

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 $2,1 \cdot 10^{-2}$ 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 1266см⁻¹ ($\nu_{as} PO_2$) и 760см⁻¹ ($\nu_s P-O-P$), что можно связать с уменьшением длины полифосфатных цепей. Увеличение интенсивности полосы 1150см⁻¹ и появление новой полосы 735см⁻¹ свидетельствует о появлении в структуре стекла группировки $P_2O_7^{4-}$. При содержании 15мол% 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 630см⁻¹ и 490см⁻¹, что свидетельствует о появлении новых серосодержащих анионных фрагментов в структуре стекла. Интенсивность полос в области 2340-2380см⁻¹, 2940см⁻¹, и 3460-3480см⁻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]:

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

В свою очередь, величина H зависит от структуры полимера, характеризуемой ее фрактальной размерностью d_f [2]:

$$H = 3 - d_f. \quad (4)$$

И наконец, размерность траектории блуждания частицы-диффузанта d_w определяется следующим образом [1]:

$$d_w = H^{-1}, \quad (d_w \geq 1). \quad (5)$$

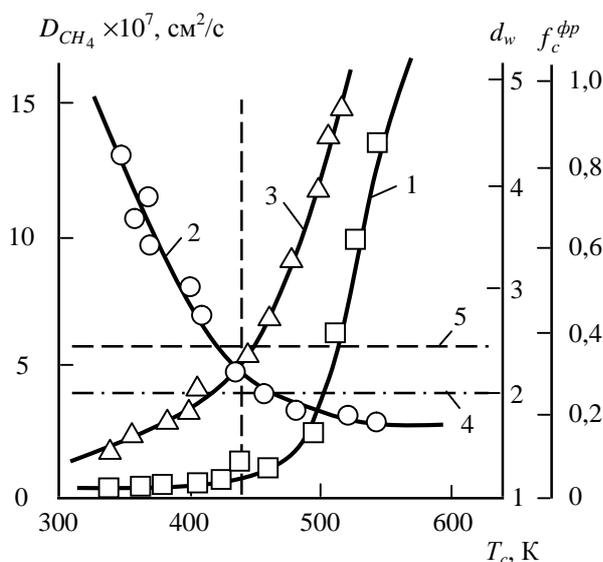


Рисунок 1. Зависимости D_{CH_4} (1), d_w (2) и f_c^{fp} (3) от T_c . 4 – размерность броуновского движения, 5 – порог перколяции по схеме перекрывающихся сфер.

Очевидно, что изменение режима переноса (диффузии) определяет большое (на порядки величины) изменение коэффициента диффузии. Поэтому важно установить взаимосвязь между структурой полимера и режимом диффузии. Для этой цели будут использованы экспериментальные зависимости коэффициента диффузии по метану D_{CH_4} от температуры стеклования T_c для 11 полимеров [3].

На рис. 1 приведена зависимость $D_{CH_4}(T_c)$ для указанных 11 полимеров. Как можно видеть, при $T_c > 440$ К наблюдается резкий рост D_{CH_4} по мере увеличения T_c в довольно узком интервале температур (440-540 К). Кроме того, при $T_c \approx 440$ К величина d_w достигает значения случайного броуновского движения ($d_w=2$) и при дальнейшем росте T_c $d_w < 2$, т.е., происходит переход к баллистическим траекториям.

Получить объяснение этим изменениям процесса переноса можно в рамках фрактальной теории свободного объема [4]. Как показано ранее [4, 5], представление микрополостей флуктуационного свободного объема, через которые реализуется диффузия в полимерах, в виде трехмерной сферы является упрощенным и более точно рассматривать эту микрополость как D_f -мерную сферу (D_f – размерность областей локализации избыточной энергии, равная $1+(3-d_f)^{-1}$). В такой трактовке объем микрополости V_h^{fp} дается следующим образом [5]:

$$V_h^{fp} = \frac{\pi^{D_f/2} r_h^{D_f}}{(D_f/2)!}, \quad (6)$$

где r_h – радиус микрополости свободного объема.

Если обозначить объем микрополости в трехмерном представлении как V_h , относительный фрактальный свободный объем f_c^{fp} можно рассчитать так [5]:

$$f_c^{fp} = f_c \frac{V_h^{fp}}{V_h}, \quad (7)$$

где относительную долю флуктуационного свободного объема f_c можно принять равной 0,060 для твердофазных полимеров [5].

Зависимость рассчитанной таким образом величины f_c^{fp} от T_c показана на рис. 1 (кривая 3). Как и следовало ожидать, наблюдается увеличение f_c^{fp} по мере роста T_c и при $T_c \approx 440$ К величина f_c^{fp} достигает порога перколяции в предположении схемы перекрывающихся сфер (микрополостей), равного $0,34 \pm 0,01$ [4]. Иначе говоря, согласно теории перколяции при $T_c \approx 440$ К в полимерной мембране формируется каркас соединенных между собой микрополостей свободного объема, что облегчает условия диффузии молекул газа-диффузанта, определяет критерий $d_w < 1$ и резко повышает коэффициент диффузии D_{CH_4} .

