП и СХТЗ, взятых в различных мольных соотношениях (от 1 : 5 до 5 : 1), и спектры отдельных индивидуальных полимеров в диапазоне концентраций полимеров 0.1-1.0 мас.%.

Известно, что в структуре молекулы ПВП хромофором является карбонильная группа лактамного цикла — резонансного гибрида структур, в одной из которых азот обладает частичным положительным зарядом, а кислород частично отрицательно заряжен. Следовательно, ПВП должен эффективно взаимодействовать с нуклеофилами посредством водородных связей, которые влияют на энергию системы и распределение заряда.

В ходе исследования УФ-спектра ПВП и ПВП-СХТЗ было выявлено, что для системы ПВП-СХТЗ отмечаются гиперхромный эффект и батохромный сдвиг полосы поглощения (228 нм) по сравнению с ПВП (219 нм) [21]. Данный факт свидетельствует о перестройке электронной структуры вследствие кооперативного взаимодействия между макромолекулами ПВП и СХТЗ.

Можно ожидать, что особые межмолекулярные взаимодействия, в том числе посредством водородных связей, в полимерных комплексах должны более заметно отражаться в изменениях инфракрасных спектров, и это на самом деле так. В ИК-спектре ПВП важными характеристическими частотами являются 1650 см<sup>-1</sup> (валентные колебания С=О) и 1286 см<sup>-1</sup> (валентные колебания С–N). В спектре ПВП–СХТЗ (рис. 1) наблюдаются небольшие сдвиги характеристических полос поглощения в коротковолновую область (1645 и 1279 см<sup>-1</sup>), что может говорить о наличии взаимодействия посредством водородных связей.

74



**Рис. 1.** ИК-спектры ПВП и ПЭГ концентрацией 1 мас.% и смесей ПВП–СХТЗ, ПЭГ–СХТЗ в мольном соотношении 1 : 1 (концентрации полимеров в смесях 1 мас.%).

Для ПЭГ главные характеристические полосы проявляются в области, характерной для гидроксигрупп, при 3340 см<sup>-1</sup>, валентные колебания С-О-Н – в области 1101 см<sup>-1</sup>. Добавление СХТЗ к ПЭГ приводит к смещению характеристических полос поглощения в область меньших волновых чисел (3258 и 1094 см $^{-1}$ ), что свидетельствует об образовании водородных связей между функциональными группами макромолекул (гидроксильными группами ПЭГ и карбоксильными группами СХТЗ). Это обусловлено тем, что при образовании водородной связи силовая постоянная связи О-Н уменьшается, а полоса может сдвигаться в область частот 3500-2500 см-1 [22]. Причем, чем прочнее возникающее взаимодействие, тем ниже частота колебаний. Таким образом, спектроскопические методы позволяют сделать вывод о наличии взаимодействия между СХТЗ и ПВП или ПЭГ.

О формировании полимерных комплексов в системах ПВП–СХТЗ и ПЭГ–СХТЗ для ПК<sub>1</sub> и ПК<sub>2</sub>

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

также свидетельствуют зависимости удельной вязкости от мольного соотношения компонентов, представленные на рис. 2. Видно, что значения удельной вязкости растворов ПК для обоих видов полимерных систем во всем интервале мольных соотношений лежат выше аддитивных величин, что может говорить об увеличении структурированности растворов комплексов за счет определенного конформационно-надмолекулярного состояния кооперативно связанных макромолекул. При этом порядок смешения растворов исходных полимеров не играет существенной роли в формировании комплекса. Очевидно, что с увеличением концентрашии полимеров в системе значения удельной вязкости тоже будут выше аддитивных величин и имеют такую же зависимость от мольных соотношений.

Одним из способов создания материалов медицинского назначения с регулируемыми сорбционными, физико-химическими и структурномеханическими (в том числе геле-, волокно- и η<sub>yд</sub>

4.5 4.5 4.04.03.5 3.5 3.0 3.0 2.5 2.5 2.0 2.0 1.5 1.5 1.0 1.00.5 0.5  $\int_{0}^{1}$ CXT3 ПЭГ 0.5 0.5 пвп<sup>0</sup> 1.0  $\Pi K_1$  $\Pi K_2$ 

Рис. 2. Зависимости удельной вязкости от мольного соотношения компонентов в  $\Pi K_1$  и  $\Pi K_2$  для смесей СХТЗ- $\Pi B\Pi$  (2) и СХТЗ- $\Pi S\Gamma$  (1) (концентрации полимеров в смесях – 1 мас.%).

пленкообразующими) свойствами на основе водорастворимых полимеров является регулирование процессов агрегации макромолекул в исходных растворах [23, 24]. В случае растворов ПК управление процессами агрегации возможно не только за счет изменения концентрационного режима растворов (разбавленный, полуразбавленный и концентрированный), но и за счет изменения соотношения компонентов комплекса, влияющего на конформационно-надмолекулярное состояние кооперативно связанных макромолекул. В связи с вышесказанным, а также для дополнительного подтверждения наличия ощутимого взаимодействия между макромолекулами компонентов ПК были проведены реологические исследования.

На рис. 3 представлена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η от концентрации для растворов индивидуального СХТЗ и систем ПВП-СХТЗ и ПЭГ-СХТЗ в двойных логарифмических координатах. В соответствии с общепринятыми подходами [25–27] зависимости р от концентрации с исходных полимеров в растворе в двойных логарифмических координатах могут быть описаны степенной функцией:  $\eta \sim c^n$ . В области малых концентраций полимеров вязкость обычно пропорциональна концентрации в первой степени, что соответствует области разбавленных растворов неперекрывающихся клубков. По мере увеличения концентрации макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом, вызывая рост вязкости вследствие повышения сопротивления их движению. При последующем



**Рис. 3.** Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta$  от концентрации СХТЗ для индивидуального СХТЗ (*1*) и систем ПВП–СХТЗ (*2*) и ПЭГ–СХТЗ (*3*) с мольным соотношением 1 : 1. Величины  $\eta$  определены при скорости сдвига, равной 0.1 с<sup>-1</sup>. Размерности исходных параметров:  $\eta$  – Па · с, концентрация – г/дл.

увеличении концентрации полимеров в растворе происходит формирование флуктуационной сетки зацеплений и переход в полуразбавленный режим. Данный факт сопровождается увеличением показателя степени *n* и появлением перегиба на кривой зависимости вязкости от концентрации в двойных логарифмических координатах, соответствующего образованию сетки.

Действительно, как следует из данных, представленных на рис. 3, для раствора СХТЗ и систем ПВП-СХТЗ и ПЭГ-СХТЗ в области небольших концентраций полимера показатель степени п близок к единице, а при увеличении концентрации вязкость становится пропорциональной концентрации полимера  $c^5$ . Таким образом, начало формирования сетки зацеплений соответствует растворам с концентрацией СХТЗ 1.2 мас.% в случае индивидуального СХТЗ и 0.9 и 1.0 мас. % в случае систем ПЭГ-СХТЗ и ПВП-СХТЗ соответственно. Более раннее формирование сетки зацеплений в случае растворов ПК можно объяснить наличием дополнительной пространственной структуры, узлы которой образованы взаимодействующими комплементарными полярными группами. Также необходимо отметить, что в области полуразбавленных растворов ПК характеризуются более высокими значениями наибольшей ньютоновской вязкости, чем раствор СХТЗ. Вязкость растворов ПВП и ПЭГ изменяется незначительно при увеличении концентрации и не может вносить ощутимый вклад в величину общей вязкости полимерных смесей.

 $\eta_{y_{\mathcal{I}}}$ 



Рис. 4. Зависимость модуля упругости (накоплений) – кривая *I* и модуля вязкости (потерь) – кривая *2* от содержания СХТЗ в полимерных комплексах СХТЗ– ПЭГ (*a*) и СХТЗ–ПВП (*б*) с мольным соотношением 1 : 1. Частота осциллирующего напряжения – 1 Гц, амплитуда напряжения – 1 Па. Размерности исходных параметров: модуль упругости (накоплений) и модуль вязкости (потерь) – Па, концентрация – мас.%.

