

ный раствор. Сами же гелевые фрагменты при этом, начинают перемещаться в противоположную часть ячейки (электрофорез). Выброшенные ионы, естественно, начнут перемещаться к платиновому электроду, а затем в обратном направлении, дабы скомпенсировать заряд и создать новый ДЭС и его поляризацию. Данное явление предполагает создание противотока ионов, например, в пристеночном слое (обратный электроосмос).

Это движение ионов и регистрируется как возникновение тока в системе.

Также были проанализированы изменения амплитуды и периода (частоты) выбросов тока в зависимости от времени для образца оксигидрата иттрия и циркония. Анализ экспериментальных данных проводили путем выбора на кривой изменения тока значений с постоянной токовой амплитудой, для которых определяли периоды появления дискретного тока.

Для определенных значений амплитуды были получены некоторые закономерности изменения периодов (установлены числовые ряды роста периодов), период фиксировали в секундах. Установлены два различающихся ряда варьирования значений периодов и внутри каждого ряда наблюдается удвоение периодов.

Полученные данные подтверждают универсальные законы перехода к хаотическому состоянию (открытые Фейгенбаумом) гелевых систем, при удвоении периода “выброса” ионов в гелевых системах, проявляющихся как периодический всплеск электротока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Рябухин А.Г., Кострюкова А.М., Зиганшина К.Р., Захаров В.А. Особенности электропроводности оксигидратных систем иттрия и циркония гелей кремневой кислоты // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004. – № 2 – С130-135. -. (<http://csc.ac.ru/news/>)
2. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М. Электропроводность самоорганизации оксигидратных гелей // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004. – № 3 (принято к печати). (<http://csc.ac.ru/news/>).

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ ОТ УРОВНЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Халиков Р.М., Козлов Г.В.

Башкирский государственный педагогический университет

В настоящее время предполагается, что увеличение жесткости полимерной цепи и, следовательно, ослабление молекулярной подвижности приводит к снижению коэффициента диффузии D полимеров. Наиболее ярко этот эффект проявляется в температурной зависимости D : увеличение температуры испытаний и, как следствие, усиление молекулярной подвижности приводит к существенному росту D . В

рамках фрактального анализа уровень молекулярной подвижности может быть количественно охарактеризован фрактальной размерностью D_u участка цепи между точками ее топологической фиксации (узлами зацеплений, сшивками и т.д.). В случае полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) была обнаружена очень сильная зависимость D от D_u , выражаемая следующим соотношением:

$$D = 7,66 \times 10^{-14} D_u^{28,7}, \quad (1)$$

где D дается в $\text{см}^2/\text{с}$.

Цель настоящего сообщения – исследование зависимости коэффициента диффузии от уровня молекулярной подвижности для поливинилтриметилсилана (ПВТМС) в рамках фрактальной модели с использованием температурной зависимости D для четырех углеводородов (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 и C_3H_8).

Использованы экспериментальные значения коэффициента диффузии 13 газов в ПВТМС. Экспериментальные температурные зависимости D для C_2H_4 и C_3H_8 рассчитаны по уравнению аррениусовского типа:

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}, \quad (2)$$

где приняты экспериментальные величины константы D_0 и энергии активации диффузии E_D (R – универсальная газовая постоянная, T – температура испытаний). Зависимость $D(T)$ рассчитывалась в интервале $T=293-403$ К. Величины диаметра молекулы d_M газов-пенетрантов взяты из литературных источников. Температура стеклования T_c для ПВТМС принята равной 440 К.

Как отмечалось выше, в рамках фрактального анализа уровень молекулярной подвижности можно охарактеризовать размерностью D_u , которая оценивается из уравнения:

$$\frac{2}{\varphi_{кл}} = C_\infty^{D_u}, \quad (3)$$

где $\varphi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (кластеров), характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи и равно 4,0 для ПВТМС.

В свою очередь, величина $\varphi_{кл}$ как функция T определяется согласно следующему перколяционному соотношению:

$$\varphi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}. \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) позволяют расчет $\varphi_{кл}$ и, следовательно, D_u исходя только из известных базовых характеристик полимера: T_c и C_∞ . Было обнаружено, что в интервале $T=293-403$ К наблюдается систематическое увеличение D_u в пределах 1,046-1,590, сопровождаемое ростом D . Это позволило аналитически выразить соотношение между D и D_u в форме степенной функции:

$$D = K D_u^\Delta, \quad (5)$$

где K и Δ – константы для каждого газа-пенетранта.

