

Анализ неорганической части катализаторной пасты Compolite Plus выявил значительное содержание кремния и небольшое количество кальция.

Полученные результаты говорят о несомненном сходстве качественных и количественных составов материалов Unifill и Compolite Plus, так в катализаторных пастах обеих материалов преобладает содержание кремния, а в полимерных — бария.

Пломбирочный материал Eviscol отличается, судя по всему не только формой выпуска, но и своим составом.

Проведенные рентгено-флуоресцентные исследования материалов Eviscol, Unifill и Compolite Plus позволили оценить их качественные и количественные составы. Составы всех исследуемых пломбирочных материалов сопоставимы с найденными в литературе данными.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ГАЗОПЕРЕНОСА В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ:

ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

Халиков Р.М., Козлов Г.В.

Башкирский государственный педагогический университет

Ранее было исследовано влияние γ -излучения на структуру и процессы газопереноса в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП). Показано, что облучение изменяет не только морфологию, но и топологию и химическую структуру полиэтилена. Это, в свою очередь, влияет на процессы газопереноса: уменьшается коэффициент диффузии D и повышается коэффициент растворимости σ . Предполагается, что в результате облучения в ПЭНП возникают поперечные сшивки, несколько изменяется степень кристалличности и появляются полярные кислородосодержащие группы. При облучении полиэтилена происходит пространственно-неравномерное образование поперечных связей, приводящее к возникновению участков полимера с высокой плотностью сшивки. Это приводит к снижению D вследствие уменьшения числа путей в полимере, через которые осуществляется диффузия, и возрастания средней длины пути диффундирующих молекул. Поскольку такая трактовка дана на чисто качественном уровне, то цель настоящей работы — получить количественное описание влияния сшивания полиэтилена на транспорт газа в нем в рамках фрактальной модели процессов газопереноса.

Основными уравнениями фрактальной модели процессов газопереноса в полимерах для определения их базовых параметров являются:

$$\sigma = \sigma_0 (S_M)^{D_f/2} (\epsilon/k), \quad (1)$$

и

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

где σ_0 и D_0 — универсальные константы, равные $4 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ газа/см}^3 \text{ полимера-см рт. ст.}$ и $3,8 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно, S_M и d_M — площадь поперечного сечения и диаметр молекулы газа-диффузанта, соответственно, D_f — размерность областей локализации избыточной энергии, (ϵ/k) — силовая постоянная потенциа-

ла Леннарда-Джонса для взаимодействий газ-газ, f_c — относительный свободный объем, d_h — диаметр микрополости свободного объема, D_n — размерность, контролирующая процессы газопереноса, d_s — спектральная размерность структуры.

Из уравнения (1) следует, что зависимость $\sigma(d_M^2)$ в двойных логарифмических координатах должна быть линейной с наклоном, примерно равным $D_f/2$ (с поправкой на $\ln(\epsilon/k)$). Такая зависимость для 4 газов (He, N₂, CH₄ и C₃H₈) в случае как необлученного, так и облученного ПЭНП, как и ожидалось, дала прямую линию с наклоном $\sim 2,7$, т.е., $D_f = 5,4$.

Далее, из уравнения (2) следует, что зависимость $D(1/d_M)$ в двойных логарифмических координатах также должна дать прямую линию с наклоном, равным $2(D_n-d_s)/d_s$. Это условие для указанных газов и двух типов ПЭНП выполняется и величина $2(D_n-d_s)/d_s = 6,2$. Как известно, в качестве D_n могут выступать либо фрактальная (хаусдорфова) размерность структуры d_f , либо D_f . Поскольку $d_f < 3$, то из вышеприведенных данных следует, что $D_n = D_f \approx 5,4$ для обоих типов ПЭНП — и необлученного, и облученного. Также отметим, что соответствие показателей в уравнениях (1) и (2) возможно только при $d_s = 1,33$. Как известно, диффузия газов в полимерах реализуется на молекулярном уровне и в качестве d_s принимается спектральная размерность макромолекулы, которая равна 1,0 для линейной цепи и 1,33 — для сильно разветвленных (сшитых) макромолекул. В данном контексте это означает, что для разветвленного ПЭНП (как исходного, так и сшитого) диффузия газов соответствует случаю сильно разветвленных макромолекул. Это предполагает, что сшивка ПЭНП не приводит к изменению размерностей D_f и d_s .

Ранее было показано, что величина σ изменяется пропорционально изменению содержания аморфной фазы в полиэтиленах. Сравнение экспериментальных величин σ для необлученного и облученного ПЭНП (табл. 1) показало, что приращение σ для облученного полимера одинаково для всех газов и составляет $\sim 40\%$. Поскольку в уравнении (1) все параметры для обоих типов ПЭНП одинаковы, то рассчитанная теоретически величина σ для необлученного полиэтилена умножалась на 1,40, чтобы получить теоретическое значение растворимости для облученного ПЭНП (табл. 1).