Известно, что о формировании пространственной структуры, т.е. переходе полимерной системы из состояния вязкоупругой жидкости в упруговязкое тело (гель), можно судить по характеру изменения зависимостей модулей накопления, *G*", и потерь, *G*". Ранее установлено, что для водного раствора СХТЗ переход из вязкоупругого состояния в гель происходит при его концентрации 4.0 мас.%

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

[23, 24]. Из зависимостей на рис. 4 видно, что раствор полимерного комплекса ПЭГ–СХТЗ становится гелем при чуть меньшей концентрации СХТЗ (3.3 мас.%), для системы ПВП–СХТЗ концентрация, при которой происходит переход, равна 3.9 мас.%. Результат согласуется с данными зависимости  $\eta$  от концентрации (рис. 3), согласно которым растворы полимерного комплекса ПЭГ–СХТЗ имеют самую высокую вязкость. Наличие упорядоченных структур, возникающих в упруго-вязких системах, позволит формировать пленки, характеризующиеся более высоким модулем упругости [28].

Гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности материалов, предназначенных для биомедицинского использования, является значимым показателем, косвенно характеризующим биологическую совместимость и оказывающим влияние на адгезию и жизнеспособность клеток [29. 30]. Критерием оценки этого баланса служит величина краевого угла смачивания водой. В связи с этим для мониторинга изменения гидрофильности поверхности пленочных образцов на основе изученных ПК определяли краевой угол смачивания θ. Измерение этой величины позволило также вычислить такие важные характеристики поверхности, как величину сил сцепления, поверхностное натяжение и свободную энергию межфазовой поверхности.

Пленки на основе индивидуальных полимеров СХТЗ и ПВП, как и ожидалось, характеризуются низкими значениями краевого угла смачивания (табл. 1), что говорит о их высокой гидрофильности, а пленки на основе ПК СХТЗ с ПЭГ или ПВП имеют меньшую гидрофильность поверхности, причем для системы ПВП-СХТЗ краевой угол смачивания имеет максимальное значение. Данные факты, вероятно, связаны с уменьшением количества доступных полярных групп вследствие их экранирования и вовлечения во взаимодействие с полярными группами второго компонента. Результаты расчета показали, что наиболее низкие значения соотношения гидрофильность/гидрофобность поверхности имели образцы на основе ПК, а следовательно, они более биосовместимы с клетками живого организма [31].

Поверхностная энергия также является важной характеристикой, способной влиять на биосовместимость материалов [32]. Однако влияние на клетки гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности, определяющее поверхностную энергию и другие показатели, не универсально: в одних случаях рост клеточных структур тканей организма увеличивается на гидрофильных поверхностях, в других — на гидрофобных. В ходе исследования пленочных материалов, полученных на основе индивидуальных полимеров и ПК на их основе, показано, что наиболее низкие значения

| Система        | θ, град      | γ, эрг/см <sup>2</sup> | γ <sub>SL</sub> , эрг/см <sup>2</sup> | $W_{SL}$ , эрг/см $^2$ |
|----------------|--------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| CXT3           | $55 \pm 2.1$ | 43.1                   | 3.9                                   | 112.0                  |
| ПВП            | $30 \pm 0.4$ | 54.2                   | 2.1                                   | 121.1                  |
| ПВП-СХТЗ (1:1) | $84 \pm 3.8$ | 28.3                   | 9.7                                   | 89.4                   |
| ПВП-СХТЗ (1:2) | $75 \pm 3.1$ | 30.3                   | 8.1                                   | 94.5                   |
| ПЭГ-СХТЗ (1:1) | $61 \pm 2.8$ | 38.1                   | 5.6                                   | 106.4                  |
| ПЭГ-СХТЗ (1:2) | $68 \pm 2.9$ | 35.7                   | 6.2                                   | 101.6                  |

*Таблица 1.* Значения краевого угла смачивания водой для пленочных образцов исходных СХТЗ, ПВП и ПК на основе систем ПВП–СХТЗ, ПЭГ–СХТЗ

Примечание: пленочные образцы на основе индивидуального ПЭГ получить не удалось; W<sub>SL</sub> – величина сил сцепления.

поверхностного натяжения и сил сцепления характерны для пленок полимерного комплекса ПВП– СХТЗ, имеющих самую низкую гидрофильность (табл. 1).

Таким образом, варьирование состава изученных ПК позволяет целенаправленно изменять гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности полимерных пленок на их основе.

#### выводы

1. Спектроскопическими методами доказано наличие кооперативного взаимодействия между макромолекулами посредством водородных связей в системах ПВП–СХТЗ, ПЭГ–СХТЗ.

2. Посредством варьирования соотношения полимеров в системе можно изменять степень структурированности полимерных комплексов ПВП—СХТЗ и ПЭГ—СХТЗ, что, в свою очередь, позволяет влиять на поверхностные и объемные свойства получаемых материалов. Показано, что вязкость полимерных смесей ПВП—СХТЗ и ПЭГ— СХТЗ выше, чем у индивидуальных полимеров, что свидетельствует об увеличении структурированности этих систем. Так, раствор полимерного комплекса ПЭГ—СХТЗ становится упруго-вязкой системой (гелем) при чуть меньшей концентрации СХТЗ (3.3 мас.%), чем остальные изученные системы (4.0 мас.% для индивидуального СХТЗ и 3.9 мас.% для системы ПВП—СХТЗ).

3. Пленочные материалы на основе индивидуальных полимеров СХТЗ и ПВП характеризуются низкими значениями краевого угла смачивания, что говорит о их высокой гидрофильности, а пленки на основе полимерного комплекса СХТЗ с ПЭГ или ПВП имеют меньшую гидрофильность поверхности, причем для системы ПВП–СХТЗ краевой угол смачивания имеет максимальное значение (до 84°). Иными словами, путем модификации получилось снизить гидрофильность ПВП и ПЭГ и тем самым придать материалу бо́льшую лиофильность, что будет способствовать многоточечному взаимодействию с ней активных центров биомакромолекул организма. Работа подготовлена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90069/20.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Штильман М.И., Подкорытова А.В., Немцев С.В. и др. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения: уч. пос. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
- Lili Z., Mariusz S., Istvan T. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. № 10. P. 46.
- 3. Бадыкова Л.А., Мударисова Р.Х., Колесов С.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 88; https://doi.org/10.31857/S0207401X20010033
- Kumar V., Yang T., Yang Y. // Intern. J. Pharm. 1999. V. 188. № 2. P. 221.
- 5. Sohail K., Khan I.U., Shahzad Y. et al. // Braz. J. Pharm. Sci. 2014. № 50. P. 173.
- Воробьева Е.В., Крутько Н.П. Полимерные комплексы в водных и солевых средах. Минск: Белорусская наука, 2010.
- 7. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М: ИКЦ "Академкнига", 2006.
- Shekeyeva К.К. // Вестн. Казахского Национ. мед. ун-та. 2019. № 1. С. 434.
- Фрисс С.А. // Медицинская экспертиза и право. 2011. № 6. С. 9.
- 10. Краснюк И.И., Беляцкая А.В., Степанова О.И. и др. // Фармация. 2016. № 6. С. 10.
- Feldstein M.M., Raigorodskii I.M., Iordanskii A.L. et al. // J. Control. Release. 1998. V. 52. № 1. P. 25.
- 12. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 4. С. 660.
- Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Медведева В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2006. Т. 48. № 5. С. 864.
- Мун Г.А., Нуркеева Е.С., Хуторянский В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 552.
- 15. *Ian Freshney R*. Culture of animal cells: A manual of basic technique. 5th ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 2005.
- Trufakina L.M., Kudeshova E.G. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2003. V. 76. № 3. P. 56.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

- 17. Труфакина Л.М. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 12. С. 2037.
- Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Арзамасцев А.П. и др. // Вестн. Воронежского ГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 74.
- Bazunova M.V., Sharafutdinova L.A., Lazdin R.Y. et al. // Appl. Biochem. Microbiol. 2018. V. 54. № 5. P. 474; https://doi.org/10.1134/S0003683818050058
- 20. Де Жен П.Ж. // УФН. 1987. Т. 151. № 4. С. 623.
- Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
- Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971.
- Базунова М.В., Шуршина А.С., Чернова В.В. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 62; https://doi.org/10.7868/S0207401X16120049
- Базунова М.В., Шуршина А.С., Лаздин Р.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 49; https://doi.org/10.31857/S0207401X20070031

- Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Матушкина Н.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 333.
- 26. Успенский С.А., Вихорева Г.А. Сонина А.Н. и др. // Хим. волокна. 2010. № 2. С. 11.
- 27. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
- 28. *Никифорова Г.Г., Васильев В.Г., Роговина Л.З. и др. //* Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1733.
- 29. *Andrade J.D., Gregonis D.E., Smith L.M.* Surface and interfacial aspects of biomedical polymers. V. 1. N.Y.: Plenum Press, 1985.
- 30. Богданова С.А., Эбель А.О., Слобожанинова М.В. и др. // Бутлеровские сообщ. 2002. Т. 2. № 9. С. 25.
- Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 39; https://doi.org/10.1134/S0207401X19090097
- 32. Kennedy S.B., Washburn N.R., Simon C.G. et al. // Biomaterials. 2006. V. 27. № 20. P. 3820.

