

О. А. ЕСИН

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 22 II 1973)

В работе ⁽¹⁾ обсуждается распределение в расплавах $Me_nO - SiO_2$ лишь цепных анионов $Si_iO_{3i+1}^{2(i+1)-}$ и только для $N_{SiO_2} \leq 0,5$. Весь диапазон составов и более широкий класс анионов $Si_iO_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-}$ рассмотрен в исследовании ⁽²⁾. Но здесь, в противоположность ⁽¹⁾, игнорируются разветвленные цепи, а также многочисленные другие изомерные формы.

Чтобы учесть последние, распространен метод, предложенный ⁽³⁾ для цепных структур, на анионы $Si_iO_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-}$. В этом случае применение формулы Бернулли к тетрафункциональному мономеру SiO_4 приводит к следующему выражению для ионной доли:

$$N_{i,c} = \frac{(3i-c)!}{(2i+1-2c)!(i+c)!} p^{(i+c-1)} (1-p)^{(2i+1-2c)} (1-N_0), \quad (1)$$

где

$$p = \frac{2\alpha \sum i N_{i,c}}{\sum (3i-c) N_{i,c}}, \quad (2)$$

α — отношение числа двусвязанных (Si — O — Si) атомов O ко всему их числу в анионах

$$\alpha = 0,5 \left[1 - \frac{\sum (1-c) N_{i,c}}{\sum i N_{i,c}} \right], \quad (3)$$

N_0 — доля несвязанных (Me — O — Me) анионов кислорода, а знак

$$\Sigma = \sum_{c=0}^{\infty} \sum_m^{\infty}. \quad (4)$$

При этом

$$N_0 + \Sigma N_{i,c} = 1. \quad (5)$$

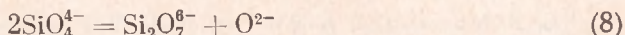
По определению

$$N_{SiO_2} = \Sigma i N_{i,c} / (N_0 + \Sigma (2i+1-c) N_{i,c}), \quad (6)$$

что в сочетании с (3) и (5) дает

$$N_{SiO_2}^{-1} = 2(1-2\alpha)/(1-N_0(1-\Sigma c N_{i,c})^{-1}). \quad (7)$$

Для реакции образования димера



константу равновесия можно записать

$$K_{\parallel} = N_2 N_0 / N_1^2. \quad (9)$$

Учтя (1–3) и (7), находим

$$K_{\parallel} = \frac{3N_0}{1-N_0} \cdot 2\alpha \left(3 - 2\alpha - \frac{\Sigma c N_{i,c}}{\Sigma i N_{i,c}} \right). \quad (10)$$

Исключая α , получим из (7) и (10)

$$N_{\text{SiO}_2}^{-1} = \frac{[3 - 2N_0(1 - \Sigma cN_{i,c})^{-1}][1 + 3N_0k^{-1}(1 - N_0)^{-1}] - 3 - 2\Sigma cN_{i,c}/(1 - \Sigma cN_{i,c})}{[1 - N_0(1 - \Sigma cN_{i,c})^{-1}][1 + 3N_0k^{-1}(1 - N_0)^{-1}] - \Sigma cN_{i,c}(1 - \Sigma cN_{i,c})^{-1}}. \quad (11)$$

Уравнение (11) дает зависимость от концентрации SiO_2 активности Me_nO , равной в принятом приближении N_0 . Сумма $\Sigma cN_{i,c}$ может быть вычислена методом последовательных приближений с использованием выражений (1) — (3) и вытекающей из (6) связи:

$$(\Sigma iN_{i,c})^{-1} = (N_{\text{SiO}_2}^{-1} - 2)(1 - \Sigma cN_{i,c})^{-1}. \quad (12)$$

Приведенные зависимости позволяют пояснить странный результат, полученный в (4). Активности компонентов одних расплавов ($\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{PbO} - \text{SiO}_2$, $\text{MnO} - \text{SiO}_2$, $\text{FeO} - \text{SiO}_2$) удовлетворительно описываются уравнениями для разветвленных цепей при тетрафункциональности SiO_4 . Напротив, в других системах ($\text{CoO} - \text{SiO}_2$, $\text{NiO} - \text{SiO}_2$) они подчиняются выражениям для линейных цепей при бифункциональности SiO_4 .

Такое изменение функциональности SiO_4 маловероятно. По-видимому, дело сводится к тому, что при небольших константах полимеризации (и значеннях N_{SiO_2}) в расплаве преобладают цепные структуры, для которых $c = 0$. В этом предельном случае уравнение (11) принимает форму, соответствующую разветвленным цепям (4).

$$N_{\text{SiO}_2}^{-1} = 2 + (1 - N_0)^{-1} - 3 \left[1 + N_0 \left(\frac{3}{K_{\parallel}} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (13)$$

Напротив, при больших $K_{\parallel}$ и N_{SiO_2} доминируют сложные структуры, для которых c мало отличается от i . В этом втором предельном случае факториальный множитель уравнения (1), отражающий многообразие изомерных форм, становится равным единице, а выражение (11) приобретает вид:

$$N_{\text{SiO}_2}^{-1} = 1 + 2(1 - N_0)^{-1} - 2 \left[1 + N_0 \left(\frac{1}{K_{\parallel}} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (14)$$

Хотя соотношение (14) и не совпадает с таковым для линейных цепей (4):

$$N_{\text{SiO}_2}^{-1} = 2 + (1 - N_0)^{-1} - \left[1 + N_0 \left(\frac{1}{K_{\parallel}} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad (15)$$

но это обусловлено лишь принятыми в (4) ограничениями состава. При $K_{\parallel} \rightarrow \infty$ из (15) следует, что $N_{\text{SiO}_2} = 0,5$, а из (16) $N_{\text{SiO}_2} = 1$.

В обоих случаях константы полимеризации k_{ii} , в противоположность первому случаю, не зависят от размера аниона.

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
22 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. R. Masson, J. B. Smith, S. G. Whiteway, *Canad. J. Chem.*, **48**, 1456 (1970). ² C. F. Baes, *J. Solid State Chem.*, **1**, 159 (1970). ³ S. G. Whiteway, J. B. Smith, C. R. Masson, *Canad. J. Chem.*, **48**, 33 (1970). ⁴ C. R. Masson, *J. Iron Steel Inst.*, **210**, 89 (1972).