Рассмотрим причины снижения экспериментальных величин D для облученного ПЭНП по сравнению с исходным (табл. 1). Снижение степени кристалличности K для облученного полимера означает рост содержания аморфной фазы и увеличение f_c , который оценивается из уравнения:

$$f_c = 0,012K \left(\frac{1+v}{1-2v} \right), \quad (3)$$

где для исходного ПЭНП $K=0,48$, для облученного — 0,35 и v — коэффициент Пуассона, который можно определить с помощью уравнения:

$$D_f = \frac{2(1-v)}{(1-2v)}. \quad (4)$$

Из уравнения (3) и (4) получим $f_c=0,035$ для исходного ПЭНП и $f_c=0,048$ — для облученного. Соглас-

но кинетической концепции свободного объема увеличение f_c приводит к снижению d_i и оценки дали следующие значения: $d_i=5,08 \text{ \AA}$ для исходного ПЭНП и $d_i=4,35 \text{ \AA}$ – для облученного.

Результаты расчета D согласно уравнению (1) с указанными выше параметрами показали хорошее соответствие с экспериментом (табл. 1, среднее расхождение составляет $\sim 15 \%$). Оценка коэффициента

газопроницаемости $P(P=\sigma D)$ также согласуется с экспериментальными данными (табл. 1). Таким образом, снижение коэффициента диффузии для облученного ПЭНП обусловлено изменением параметров его свободного объема по сравнению с исходным полимером.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических параметров процесса газопереноса для необлученного и облученного ПЭНП

Газ	Пленки из полиэтилена	$D \times 10^7$, см ² /с	$\sigma \times 10^3$, см ³ /см ³ ·см рт. ст.	$P \times 10^8$, см ³ ·см/см ² · с·см рт. ст.	$D \times 10^7$, см ² /с	$\sigma \times 10^3$, см ³ /см ³ ·см рт. ст.	$P \times 10^8$, см ³ ·см/см ² · с·см рт. ст.
		Эксперимент			Расчет		
He	Необлученная	77	0,056	4,3	81	0,053	4,3
He	Облученная	54	0,081	4,4	40	0,069	2,8
N ₂	Необлученная	2,9	0,26	0,78	2,4	0,74	1,8
N ₂	Облученная	1,9	0,35	0,70	1,14	0,96	1,1
CH ₄	Необлученная	1,8	1,50	2,80	2,0	1,83	3,7
CH ₄	Облученная	0,95	2,10	1,90	0,98	2,39	2,4
C ₃ H ₈	Необлученная	0,26	25	6,90	0,30	19,6	5,9
C ₃ H ₈	Облученная	0,12	34	3,90	0,14	25,5	3,6

Геолого-минералогические науки

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Дуничев В.М.

Сахалинский государственный университет

Цель естественных наук в выведении законов строения и функционирования природных объектов. Если законы отсутствуют, то деятельность по объяснению строения и функционирования природного

объекта нельзя называть научной; это донаучная стадия изучения рассматриваемого.

В геологии отсутствуют законы, характеризующие вещество каменной оболочки. С 1669 г. известен закон Н. Стено: *при нормальном залегании нижележащий слой древнее вышележащего*. На основе этого закона развивалась стратиграфия.

Выяснено следующее залегание горных пород.

Горные породы

аморфные

рыхлые

сцементированные

мелкокристаллические

среднекристаллические

крупнокристаллические

глина	песок	обломки раковин	базальт
аргиллит	песчаник	известняк	
сланцы		кристаллический известняк	амфиболит
гнейс	кварцит	мрамор	
гранит			гранит

Наблюдаемое строение литосферы позволяет вывести следующие законы.

1. Закон изменения структуры горных пород. *По мере погружения в недра литосферы структура горных пород изменяется от аморфной, рыхлой глинистой и обломочной до все более крупнокристаллической*. Происходит перекристаллизация вещества с увеличением размера кристаллов. Следствие из закона: Ниже гранита не могут находиться аморфные породы, в частности базальт, потому что с погружением он начнет кристаллизоваться и перестанет быть базальтом.

2. Закон изменения энергонасыщенности горных пород. *По мере погружения и перекристаллизации энергонасыщенность вещества литосферы уменьшается*. Следствия: 1. Ниже малоэнергонасыщенного гранита не могут находиться более энергонасыщенные аморфные породы, например базальт. 2. Ниже гранита образоваться и находиться магма – расплавленная масса, не может. 3. Из-под гранита глубинная (эндогенная) энергия не поступает, ибо в противном случае на глубине образовывались бы и находились аморфные породы, а на поверхности крупнокристаллические: гранит, мрамор и др. В реальности все наоборот. Гранит образуется на глубине,