# ДИНАМИКА ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ

УДК 541.126

# КОНЦЕПЦИЯ ХАОТИЧЕСКОГО ИСКАЖЕНИЯ КОГЕРЕНТНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ. 2. ИСКАЖЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННОЙ ЗОНЫ ЗАКРУЧИВАНИЯ

© 2021 г. А. Ф. Киселёв<sup>1</sup>, И. В. Лебедь<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия <sup>2</sup>Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: lebed-ivl@yandex.ru Поступила в редакцию 05.02.2020;

после доработки 13.03.2020; принята в печать 20.03.2020

Уравнения многомоментной гидродинамики привлечены для численного моделирования хаотического искажения регулярных режимов в задаче обтекания покоящейся твердой сферы. Потеря устойчивости сопровождается качественным изменением в поведении неупорядоченных возмущений, появляющихся в среде за счет внешнего воздействия. Независимость в их поведении исчезает. Законы сохранения "вынуждают" неупорядоченные возмущения подстраиваться во времени и пространстве под поведение гидродинамических величин. Изменение в поведении неупорядоченных возмущений приводит к хаотическому искажению регулярного режима в зоне закручивания. Искажение ламинарного течения создает турбулентную картину течения в следе за сферой. Формулируются новые представления, интерпретирующие возникновение и развитие турбулентности. Когерентные структуры названы регулярной составляющей турбулентности. Неупорядоченные возмущения названы хаотической составляющей турбулентности. Ответственность за рост неупорядоченных возмущений возложена на распад ансамбля Гиббса, возникающий после потери устойчивости.

*Ключевые слова:* неустойчивость, неупорядоченные возмущения, турбулентность. **DOI:** 10.31857/S0207401X21060066

#### введение

Настоящая работа посвящена исследованию возникновения и развития турбулентности в задаче обтекания твердой сферы. Уравнения многомоментной гидродинамики привлечены для численного моделирования хаотического искажения регулярных режимов обтекания. В первой части настоящего исследования [1] представлен первый неустойчивый регулярный режим обтекания. Рассматриваются последствия распада ансамбля Гиббса, возникающего после потери устойчивости. В разд. 1 излагаются общие представления о неупорядоченных возмущениях (HB). Рассматриваются особенности их поведения в неустойчивом режиме обтекания. В разд. 2 представлены результаты численного моделирования уравнения сохранения импульса, учитывающего эволюцию НВ.

### 1. МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ

Неупорядоченные возмущения могут появиться в среде вследствие внешнего воздействия. Они возникают в экспериментальных установках, на промышленных предприятиях, в окружающей среде. Само оборудование промышленных и экспериментальных установок может создавать неупорядоченные возмущения. Последние могут содержаться в резервуарах со средой, создающих течение в установке. Они также могут вноситься искусственно по воле экспериментатора.

Пусть коэффициент турбулентности  $\bar{K}_d$  характеризует интенсивность HB набегающего потока в задаче обтекания сферы радиуса *a*, т.е. интенсивность возмущений однородного течения перед сферой. Коэффициент турбулентности  $\bar{K}_d$  является отношением характерной, средней во времени и пространстве, величины модуля неупорядоченного возмущения скорости набегающего потока  $\Delta \bar{U}_0^{(d)}$  к самой характерной скорости течения перед сферой  $U_0$ :  $\bar{K}_d = \Delta \bar{U}_0^{(d)}/U_0 \ll 1$  [2]. Наряду с  $\bar{K}_d$  определим интенсивность модуля  $K_d$  локального неупорядоченного возмущения:  $K_d = \Delta U_0^{(d)}/U_0 \ll 1$ . Пусть  $L_h$  есть характерный пространственный масштаб, на котором изменяется порядок величины скорости набегающего потока (в частности,

 $L_h$  может быть радиусом трубы, в которой проводится экспериментальное изучение обтекания сферы). Тогда  $L_h/U_0$  является характерным временным масштабом изменения скорости набегающего потока.

Положим тогда, что эволюция неупорядоченного возмущения  $\Delta U_0^{(d)} = K_d U_0$  протекает на масштабе времени возмущения  $\tau_{d1} = K_d L_h / U_0$ . Отдельное неупорядоченное возмущение  $\Delta U_0^{(d)}$  возникает и распадается на масштабе времени  $\tau_{d1}$ . То есть отдельное HB существует в течение времени  $\tau_{d1}$ . По истечении этого времени в среде появляется следующее HB. Жидкая частица, двигаясь вдоль материальной линии, несет в себе энергию возмущения, необходимую для возникновения очередного HB. За время существования  $\tau_{d1}$  жидкая частица, двигаясь вдоль материальной линии, переносит неупорядоченное возмущение  $\Delta U_0^{(d)}$  на расстояние  $l_d = K_d L_h$ .

Внутреннее трение в среде способствует затуханию неупорядоченных возмущений. То есть среднее значение последовательно возникающих и распадающихся неупорядоченных возмущений  $\Delta \overline{U}_0^{(d)}$  постепенно уменьшается (затухает). Потребуется некоторое количество  $N_d$  циклов возникновения и последующего распада НВ ( $N_d \ge 1$ ), чтобы среднее неупорядоченное возмущение  $\Delta \overline{U}_0^{(d)}$  затухло, т.е. перестало поддаваться измерению. Жидкая частица преодолеет некоторое расстояние  $\overline{L}_d = N_d \overline{K}_d L_h$ , прежде чем содержащееся в ней неупорядоченное возмущение  $\Delta \overline{U}_0^{(d)}$  перестанет существовать. Соответственно, локальное неупорядоченное возмущение  $\Delta U_0^{(d)}$  затухнет на расстоянии  $L_d = N_d K_d L_h$ .

Жидкая частица, двигаясь вдоль материальной линии, проникает в зону закручивания в следе за сферой из набегающего потока. Далее она совершает несколько оборотов вокруг фокуса зоны закручивания. После этого жидкая частица покидает зону закручивания, устремляясь вниз по потоку [3]. Геометрические размеры зоны закручивания позволяют приблизительно оценить расстояние  $L_r$ , которое преодолевает жидкая частица в зоне закручивания, двигаясь по материальной линии. Если  $L_r \ll L_d$ , то интенсивность неупорядоченного возмущения  $\Delta U_0^{(d)}$  существенно не изменяется на расстоянии  $L_r$ .

Движущаяся жидкая частица доставляет возникающее перед сферой неупорядоченное возмущение  $\Delta U_0^{(d)}$  в зону закручивания за сферой. В следе за сферой пропорциональный коэффици-

енту  $\hat{C}_{20}^{(0)}$  член доминирует в распределении плотности потока числа частиц (уравнение (1.5) из [1]). Поэтому модуль НВ скорости течения  $\Delta U_0^{(d)}$  следует интерпретировать в терминах модуля НВ коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ . Используя уравнения (2.3) и (2.5) из [1], находим, что  $\Delta U_0^{(d)} = U_0 \delta \hat{U}^{d(0)} = U_0 \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ . Тогда  $K_d = \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ ,  $\overline{K}_d = \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$  (число Рейнольдса Re определено в [1]).

В задаче обтекания сферы система уравнений многомоментной гидродинамики (1.4) из [1] диктует характерный гидродинамический масштаб времени  $\tau_h = \operatorname{Re} a/2U_0$  [4, 5]. Интервал времени  $\tau_h$  является масштабом, на котором изменяется порядок величины решения  $\hat{C}_i^{(0)} = \hat{\overline{C}}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ , *i* = 1,...,20, системы уравнений (1.4) из [1]. Зависящая от времени составляющая любой гидродинамической величины является линейной комбинацией членов, пропорциональных коэффициентам  $\hat{C}_i^{(0)}$  (см. уравнения (4.4)—(4.10) из [6]). Поэтому порядок любой гидродинамической величины изменяется на масштабе времени т<sub>h</sub>. В соответствии с вышеизложенным эволюция неупорядоченного возмущения  $\Delta U_0^{(d)}$  протекает на масштабе времени возмущения  $au_{d1} = K_d L_h / U_0$ . Приведем характерное время возмущения  $\tau_{d1}$  к безразмерному виду на масштабе характерного гидродинамического времени  $\tau_h$ :

$$\tau_{d1} = \hat{\tau}_{d1} \tau_h, \quad \hat{\tau}_{d1} = \delta \hat{C}_{20}^{d(0)} \frac{2L_h}{a}. \tag{1.1}$$

В докритическом диапазоне Re < Re<sub>0</sub><sup>\*</sup> стационарное решение  $\hat{C}_i^{(0)}$ , i = 1,...,20, системы уравнений (1.4) из [1] устойчиво. Малые отклонения от стационарного решения  $\hat{C}_i^{(0)}$  (регулярные и хаотические), которые возникают в некоторый начальный момент времени t = 0, затухают. В результате малые отклонения дают пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин, и необходимости в расчете отклонений не возникает.

