

тах, которые позволяют определить величину h из наклона линейных графиков согласно (1). Эти значения приведены в табл. 1, откуда следует их существенное различие для $T_{cm}=353$ и 463 К. Если для $T_{cm}=353$ К величина h относительно невелика и близка к соответствующей величине для евклидовых (гомогенных) сред, то при $T_{cm}=463$ К этот показатель близок к величине для полностью неупорядоченных сред. Далее можно рассчитать величины d'_s согласно (2) для обеих T_{cm} , которые также приведены в табл. 1. Переход от аморфно-кристаллического состояния ($T_{cm}=353$ К) к расплаву ($T_{cm}=463$ К) приводит к резкому снижению d'_s , обусловленному ростом степени гетерогенности последнего. Тогда $d_s=1,46$, т.е., практически точно совпадает с величиной d'_s . Это указывает, что при $T_{cm}=353$ К, т.е., при $T_{cm}<T_{nl}$, процесс термоокислительной деструкции контролируется только пространственным (структурным) беспорядком. Для расплава d_s можно принять равной соответствующей размерности для линейной макромолекулы, т.е., $d_s=1,0$, а структурную величину d'_s ($d'_{s_{cmp}}$) можно оценить из уравнения [1]:

$$5d'_{s_{cmp}} = 2(2\Delta_f - 3), \quad (3)$$

где Δ_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка в расплаве, равная d_f . Тогда $d'_{s_{cmp}}=0,96$ и близка к принятой выше d_s (табл. 1). Определить величину h , соответствующую пространственному беспорядку в расплаве, можно из уравнения (2) при условии $d'_s = d'_{s_{cmp}}$ ($h=0,520$).

Как показано в [3], порядок реакции χ связан с показателем h следующим уравнением:

$$\chi = \frac{2-h}{1-h}. \quad (4)$$

Таблица 1. Сравнение характеристик термоокислительной деструкции ПЭВП ниже (353 К) и выше (463 К) температур плавления

T_{cm} , К	h	d'_s	D_s	$d'_{s_{cmp}}$	χ_{np}	χ_{ep}	χ
353	0,263	1,47	1,46	1,46	2,36	1,0	2,36
463	0,905	0,19	1,0	0,96	3,08	3,73	11,49

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Г.В., Долбин И.В., Машуков Н.И. Фрактальная модель термоокислительной деструкции в неупорядоченных средах. Вестник КБГУ. Химические науки, 2003, № 5, с. 74-79.
2. Копельман Р. Динамика экситонов, напоминающая фрактальную: геометрический и энергетический беспорядок. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., Мир, 1988, с. 524-527.
3. Kopelman R., Klymko P.W., Newhouse J.S., Anacker L.W. Reaction kinetics on fractals: Random-walker simulations and exciton experiments. Phys. Rev. B, 1984, v. 29, № 6, p. 3747-3748.
4. Блюмен А., Клафтер Дж., Цумофен Г. Реакции в фрактальных моделях неупорядоченных систем.

Расчет порядка реакции χ_{np} , обусловленного пространственным беспорядком, согласно (4) при $h=0,293$ для $T_{cm}=353$ К и $h=0,520$ согласно (2) и условию $d'_s = d'_{s_{cmp}}$ для $T_{cm}=463$ К показал, что эти величины χ_{np} равны 2,36 и 3,08, соответственно. Иначе говоря, повышение степени пространственного беспорядка, характеризуемое увеличением h от 0,263 до 0,520 приводит к росту χ_{np} от 2,36 при $T_{cm}=353$ К до 3,08 при $T_{cm}=463$ К. Поскольку при $T_{cm}=353$ К $d'_s = d_s$, т.е., временной беспорядок отсутствует, то общий порядок реакции χ равен пространственному: $\chi = \chi_{np}$. Для второй из указанных температур теплового старения $d_s=1$ и $d'_s=0,19$, т.е., $d_s \neq d'_s$ и величина χ , рассчитанная из уравнения (4), равна 11,49. Отметим, что отношение величин χ для $T_{cm}=353$ и 463 К равно 4,88, т.е., примерно 5, что соответствует данным [1]. Очевидно, что при $T_{cm}>T_{nl}$ порядок реакции χ контролируется как пространственным (χ_{np}), так и временным (χ_{ep}) беспорядком, что соответствует известным данным [2] и определяется теоремой о субординации [4]:

$$\chi = \chi_{np} \chi_{ep}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует $\chi_{ep}=3,73$, т.е., временной беспорядок оказывает даже большее влияние на χ при $T_{cm}=463$ К, чем пространственный.

Укажем, что появление временного беспорядка изменяет тип блуждания, которым моделируется траектория движения молекулы оксиданта. Для $T_{cm}<T_{nl}$ эта траектория моделируется случайным блужданием, а для $T_{cm}>T_{nl}$ – случайным блужданием с непрерывным временем. Иначе говоря, в последнем случае по существу вводится фрактальное множество времен событий [4].

В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., Мир, 1988, с. 561-574.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ K_2S НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ KPO_3-K_2S

Зарецкая Г.Н.

Сахалинский государственный университет,
Южно-Сахалинск

В последнее время большое внимание уделяется созданию стеклообразных композиций с высокой ионной проводимостью для использования в качестве твердых электролитов для химических источников тока, необходимых при создании преобразователей

информации; химических датчиков при проведении ряда технологических процессов и т.д.