Сравнение температурных зависимостей D для двух газов (C_2H_4 и C_3H_8), рассчитанных по уравнениям (2) и (5), показало их хорошее соответствие.

Таблица 1. Значения констант K и Δ в уравнении (5) для углеводородов

Углеводород	$d_M, \text{Å}$	K	Δ
C_2H_4	4,17	1,06	1,37
C_2H_6	4,44	0,39	2,80
C_3H_6	4,99	0,14	4,18
C_3H_8	5,12	0,034	9,30

Величины констант K и Δ в уравнении (5) обнаружили систематическое изменение с вариацией диаметра молекулы d_M газа-пенетранта, что следует из данных таблицы 1. Это систематическое изменение позволило выразить указанные константы с помощью следующих уравнений:

$$K = 0,39d_M^{-12,5}, \quad (6)$$

$$\Delta = 1,94 \times 10^{-4} d_M^{6,25}. \quad (7)$$

Как следует из уравнений (6) и (7), наблюдается очень сильная степенная зависимость K и Δ (и, следовательно, коэффициента диффузии) от величины d_M . Аналогичная сильная зависимость $D(d_M)$ получена и экспериментально: так, при переходе от He ($d_M=1,82 \text{ Å}$) к C_4H_{10} ($d_M=5,66 \text{ Å}$) величина D в случае ПВТМС уменьшается почти на 6 порядков.

Для проверки общности соотношений (5)-(7) был выполнен расчет D по ним для ПВТМС и 10 газопенетрантов, чья величина d_M изменялась в достаточно широком интервале ($d_M=1,82-5,66 \text{ Å}$). Сравнение полученных экспериментально и рассчитанных указанным методом коэффициентов диффузии для ПВТМС приведено в таблице 2. Как можно видеть, несмотря на существенную погрешность для некоторых газов (например, He), расчет дает корректный интервал изменения D при $T=293 \text{ K}$, а именно, на 6 порядков величины. В общем случае такая погрешность обусловлена самой степенной формой соотношений (5)-(7) и большими величинами показателей в них.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (5) коэффициентов диффузии D для ПВТМС

Газ	$d_M, \text{Å}$	$D, \text{cm}^2/\text{c}$	
		эксперимент	расчет по уравнению (5)
He	1,78	370	1660
Ne	2,30	95	139
O_2	2,89	7,6	7,2
CO_2	3,02	5,0	4,1
N_2	3,04	3,6	3,7
CH_4	3,18	1,8	2,1
Rn	3,77	0,08	0,23
C_2H_2	3,38	0,64	0,93
C_2H_4	3,85	0,80	0,17
C_4H_{10}	5,66	0,001	0,003

Таким образом, результаты настоящего сообщения показали, что величина коэффициента диффузии разных газов в поливинилтриметилсилане контролируется двумя факторами: уровнем молекулярной подвижности, характеризуемым фрактальной размерностью D_n , и размером молекул газа-пенетранта. Как и в случае ПЭВП (уравнение (1)), получена очень сильная степенная зависимость D от обоих указанных факторов, объясняющая очень большую вариацию D для ограниченного интервала изменения $D_n=1,046-1,590$ и $d_M=1,82-5,66 \text{ Å}$.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ГАЗОВ ДЛЯ НЕПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Халиков Р.М., Козлов Г.В.
Башкирский государственный педагогический университет

Ранее были получены уравнения для расчета коэффициентов растворимости σ и диффузии D для не-

пористых полимерных мембран в рамках фрактальной модели процессов газопереноса:

$$\sigma = \sigma_0 (S_M^{\text{эф}})^{D_f/2} \left(\frac{\epsilon}{k} \right)_{\text{эф}}, \quad (1)$$

$$D = D_0 f_c \left(\frac{d_h}{d_M^{\text{эф}}} \right)^{2(D_n - d_s)/d_s}, \quad (2)$$

где σ_0 и D_0 - константы, $S_M^{\text{эф}}$ и $d_M^{\text{эф}}$ - эффективные площадь поперечного сечения и диаметр молекулы газа-пенетранта, соответственно, D_f - размерность областей локализации избыточной энергии, $(\epsilon/k)_{\text{эф}}$ - эффективная силовая постоянная потенциала Ленарда-Джонса, рассчитанная для взаимодействий газ-газ, f_c - относительный флуктуационный свободный объем полимера, d_h - диаметр микрополости этого объема, D_n - размерность структуры полимера, контролирующая процессы газопереноса, в качестве которой может выступить либо D_f , либо фрактальная размерность структуры полимера d_f , d_s - спектральная размерность структуры полимера.