Качественно иная картина имеет место в закритическом диапазоне  $\text{Re} > \text{Re}_0^*$ . Достижение критического значения числа Рейнольдса  $\text{Re}_0^*$  сопровождается ростом малых отклонений. Растущая регулярная флуктуация  $\delta \hat{C}_i^{r(0)}$  достигает порядка величины стационарного решения  $\hat{C}_i^{(0)}$ . Ансамбль Гиббса распадается. Потерявшее устойчивость решение  $\hat{C}_i^{(0)}$  не в состоянии удовлетворить законам сохранения числа частиц, импульса и энергии. В соответствии с представлениями из работы [7] каждая гидродинамическая величина в уравнениях сохранения дополняется хаотической флуктуационной компонентой. Дополнение уравнений многомоментной гидродинамики членами, ответственными за эволюцию неупорядоченных возмущений, позволяет выполнить уравнения сохранения. Таким образом, уравнения для HB решаются совместно с уравнениями для регулярных коэффициентов  $\hat{C}_i^{(0)}$  и  $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ . Для выполнения законов сохранения поведение во времени и в пространстве неупорядоченных возмущений должно подстроиться под поведение во времени и в пространстве гидродинамических величин. То есть уравнения сохранения "вынуждают" HB вести себя во времени и пространстве вполне определенным образом в зоне закручивания.

Неупорядоченные возмущения скорости течения  $\Delta U_0^{(d)}$  возникают в набегающем потоке вследствие внешнего воздействия. Движущаяся жидкая частица приносит возникающие перед сферой HB в зону закручивания за сферой. Моделируя неупорядоченное возмущение коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$ ,  $i = r, \theta$  (уравнение (2.1) из [1]), положим, что в некоторый начальный момент времени t = 0 возмущение  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$  мгновенно появляется в каждой элементарной ячейке среды с линейным размером  $\delta l$  в следе за сферой. Дальнейшая эволюция неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$  протекает в соответствии с законом сохранения импульса (2.16) из [1]. Решение уравнения (2.16) из [1] раскрывает поведение возникшего мгновенно неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$ : оно либо нарастает, либо уменьшается. В соответствии с уравнением (2.16) неупорядоченное возмущение  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$  изменится в порядке своей величины на отрезке времени  $\tau_{d2} = \tau_{d2}(t)$ . Характерный интервал  $\tau_{d2}$  определяето возмуктуации:

$$\frac{1}{\tau_{d2}} = \left| \frac{\partial \delta C_{20}^{r(0)}}{\partial t} \frac{1}{\delta C_{20}^{d(0)}} \right|.$$
(1.2)

В момент времени  $t = \tau_{d1}$  жидкая частица приносит в ячейку следующее неупорядоченное возмущение  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$ ,  $i = r, \theta$ . В соответствии с моделью следующее НВ появляется в ячейке также мгновенно в момент времени  $t = \tau_{d1}$ . Эволюция следующего НВ также протекает в соответствии с уравнением (2.16) из [1]. Уравнение (2.16) из [1] решается на каждом отрезке времени  $\tau_{d1}$  независимо от результата решения этого уравнения в предшествующий отрезок времени.

Таким образом, при моделировании неупорядоченных возмущений необходимо принимать во внимание два масштаба времени,  $\tau_{d1}$  и  $\tau_{d2}$ . Масштаб  $\tau_{d1}$  задает промежуток времени между поочередным появлением двух НВ в каждой ячейке зоны закручивания. Изменение НВ в зоне закручивания протекает в соответствии с уравнением (2.16) из [1], диктующим характерный временной масштаб  $\tau_{d2}$ .

В соответствии с представляемой моделью эволюция безразмерного неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$  протекает внутри элементарной ячейки с характерным линейным размером  $\delta l$ :

$$\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t,\mathbf{x}) = \pm \delta \bar{\vec{C}}_{20}^{d(0)} + \Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{d(0)}(t).$$
(1.3)

Возмущение  $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(\mathbf{x}) = \bar{K}_d(\mathbf{x})/\text{Re}$  может затухать в зоне закручивания из-за внутреннего трения на масштабе  $\bar{L}_d$ . Поэтому  $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(\mathbf{x})$  крайне слабо изменяется на масштабе размера ячейки  $\delta l$  $(\delta l \ll \bar{L}_d)$ :

$$\frac{\partial \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}}{\partial x} \delta l \sim \frac{\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}}{\overline{L}_d} \delta l \ll \delta \hat{\overline{C}}_{20}^{d(0)}.$$
(1.4)

Положим, что в каждой точке *n*-ячейки с характерным линейным размером  $\delta l$  неупорядоченное возмущение  $\Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{d(0)}$  имеет одно и то же значение. То есть возмущение  $\Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{d(0)}$  моделируется функцией, которая постоянна внутри каждой ячейки. Случайное число  $\Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{d(0)}$  мгновенно появляется в ячейке в некоторый начальный момент времени t = 0. Номер ячейки *n* определяет место ячейки в пространстве,  $n = n(\mathbf{x})$ . Таким образом, в соответствии с уравнением (1.4) пространственное распределение возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i()}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  из уравнения (1.3) моделируется гистограммой в каждый момент времени *t*.

Представленная модель интерпретирует процессы возникновения и распада неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ . Возможны другие варианты моделирования. При выборе оптимального варианта моделирования следует ориентироваться на критерий эволюции (уравнения (7.2) и (7.3) из [6]). В соответствием с этим критерием предпочтение отдается варианту, которой наиболее быстро уводит потерявшую устойчивость систему прочь от состояния статистического равновесия.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Следуя изложенному в разд. 1, будем интерпретировать неупорядоченные возмущения скорости набегающего потока  $\Delta U_{0,i}^{(d)} = U_0 \delta \hat{U}_i^{d(0)}$  в терминах неупорядоченного возмущения коэффициента  $\delta C_{20,i}^{d(0)}$ ,  $i = r, \theta$  (уравнения (2.5) и (2.17) из [1]). В соответствии с уравнением (1.1) характерный временной масштаб существования неупорядоченного возмущения  $\delta C_{20,i}^{d(0)}$  в зоне закручивания составляет  $\tau_{d1} = K_d L_h / U_0$ ,  $K_d = \text{Re} \, \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ .

Разделим пространство, занимаемое следом за сферой, на ячейки, обладающие линейным размером  $\delta l$ . В соответствии с моделью (разд. 1) случайная величина  $\delta \hat{C}^{d(0,g)}_{20,i}(t,\mathbf{x})$  мгновенно появляется в момент времени t<sub>in</sub> в каждой n-ячейке,  $n = n(\mathbf{x})$ . В момент времени  $t_{in}$  неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x}), i = r, \theta$ , разыгрываются случайным образом около своего среднего значения  $\pm \delta \hat{\vec{C}}_{20}^{d(0)}$  с разбросом, равным  $\delta \hat{\vec{C}}_{20}^{d(0)}$ . Учитывая уравнения (2.17) и (2.18) из [1], приведем (2.16) из [1] к безразмерному виду: интервал  $\tau_h$  является характерным временным масштабом изменения первого члена левой части, интервал  $\tau_{d1}$  – второго члена левой части. Пусть абсолютная величина любого из неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$ ,  $i = 5, 6, 7, 19, 23, ..., 26, и \delta \hat{C}_{i,kl}^{d(0)}, i = 5, ..., 9, 18, 19, 27, ..., 33, значительно меньше абсолютной вели$ чины регулярной флуктуации  $\delta \hat{C}_i^{r(0)}$ , i = 1, ..., 20. Оценив порядок величины членов в системе (1.4) из [1], находим, что третий член левой части уравнения (2.16) из [1] может быть опущен в этом случае. Тогда это уравнение дает

$$\begin{split} \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} \left( t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}, \mathbf{x} \right) &= \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)} (t_{in}, \mathbf{x}) - \\ &- \delta \hat{C}_{20}^{r(0)} \left( t_{in} + \tau_{d1}^{(1)} \right) + \delta \hat{C}_{20}^{r(0)} (t_{in}). \end{split}$$
(2.1)

В уравнении (2.1) величина  $\tau_{d1}^{(1)} = \tau_{d1}^{(1)}(\mathbf{x})$  определяется случайным образом в момент  $t_{in}$ :

$$\tau_{d1}^{(1)} = \left|\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in},\mathbf{x})\right| (2L_h/a)\tau_h$$

Суммарный вклад регулярной флуктуации и неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}$ ,  $i = r, \theta$  в момент  $t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}$  в каждой *n*-ячейке принимает вид

$$\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)} \left( t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}, \mathbf{x} \right) = \delta \hat{C}_{20}^{r(0)} \left( t_{in} + \tau_{d1}^{(1)} \right) + \\ + \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} \left( t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}, \mathbf{x} \right).$$
(2.2)

В соответствии с уравнением (2.1) положительно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x}) > 0$  нарастают, в то время как отрицательно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x}) < 0$  затухают.