Для более полного понимания влияния щелочно-го катиона и добавок сульфидов на структуру и физико-химические свойства щелочных фосфатных стекол были изучены стекла системы KPO_3-K_2S .

Таблица 1. Измерения электропроводности стекол системы KPO_3-K_2S

Состав стекла по синтезу, мол%	$\sigma_{25} \times 10^9$ Ом ⁻¹ см ⁻¹	$\sigma_{25} \times 10^7$ Ом ⁻¹ см ⁻¹	lg σ_0	Энергия активации	
				низкотемп. Эв	высокотемп. Эв
KPO_3	6,4	8,1	1,5	0,66	1,27
$95KPO_3 - 5K_2S$	3,2	5,6	2,1	0,65	1,40
$90KPO_3 - 10K_2S$	2,0	4,6	2,3	0,68	1,45
$85KPO_3 - 15K_2S$	1,6	4,6	2,6	0,7	1,51

На кривых температурных зависимостей электропроводности $lg\sigma=f(1/T)$ наблюдаются отчетливые изломы при температуре 100°C, появление которых может быть обусловлено либо сменой механизма миграции иона данного вида в различных по составу фрагментах структуры стекла, либо изменением природы носителя тока.

Энергия активации электропроводности в высокотемпературной области в 2 раза выше энергии активации в низкотемпературной области и повышается с увеличением содержания сульфида калия. Энергия активации в низкотемпературной области практически остается постоянной, а электропроводность меняется незначительно и падает по мере введения K_2S . Уменьшение электропроводности с добавлением K_2S в низкотемпературной области можно рассматривать как результат полищелочного эффекта между ионами K^+ и H^+ . Концентрация калия в KPO_3 равна $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/см³. Чтобы связать все структурные единицы $K^+O^-P \equiv$ в смешанные квадрупольные требуется концентрация протонов $2,1 \times 10^{-2}$ моль/см³, что соответствует содержанию воды в стекле 5%. Содержание воды в стеклах может достигать 13% в зависимости от состава и условий синтеза. При увеличении температуры до 100°C происходит частичная дегидратация, проводимость в высокотемпературной области определяется миграцией ионов калия.

Увеличение энергии активации в высокотемпературной области с ростом содержания сульфида калия можно объяснить, тем, что при добавлении K_2S возрастает количество различных структурных фрагментов, таких как $K^+O-PO_{3/2}$; $K^+H^+O_2 - PO_{2/2}$, $H^+S^-P \equiv$; $K^+S^- - P \equiv$; и др.; что приводит к блокированию ионов, участвующих в переносе электрического тока.

Предложенная на основании изучения электропроводности модель строения стекол системы KPO_3-K_2S позволяет убедительно интерпретировать данные ИК спектроскопического анализа. С увеличением содержания сульфида калия уменьшается интенсивность полос в районе 1266 см⁻¹ ($\nu_{as} PO_2$) и 760 см⁻¹ ($\nu_s P-O-P$), что можно связать с уменьшением длины полифосфатных цепей. Увеличение интенсивности полосы 1150 см⁻¹ и появление новой полосы 735 см⁻¹ свидетельствует о появлении в структуре стекла группировки $P_2O_7^{4-}$. При содержании 15 мол% K_2S в ИК спектре поглощения появляются слабые полосы в

В стеклообразный KPO_3 удалось ввести до 15 мол% сульфида калия. Результаты измерения электропроводности стекол системы KPO_3-K_2S представлены в таблице 1.

районе 630 см⁻¹ и 490 см⁻¹, что свидетельствует о появлении новых серосодержащих анионных фрагментов в структуре стекла. Интенсивность полос в области 2340-2380 см⁻¹, 2940 см⁻¹, и 3460-3480 см⁻¹ уменьшается с увеличением содержания сульфида калия, что говорит о частичном обезвоживании.

Очевидно, что при добавлении K_2S к стеклообразному метафосфату калия, происходят структурные преобразования, подобные наблюдаемым в литиевых и натриевых стеклах. Деполяризация в стеклах системы KPO_3-K_2S происходит в меньшей мере: по данным ИК-спектроскопии ортофосфаты в стеклах состава KPO_3-K_2S не обнаружены.

РЕЖИМЫ ДИФфуЗИИ И ФРАКТАЛЬНЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В ТВЕРДОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Козлов Г.В., Долбин И.В.

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН

Процессы переноса на фрактальных (самоподобных) объектах называются странными или аномальными. Среднеквадратичное удаление блуждающей частицы $\langle r^2 \rangle$ описывается так [1]:

$$\langle r^2 \rangle = 2D \times t^\mu, \quad (1)$$

где D – обобщенный коэффициент переноса, t – время, μ – показатель.

В узком смысле слова термин «странный перенос» предполагает нелинейную ($\mu \neq 1$) зависимость $\langle r^2 \rangle$ от t . Величина μ варьируется следующим образом [1]:

$$0 \leq \mu \leq 2. \quad (2)$$

При $0 \leq \mu < 1$ говорят о субдиффузионных процессах переноса, при $1 < \mu \leq 2$ – о супердиффузионных процессах. Также было введено понятие о супербаллистическом процессе, соответствующем условию $\mu > 2$. Показатель μ связан с показателем Херста H так [1]:

$$\mu = 2H. \quad (3)$$