Необходимо дать пояснения относительно абсолютных величин f_c^{fp} , которые при расчете по уравнению (9) могут превышать 1,0, что на первый взгляд представляется физическим абсурдом. На самом деле это означает локальный «всплеск» величины f_c^{fp} в пределах флуктуаций усредненной величины f_c , когда $V_h^{fp} > 16,7V_h$. С учетом большого общего количества микрополостей ($\sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$) такой «всплеск» для ограниченного их числа оставляет величину f_c практиче-

ски неизменной, но может сильно влиять на локальные свойства полимера на молекулярном уровне.

Таким образом, изложенные выше результаты предполагают, что переход от субдиффузионного режима к супердиффузионному обусловлен структурным фактором – образованием непрерывного перколяционного каркаса микрополостей. При этом на микроскопическом уровне процесс выглядит скорее как баллистический, чем диффузионный ($\mu > 1$, $H > 0,5$ и $d_w < 2$) [1]. Для супербаллистического процесса ($\mu > 2$, $H > 1$) согласно (4) получим $d_f < 2$. Из уравнения, связывающего d_f и коэффициент Пуассона ν

$$d_f = 2(1 + \nu) \quad (8)$$

определим, что в этом случае $\nu < 0$. Как известно, отрицательные значения ν типичны для пористых твердых тел. Следовательно, супербаллистический перенос может быть реализован только в пористых полимерных мембранах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики. Успехи физических наук, 2004, т. 174, № 8, с. 809-852.
2. Шогенов В.Х., Ахкубеков А.А., Ахкубеков Р.А. Метод дробного дифференцирования в теории броуновского движения. Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион, 2004, № 1, с. 46-50.

3. Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шанторович В.П., Ямпольский Ю.П. Изучение методом аннигиляции позитронов микроструктуры полимеров и ее связь с их диффузионными свойствами. Высокомолекулярные соединения А, 1987, т. 29, № 1, с. 192-197.

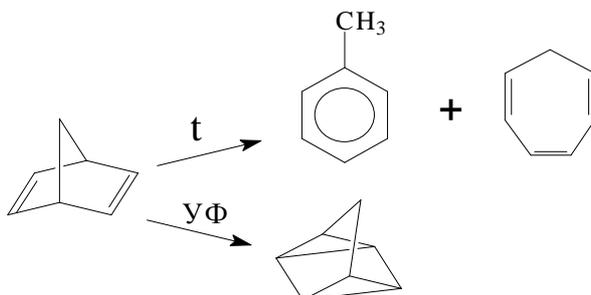
4. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.

5. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Липатов Ю.С. Структурный анализ флуктуационного свободного объема в аморфном состоянии полимеров. В кн.: Успехи в области физико-химии полимеров. М., Химия, 2004, с. 412-474.

НИКЕЛЬ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА

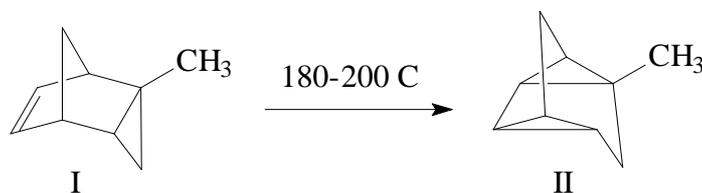
Леонтьева С.В., Малина Е.В.,
Эфрос И.Е., Флид В.Р., Григорьев А.А.
*Московская академия тонкой химической технологии
им. М.В.Ломоносова*

Известно, что производные норборнена и норборнадиена (НБД) способны изомеризоваться под действием высоких температур и УФ-облучения [1]:



Превращение НБД в quadriциклан протекает только фотохимически и приводит к накоплению значительного количества энергии.

Описана также похожая термическая реакция, в которой роль двойной связи выполняет аннелированный трехчленный цикл [2]:



В этих условиях соединение II образуется с невысоким выходом (до 40%) из-за побочных направлений термической изомеризации и осмоления.

Нами разработана новая гетерогенизированная каталитическая система, полученная высокотемпературным восстановлением галогенидов никеля тяжелыми алканами на поверхности Al₂O₃. Катализатор проявляет высокую активность при 80 – 100°C, при этом селективность реакции достигает 78 – 83%. При повышении температуры доля побочных реакций значительно увеличивается, однако, продукты осмоле-

ния, снижающие активность катализатора, не обнаружены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Брень, А. Д. Дубонос, В. И. Минкин, В. А. Черноиванов. // Успехи химии, 1991, 60, вып.5, с. 913.
2. V. Flid, O.Manulic, D.Dmitriev. // Eurasian ChemTech Journal, 2001, 3, p. 73.