На втором шаге неупорядоченное возмущение  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}, \mathbf{x}), i = r, \theta$ , разыгрывается случайным образом около своего среднего значения

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

 $\pm \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$  в момент  $t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}$  и мгновенно появляется в момент  $t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}$  в каждой *n*-ячейке. В соответствии с моделью (разд. 1) эволюция неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}, \mathbf{x})$  управляется уравнением (2.16) из [1] вплоть до момента  $t_{in} + \tau_{d1}^{(1)} + \tau_{d1}^{(2)}$ ; здесь

$$\tau_{d1}^{(2)} = \left| \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)} \left( t_{in} + \tau_{d1}^{(1)}, \mathbf{x} \right) \right| (2L_h/a) \tau_h.$$

Пошаговый процесс повторяется. На (l + 1)-шаге неупорядоченное возмущение  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in} + t_{d1}^{(l)}, \mathbf{x})$ разыгрывается случайным образом около своего среднего значения  $\pm \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$  в момент  $t_{in} + t_{d1}^{(l)}$  и появляется в момент  $t_{in} + t_{d1}^{(l)}$  в каждой *n*-ячейке; здесь  $t_{d1}^{(l)} = \tau_{d1}^{(1)} + \tau_{d1}^{(2)} + ... + \tau_{d1}^{(l)}$ . Эволюция случайного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in} + t_{d1}^{(l)}, \mathbf{x})$  управляется уравнением (2.16) из [1]. В соответствии с этим уравнением к моменту времени  $t_{in} + t_{d1}^{(l+1)}$ :

$$\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}\left(t_{in}+t_{d1}^{(l+1)},\mathbf{x}\right) = \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}\left(t_{in}+t_{d1}^{(l)},\mathbf{x}\right) - \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}\left(t_{in}+t_{d1}^{(l+1)}\right) + \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}\left(t_{in}+t_{d1}^{(l)}\right).$$
(2.3)

В уравнении (2.3)

$$t_{in} + t_{d1}^{(l+1)} = t_{in} + \tau_{d1}^{(l)} + \dots + \tau_{d1}^{(l+1)},$$
  
$$\tau_{d1}^{(l+1)} = \left| \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)} \left( t_{in} + \tau_{d1}^{(l)}, \mathbf{x} \right) \right| (2L/a) \tau_h$$

К моменту времени  $t_{in} + t_{d1}^{(l+1)}$  суммарный вклад регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}$ ,  $i = r, \theta$  (уравнение (2.2)) в каждой *п*-ячейке достигает величины

$$\begin{split} \delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}\left(t_{in} + t_{d1}^{(l+1)}, \mathbf{x}\right) &= \delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}\left(t_{in} + t_{d1}^{(l)}, \mathbf{x}\right) + \\ &+ \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}\left(t_{in} + t_{d1}^{(l+1)}, \mathbf{x}\right) + \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}\left(t_{in} + t_{d1}^{(l+1)}\right) - \\ &- \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}\left(t_{in} + t_{d1}^{(l)}\right). \end{split}$$
(2.4)

В соответствии с уравнением (2.3) положительно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in} + t_{d1}^{(l)}, \mathbf{x}) > 0$  нарастают, в то время как отрицательно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0,g)}(t_{in} + t_{d1}^{(l)}, \mathbf{x}) < 0$  затухают. Пошаговый процесс завершается при обрыве решения Sol<sub>0</sub> в момент  $t = t_*$  (см. разд. 1 в [1]).

Рисунок 1 дает представление об эволюции регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений. Расчет выполнен для Re = 400,  $L_h = 50a$   $(a - радиус сферы), \delta \hat{C}_{20}^{d(0)} = 0.00001$ . Коэффициенту  $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)} = 0.00001$  соответствует высокое значение коэффициента турбулентности  $\bar{K}_d = 0.004 = 0.4\%$ , зарегистрированное, например, в работе [8]. Кри-

вая *1* на рис. 1 описывает поведение во времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ , доминирующего в распределении скорости течения (см. уравнение (2.3) из [1]). Кривая *1*, рассчитанная по решению Sol<sub>0</sub>, имеет характерную особенность. Начиная с момента времени  $t_{in}$  и вплоть до момента времени  $\hat{t}_a \approx 6.3$  коэффициент  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  проявляет крайне слабую зависимость от времени. Начиная с момента времени  $t_a$  и вплоть до обрыва решения Sol<sub>0</sub> в момент  $t = t_*$  коэффициент  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  демонстрирует резкий всплеск. В момент  $\hat{t}_{in} = 5.5$  выполнено условие, позволившее опустить третий член левой части уравнения (2.16) из [1].

Неупорядоченные возмущения разыгрываются случайным образом около  $\pm \hat{C}_{20}^{d(0)}$  с разбросом, равным  $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ . Допускаются как положительно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0, i = r, \theta$ , так и отрицательно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} < 0$ . В соответствии с уравнением (2.16) из [1] производная по времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  должна быть сбалансирована производной во времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ . Кривые 2 и 3 на рис. 1 описывают поведение во времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$  и соответствуют разным ячейкам следа за сферой, т.е. разным **x**. Случайный характер розыгрыша НВ предопределяет различие в поведении кривых 2 и 3. Численное интегрирование уравнения (2.16) из [1] показывает, что на отрезке времени  $t_{in} < t < t_*$  расхождение этих кривых достигнет основного порядка величины. Расхождение между коэффициентом  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  (кривая 1) и коэффициентами  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$  (кривые 2 и 3) также достигнет основного порядка величины.

Причина такого поведения коэффициентов заключается в следующем. Слабая зависимость коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  от времени на отрезке  $0 < t < t_a$  предопределяет крайне слабое изменение коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  на любом интервале  $\tau_{d1}^{(l+1)}$ , l = 0, 1, ... (уравнеие (2.3)). На отрезке времени  $0 < t < t_a$  характерное время изменения неупорядоченного возмущения  $\tau_{d2}^{(l+1)}$ :  $(\tau_{d2}^{(l+1)})^{-1} = = (|(\partial \delta C_{20}^{r(0)}/\partial t)(1/\delta C_{20,i}^{d(0)})|)_{t=t_{la}+t_d^{(l)}}$  (уравнение (1.2)), значительно превосходит характерное время существования неупорядоченного возмущения  $\tau_{d1}^{(l+1)}$ ,  $\tau_{d2}^{(l+1)} \gg \tau_{d1}^{(l+1)}$ , l = 0, 1, ... Как положительно определенные, так и отрицательно определенные значе-



**Рис. 1.** Поведение во времени коэффициентов, ответственных за регулярные флуктуации и неупорядоченные возмущения; Re = 400,  $\bar{K}_d = 0.4\%$ ,  $t = (\text{Re } a/2U_0)\hat{t}$ . Кривая I определяет зависимость от времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}$ . Кривые 2 и 3 определяют зависимость от времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,0}^{rd(0)}$  в двух произвольных точках зоны закручивания.

ния коэффициента  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i}$  появляются в каждой *п*-ячейке поочередно случайным образом. Однако на отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$  появление поло-жительно определенных неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i} > 0$  значительно превалирует над появлением отрицательно определенных неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} < 0$  при розыгрыше, соответствующем кривой 2 на рис. 1. Наоборот, на отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$  появление отрицательно определенных неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i} < 0$  значительно превалирует над появлением положительно определенных неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0$  при розыгрыше, соответствующем кривой  $\beta$  на рис. 1. В результате неравномерность в появлении знакопеременных коэффициентов  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i}$  не позволяет им взаимно компенсировать друг друга на отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$ . Таким образом, расхождение кривых 2 и З на отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$  (рис. 1) является прямым следствием неравномерности возникновения больших неупорядоченных возмущений  $(\overline{K}_d = 0.4\%)$ . На отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$  поведение коэффициентов  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t,\mathbf{x})$ , соответствующих разным ячейкам следа за сферой (в частности,



**Рис. 2.** То же, что и на рис. 1, но при  $\bar{K}_d = 0.04\%$ .

кривые 2 и 3), может быть проинтерпретировано как случайное блуждание в окрестности кривой 1.

На отрезке времени  $t_a < t < t_*$  характерное время изменения неупорядоченного возмущения  $au_{d2}^{(l+1)}$ примерно равно или меньше характерного времени существования неупорядоченного возмущения  $\tau_{d1}^{(l+1)}, \ \tau_{d2}^{(l+1)} \leq \tau_{d1}^{(l+1)}, \ l = 0, 1, ....$  На отрезке  $t_a < t < t_*$ коэффициент  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  проявляет сильную зависи-мость от времени. Сильная временная зависимость коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  вынуждает отрицательно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i} < 0$  уменьшаться в порядке своей абсолютной величины на любом интервале  $\tau_{d1}^{(l+1)}$ , l = 0, 1, ....Начиная с любого момента времени  $t_{in} + t_{d1}^{(l)}$  и вплоть до момента времени  $t_{in} + t_{d1}^{(l+1)}$  (уравнение (2.3)) сильная зависимость коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  обеспечивает рост положительно определенных неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0$  по порядку своей величины. В результате вклад нарастающих положительно определенных неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0$  компенсирует вклад перманентно падающей регулярной флуктуации  $\delta \hat{C}_{2n}^{r(0)}(t)$  (рис. 1, кривая *1*). Поэтому на отрезке времени  $t_* - t_a$  величина коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$  расположена в окрестности некоторого постоянного значения, расходящегося с кривой 1. Это значение составляет порядка -0.1 для кривой 2 и порядка -0.2 для кривой 3 на рис. 1. Неравномерность возникновения больших НВ разного знака вызывает случайные блуждания около этого постоянного значения. Таким образом, расхождение кривых 2 и 3 на полном отрезке времени  $t_{in} < t < t_*$ (рис. 1) является прямым следствием неравномерности возникновения больших HB.

На рис. 2 представлена эволюция регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений для Re = 400,  $L_h = 50a$ ,  $\delta \hat{\overline{C}}_{20}^{d(0)} = 0.000001$ ,  $\hat{t}_{in} = 4.4$ . Koэффициенту  $\delta \hat{\bar{C}}_{20}^{d(0)} = 0.000001$  соответствует коэффициент турбулентности  $\overline{K}_d = 0.0004 = 0.04\%$ . Случайный характер розыгрыша НВ предопределяет различие в поведении кривых 2 и 3, описывающих поведение во времени коэффициента  $\delta \hat{C}^{rd(0)}_{20,i}(t,\mathbf{x}).$ Кривые 2 и 3 соответствуют разным ячейкам следа за сферой. Кривая 1 описывает поведение во времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ . Численное ин-тегрирование уравнения (2.16) из [1] показывает, что на отрезке времени  $0 < t < t_a$  расхождение между коэффициентами  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  и  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ крайне незначительно. Однако на отрезке времени  $t_a < t < t_{\star}$  расхождение между коэффициентами  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  и  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t,\mathbf{x})$  достигнет основного порядка величины.

Причина такого поведения коэффициентов заключается в следующем. Как положительно определенные, так и отрицательно определенные значения коэффициента  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i}$  появляются в каждой *п*-ячейке поочередно случайным образом. Однако неизбежная неравномерность возникновения НВ разного знака не приводит к расхождению кривых 2 и 3 на отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$ (рис. 2). Слабая зависимость коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  от времени на отрезке  $0 < t < t_a$  предопределяет крайне слабое изменение коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$  в любом интервале  $\tau_{d1}^{(l+1)}, \ l = 0, 1, ...$  $(\tau_{d2}^{(l+1)} \gg \tau_{d1}^{(l+1)}$  на отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$ ). Поэтому в силу невысоких значений коэффициента турбулентности ( $\bar{K}_d = 0.04\%$ ) неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i}$  не оказывают заметного влияния на поведение во времени коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t,\mathbf{x})$ . Такое поведение последнего качественно отличается от поведения этого коэффициента при высоких значениях коэффициента турбулентности ( $\overline{K}_d = 0.4\%$ ). При  $\overline{K}_d = 0.4\%$  превалирование неупорядоченных возмущений определенного знака разводит кривые на отрезке времени  $t_{in} < t < t_a$  (кривые 2 и 3 на рис. 1).

Сильная зависимость коэффициента  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  от времени на отрезке  $t_a < t < t_*$  приводит к тому, что отрицательно определенное возмущение

 $\delta C_{20,i}^{d(0)} < 0$  успевает полностью затухнуть на любом интервале  $\tau_{d1}^{(l+1)}$ , l = 0, 1, ... Положительно определенное возмущение  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0$  растет начиная с любого момента времени  $t_{in} + t_{d1}^{(l)}$  и вплоть до момента времени  $t_{in} + t_{d1}^{(l+1)}$  ( $\tau_{d2}^{(l+1)} \leq \tau_{d1}^{(l+1)}$  на отрезке времени  $t_a < t < t_*$ ). Вклад нарастающего положительно определенного неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0$  компенсирует вклад перманентно падающей регулярной флуктуации  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ (кривая *1*). В результате коэффициент  $\delta C_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ не претерпевает заметного изменения на отрезке времени  $t_* - t_a$ . Случайный характер розыгрыша крайне слабо влияет на поведение коэффициента  $\delta C_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ , т.е. кривые *2* и *3* на рис. 2 расходятся крайне слабо.

Кривые 2 и 3 на рис. 1 и 2 рассчитаны при условии, что внутренне трение не повлияло на интенсивность неупорядоченных возмущений в зоне закручивания, т.е. при  $\bar{L}_d \gg L_r$ . Условие  $\bar{L}_d \gg L_r$  обеспечивает сохранение величины коэффициента турбулентности  $\bar{K}_d$  при круговом движении жидкой частицы около фокуса зоны закручивания. То есть интенсивность неупорядоченного возмущения  $\Delta \bar{U}_0^{(d)} = \bar{K}_d U_0$  существенно не изменяется в течение времени, затраченного жидкой частицей на преодоление расстояния  $L_r$  при оборотах вокруг фокуса зоны закручивания.

Рисунок 1 из [1] дает стационарную осесимметричную картину течения в зоне закручивания, представленную линиями тока. В стационарном случае линии тока совпадают с материальными линиями. Картина течения в зоне закручивания представлена гладкими непересекающимися материальными линиями. Материальные линии образуют овалы, имеющие правильную форму. Правильная форма овалов сопряжена как с осью абсцисс, так и с поверхностью сферы, которую огибает материальная линия.

На рис. 3 показана картина течения в зоне закручивания, представленная материальными линиями. Распределение скорости течения в зоне закручивания рассчитано по формуле (2.3) из [1], в которой пропорциональная коэффициенту  $\hat{C}_{14}^{(0)}$ составляющая опущена. Вклад регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений рассчитан по формулам (2.4) и (2.5) из [1]. Суммарный вклад регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений, представленный коэффициентом  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ , рассчитывается по формуле (2.4). Материальные линии на рис. 3 рассчитаны на отрезке времени  $t = t_*$  около точки обрыва решения. В



**Рис. 3.** Влияние неупорядоченных возмущений на картину течения, представленную материальными линиями: зона закручивания в следе за сферой. Материальные линии соответствуют времени обрыва  $t = t_*$  решения Sol<sub>0</sub> при Re = 400,  $\overline{K}_d = 0.4\%$ .

окрестности  $t = t_*$  степень возбуждения зоны закручивания достигает максимального значения. Расчет выполнен для Re = 400,  $\overline{K}_d = 0.4\%$ . Временная зависимость коэффициента  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ рассчитывается в каждой *n*-ячейке следа за сферой,  $n = n(\mathbf{x})$ , независимо от расчета в других ячейках следа. Результаты расчета  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$  в двух произвольных ячейках следа представлены на рис. 1 кривыми 2 и 3.

Картина течения в зоне закручивания, представленная на рис. 3, качественно отличается от картины течения в зоне закручивания, представленной на рис. 1 из [1], а именно, хаотические возмущения исказили гладкие материальные линии. Образованные материальными линиями овалы утратили правильную форму. На рис. 3 отчетливо просматриваются искажения правильной формы овала, имеющие порядок величины радиуса сферы а. Такие искажения вызваны расхождением коэффициентов  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$  и  $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ . Наряду с этими искажениями на рис. 3 просматриваются менее сильные искажения формы овала, обладающие порядком величины 0.1a. Менее сильные искажения вызваны неравномерностью возникновения неупорядоченных возмущений разного знака, проявляющихся на кривых 2 и 3 на рис. 3. Слабые искажения материальных линий, обладающие порядком величины 0.001а, не проявляются на масштабе рисунка. Слабые искажения вызваны неупорядоченными возмущениями  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t,\mathbf{x})$ , доставляемыми жидкой частицей в зону закручивания из течения перед сферой.

Попадая в зону закручивания из набегающего потока, жидкая частица испытывает хаотические изменения направления движения, двигаясь по материальной линии. Покинув зону закручивания, она устремляется вниз по потоку, испытывая некоторое время столь же резкие хаотические изменения направления своего движения. Наряду с хаотическим изменением направления движения жидкая частица испытывает хаотические изменения модуля скорости движения, перемещаясь по материальной линии. В отличие от материальных линий, образующих правильные овальные траектории (рис. 1 из [1]), искаженные материальные линии на рис. 3 хаотически пересекаются в зоне закручивания. Хаотическое движение жидкой частицы по искаженным неупорядоченными возмущениями пересекающимся материальным линиям создает турбулентную картину течения в зоне закручивания.

Результаты расчета временной зависимости коэффициента  $\delta \hat{C}^{rd(0)}_{20,i}(t,\mathbf{x})$  в двух произвольных ячейках следа, выполненные для Re = 400,  $\bar{K}_d = 0.04\%$ , представлены на рис. 2 кривыми 2 и 3. Последние крайне слабо расходятся между собой в течение полупериода t, пульсации зоны закручивания. Такое поведение коэффициента  $\delta \hat{C}^{rd(0)}_{20,i}(t,\mathbf{x})$  характерно для любой ячейки следа за сферой. Использование коэффициента  $\delta \hat{C}^{rd(0)}_{20,i}(t,\mathbf{x})$  для расчета материальных линий в зоне закручивания показывает, что картина течения крайне слабо отличается от картины течения, представленной на рис. 1 из [1]. Это означает, что слабая зависимость коэффициента  $\delta \hat{C}^{rd(0)}_{20,i}(t,\mathbf{x})$  от номера ячейки в следе приводит к крайне слабому искажению правильной формы овалов. Таким образом, невысокий коэффициент турбулентности набегающего потока  $\bar{K}_d = 0.04\%$  крайне слабо искажает регулярную картину течения в зоне закручивания. В экспериментальной установке увеличение коэффициента турбулентности  $\overline{K}_d$  может быть достигнуто за счет повышения скорости набегающего потока, т.е. увеличения Re. Таким образом, различие в поведении кривых 2 и 3 на рис. 1 и 2 может быть проинтерпретировано в терминах изменения числа Рейнольдса. Такая интерпретация связывает возникновение турбулентной картины ближнего следа за сферой с увеличением Re.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперимент регистрирует три устойчивых состояния среды при обтекании покоящейся

87

твердой сферы. Устойчивое течение  $\mathbf{U}_{0}^{exp}(\mathbf{x})$  обладает осесимметричной зоной закручивания в ближнем следе (см. рис. 1 из [1]). Устойчивые течения  $\mathbf{U}_1^{exp}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{U}_2^{exp}(t, \mathbf{x})$  имеют несимметричные зоны закручивания. Каждое из трех устойчивых состояний:  $\mathbf{U}_{0}^{exp}(\mathbf{x})$ ,  $\mathbf{U}_{1}^{exp}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{U}_{2}^{exp}(t,\mathbf{x})$ , обладает своим собственным отличным от других направлением развития турбулентности. Неустойчивый процесс начинает развиваться после достижения критического значения числа Рейнольдса: соответственно  $Re_0^*$ ,  $Re_1^*$  и  $Re_2^*$ . Развитие турбулентности неизбежно проходит через регулярный режим периодического вихревого испускания. Каждое из трех направлений развития неустойчивости обладает своими собственными, присущими только ему, характерными особенностями вихревого испускания [9].

Прямое численное интегрирование уравнений Навье—Стокса удовлетворительно воспроизводит устойчивые течения  $\mathbf{U}_{0}^{exp}(\mathbf{x})$ ,  $\mathbf{U}_{1}^{exp}(\mathbf{x})$  и  $\mathbf{U}_{2}^{exp}(t, \mathbf{x})$ . Однако расчет не в состоянии поставить что-либо в соответствие ни одному из экспериментально наблюдаемых регулярных неустойчивых режимов [9]. Последовательность из трех устойчивых решений замещается в расчете многопериодическим, по существу хаотическим, решением.

Однако такой сценарий возникновения турбулентности противоречит эксперименту [10]. Вопервых, не существует экспериментов, в которых турбулентный режим непосредственно замещает какое-либо из устойчивых состояний среды  $\mathbf{U}_{0}^{exp}(\mathbf{x})$ ,  $\mathbf{U}_{1}^{exp}(\mathbf{x})$  или  $\mathbf{U}_{2}^{exp}(t, \mathbf{x})$ . Развитие каждого из этих состояний неизбежно проходит через режим вихревого испускания. Во-вторых, коэффициент турбулентности  $\overline{K}_d$  оказывает огромное влияние на развитие турбулентного процесса. При высоких значениях  $\overline{K}_d$  первые элементы хаотичности начинают искажать регулярную структуру вихревого испускания при достаточно низких значениях Re, достигающих нескольких сотен (в эксперименте, описанном в [8], Re = 420). Уменьшение  $\overline{K}_d$  существенно увеличивает диапазон регулярности. В эксперименте из работы [11] строго регулярная картина течения наблюдалась во всем исследуемом диапазоне значений числа Рейнольдса, вплоть до Re = 30000. Расчет не в состоянии воспроизвести эту характерную особенность возникновения турбулентности. Расчетом установлено, что значение числа Рейнольдса, отвечающее возникновению элементов хаотичности на регулярном решении (Re = 300 в расчете [12]), очень слабо или вообще не зависит от интенсивности НВ в набегающем потоке. И наконец, постепенное нарастание возникших элементов хаотичности, завершающееся развитой турбулентностью, осуществляется в пределах широкого диапазона значений числа Рейнольдса ∆Re (в эксперименте из работы [8]  $\Delta Re > 1000$ ). Напротив, результаты линейного анализа [13] и прямого численного интегрирования [12] показывают, что регулярная картина течения замещается хаотической крайне быстро, в пределах  $\Delta Re \approx 50$ . Три существенных различия между расчетом и экспериментом позволяют сделать вывод о непригодности многопериодического детерминистического решения уравнений Навье-Стокса для интерпретации турбулентности, регистрируемой экспериментально [10]. В работах [9, 10, 14] ответственность за неудачу расчета возложена на сами уравнения Навье-Стокса.

В работах [15–17] указано направление усовершенствования уравнений классической гидродинамики, характеризующееся увеличением количества главных гидродинамических величин. В настоящей работе неустойчивые регулярные режимы обтекания и хаотическое искажение этих режимов исследуются посредством численного интегрирования уравнений многомоментной гидродинамики [18, Гл. 5]. При докритических значениях числа Рейнольдса Re < Re<sub>0</sub><sup>\*</sup> решение  $\hat{C}_{i}^{(0)}$  системы (1.4) из [1] стационарно, устойчиво и соответствует всему ансамблю систем (ансамблю Гиббса). Устойчивое решение  $\hat{C}_{i}^{(0)}$  удовлетвори-тельно воспроизводит основное устойчивое течение  $\mathbf{U}_{0}^{exp}(\mathbf{x})$ . Неупорядоченные возмущения возникают в течении перед сферой. Жидкая частица, двигаясь по материальной линии, приносит возникающее перед сферой НВ в зону закручивания за сферой. Как положительно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0$ , так и отрицательно определенные возмущения  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i} < 0$ затухают на масштабе времени  $\tau_{d1}$  (уравнение (1.1)). Неравномерность возникновения НВ разного знака имеет место. Однако накопления неравномерно возникающих НВ не происходит, так как все возмущения затухают. В результате НВ дают пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин.

Качественно иная картина имеет место после достижения первого критического значения числа Рейнольдса  $\operatorname{Re}_0^*$ . При  $\operatorname{Re} > \operatorname{Re}_0^*$  стационарное решение  $\hat{C}_i^{(0)}$  теряет свою устойчивость. Потеряв устойчивость, решение приобретает зависимость от времени. Ансамбль Гиббса распадается. Неустойчивое решение  $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$  системы (1.4) из [1] удовлетворительно воспроизводит первый неустойчивый режим обтекания сферы: периодическую пульсацию зоны закручивания

 $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$  [11, 19]. Режим периодических пульсаций достаточно продолжителен по Re. Достижение второго критического значения  $\operatorname{Re}_0^{**} > \operatorname{Re}_0^*$  сопровождается возникновением вихревого испускания [11]. Неустойчивое решение  $\hat{C}_i^{(0)}(t)$  не смогло удовлетворить законам сохранения числа частиц, импульса и энергии.

Для выполнения законов сохранения потребовался учет НВ. В соответствии с представлениями [7] уравнения сохранения дополняются членами, ответственными за НВ. Таким образом, система уравнений для НВ решается совместно с системой уравнений для регулярных коэффициентов  $\hat{C}_{i}^{(0)}$  и  $\delta \hat{C}_{i}^{r(0)}(t)$ . То есть независимость в поведении НВ пропадает. В зоне закручивания уравнения сохранения "вынуждают" неупорядоченные возмущения вести себя во времени и в пространстве вполне определенным образом. Решение уравнения сохранения импульса (2.16) из [1] показывает, что отрицательно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}^{d(0)}_{20,i} < 0$  по-прежнему затухают, в то время как положительно определенные неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)} > 0$ нарастают. Это различие в поведении и неравномерность возникновения положительно и отрицательно определенных неупорядоченных возмущений  $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$  создает накопление возмущений, не исчезающих на масштабе времени  $\tau_{d1}$  (уравнение (1.1)), отличном от масштаба изменения гидродинамических величин, т<sub>h</sub>. Накопление неисчезающих НВ приводит к различию суммарного вклада регулярной флуктуации и неупорядоченного возмущения  $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$  по порядку своей величины в каждой точке **x** следа за сферой.

Изменение в поведении неупорядоченных возмущений привело к качественному изменению регулярной картины течения в зоне закручивания (см. рис. 1 из [1]). Перемещаясь по материальной линии, жидкая частица испытывает как хаотические изменения направления движения, так и хаотические изменения модуля скорости движения (рис. 3). В отличие от регулярных материальных линий, искаженные материальные линии хаотически пересекаются в зоне закручивания. Хаотическое движение жидкой частицы по искаженным неупорядоченными возмущениями пересекающимся материальным линиям создает турбулентную картину течения в зоне закручивания.

Таким образом, в результате численного интегрирования уравнений многомоментной гидродинамики установлено, что зона закручивания является регулярной составляющей турбулентности. Хаотической составляющей турбулентности являются непорядочные возмущения, возникаю-

щие в среде за счет внешнего воздействия. Интенсивность хаотичности, искажающей регулярную картину течения, напрямую определяется величиной коэффициента турбулентности набегающего потока  $\overline{K}_{d}$ . Высокий коэффициент турбулентности ( $\overline{K}_d = 0.4\%$ ) создает ярко выраженную турбулентную картину течения в зоне закручивания (рис. 3). Невысокий коэффициент турбулентности ( $\bar{K}_d = 0.04\%$ ) крайне слабо искажает регулярную картину течения. Этот сценарий перехода к турбулентности качественно отличается от существующего бифуркационного сценария Ландау-Хопфа [20]. Как отмечено выше, сценарий Ландау-Хопфа, которому следуют решения уравнений Навье-Стокса, не пригоден для интерпретации турбулентности, регистрируемой экспериментально.

Турбулентность оказывает сильное влияние на окружающую действительность. Это предопределяет огромный интерес к изучению этого крайне сложного явления. Оказалось, что стохастические методы недостаточно эффективны для прогнозирования характеристик турбулентных процессов. Поэтому значительные усилия направлены на развитие детерминистического подхода к интерпретации турбулентности. Высокая вычислительная "стоимость" прямого численного интегрирования является причиной широкого использования менее затратных приближенных полуэмпирических методов расчета турбулентных течений – RANS и LES. В многомоментной гидродинамике вычислительные усилия ограничены решением системы нелинейных лифференциальных уравнений первого порядка (1.4) из [1], которые ответственны за ламинарное движение среды. Введение элементов стохастичности в эти уравнения не сопровождается существенными дополнительными вычислительными усилиями.

Анализ данных эксперимента привел исследователей к выводу, что возникновение турбулентности связано с появлением крупных вихрей (когерентных структур), зарождающихся вблизи ограничивающих течение поверхностей [1, 21]. В соответствии с существующими представлениями турбулентность интерпретируется в терминах эволюции когерентных структур.

Обтекание твердой сферы является простейшей задачей гидродинамики. Решение этой задачи при низких значениях Re (решение Стокса) найдено во времена создания уравнений Навье– Стокса. В диапазоне значений  $\operatorname{Re}_{0}^{*} < \operatorname{Re} < \operatorname{Re}_{0}^{**}$ вихревое испускание отсутствует. В этом диапазоне в следе за сферой существует только одна когерентная структура – зона закручивания. Решения детерминистических уравнений многомоментной гидродинамики не в состоянии привнести элементы хаотичности в регулярную картину тече-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 9 2021

ния в зоне закручивания (см. рис. 1 из [1]). Эти элементы появляются в результате учета неупорядоченных возмущений, возникающих в среде изза внешнего воздействия (см. рис. 3). Решения детерминистических уравнений Навье—Стокса успешно воспроизводят эволюцию когерентной структуры — устойчивой зоны закручивания. Однако решения уравнений Навье—Стокса теряют направление развития турбулентности после потери устойчивости [9].

В сложных задачах гидродинамики в поле течения возникает большое количество крупных вихрей. Существование большого числа когерентных структур создает иллюзию возможности интерпретации турбулентных течений в терминах решений детерминистических уравнений. Решение простейшей задачи гидродинамики развеивает эту иллюзию. Эволюция когерентных структур сама по себе не создает турбулентную картину течения, которая возникает за счет хаотического искажения когерентных структур. Поэтому возможность приведения детерминистических уравнений Навье–Стокса, а также уравнений RANS и LES к пригодному для интерпретации турбулентности виду следует искать на пути включения в эти уравнения стохастических составляющих.

Прямое численное интегрирование уравнений Навье-Стокса в задаче обтекания сферы предсказывает ранний и быстрый переход от устойчивого состояния сплошной среды к развитой турбулентности, что противоречит эксперименту. Возникновение развитой турбулентности сопровождается значительными качественными и количественными изменениями гидро- и аэродинамических характеристик обтекаемого тела. Учет этих изменений необходим при создании конструкций и аппаратов, перемещающихся в сплошной среде. Корректное воспроизведение турбулентных процессов, протекающих в окружающей среде, в промышленных и экспериментальных установках, столь же необходимо для созидательной деятельности. Это предопределяет актуальность решаемой в работе задачи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Киселёв А.Ф., Лебедь И.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 79.
- 2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987.
- Johnson T.A., Patel V.C. // J. Fluid Mech. 1999. V. 378. P. 19.
- 4. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
- 5. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 25.
- 6. Lebed I.V. // Open J. Fluid Dynam. 2014. V. 4. P. 163.
- Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика Ч. 2. М.: Наука, 1978.
- Sakamoto H., Haniu H. // J. Fluid Mech. 1995. V. 287. P. 151.

- 9. Лебедь И.В., Уманский С.Я. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 65.
- 10. Lebed I.V. // J. Adv. Phys. 2016. V. 12. P. 5460.
- Chomaz J.M., Bonneton P., Hopfinger E.J. // J. Fluid Mech. 1993. V. 234. P. 1.
- 12. Tomboulides A.G., Orszag S.A. // Ibid. 2000. V. 416. P. 45.
- 13. Natarajan R., Acrivos A. // Ibid. 1993. V. 254. P. 323.
- 14. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 1.
- 15. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 5. С. 3.
- 16. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 6. С. 64.

- 17. Лебедь И.В., Уманский С.Я. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 2. С. 70.
- 18. *Lebed I.V.* The foundations of multimoment hydrodynamics. P. 1: Ideas, Methods and Equations. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2018.
- Taneda S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. № 10. P. 1104.
- 20. *Schuster H.G.* Deterministic chaos. Weinheim: Physik Verlag, 1984.
- 21. *Townsend A.A.* The structure of turbulent shear flow. Cambridge: Cambridge University Press, 1956.