

PACS: 47.53.+n, 61.63.Hv

Г.В. Козлов¹, А.И. Буря², Г.Е. Заиков³, Л.В. Чайка⁴

ДИФфуЗИЯ ГАЗОВ В РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ ПОЛИЭТИЛЕНА: ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

¹Кабардино-Балкарский государственный университет
ул. Чернышевского, 173, г. Нальчик, 360004, Россия

²Государственный аграрный университет
ул. Ворошилова, 25, г. Днепрпетровск, 49027, Украина

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия

⁴Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 19 июля 2006 года

Показано, что фрактальная модель процессов газопереноса дает достаточно точное количественное описание диффузии газов в привитых сополимерах полиэтилена (ПЭ). В рамках этой модели основными факторами, снижающими коэффициент диффузии, являются увеличение степени связности полимерной цепи, характеризующей ее спектральной размерностью, и рост плотности аморфных областей ПЭ, характеризующейся снижением относительного свободного объема.

В работах [1–3] установлено, что для привитых сополимеров, полученных при облучении ПЭ, набухшего в различных виниловых мономерах, с увеличением содержания в сополимере стирола, акрилонитрила или винилпиридина проницаемость уменьшается. Высказано предположение, что прививка этих мономеров происходит исключительно в аморфных областях ПЭ. Возникшие в полимере относительно непроницаемые области действуют как исключенный для газового потока объем [3]. Это предположение сделано на чисто качественном уровне и не позволяет количественно описать наблюдаемый эффект. Фрактальная модель процессов газопереноса [4] дает возможность выполнить количественный теоретический анализ экспериментально наблюдаемого эффекта снижения газопроницаемости ПЭ с увеличением содержания прививаемого мономера. Такой анализ на примере двух газов (N_2 и O_2) является целью настоящей работы.

Исследованы процессы диффузии N_2 и O_2 в привитых сополимерах, полученных при облучении ПЭ, набухшего в различных виниловых мономе-

рах: стироле, акрилонитриле и винилпиридине [1]. Величины коэффициента газопроницаемости P для N_2 и O_2 приняты по данным [3]. Диаметры молекул этих газов d_m приведены в работах [5,6].

Для расчета коэффициента диффузии D по известным значениям P была использована формула [7]:

$$D = \frac{P}{\sigma}, \quad (1)$$

где σ – коэффициент растворимости, оцененный по данным [8] для ПЭ. Предполагалось, что величина σ не зависит от содержания привитых виниловых мономеров C_m , поскольку растворимость газов в полимерах определяется в основном природой газа [3,9].

В рамках фрактальной модели процессов газопереноса коэффициент диффузии D определяется так [4]:

$$D = D'_0 f_c (d_h/d_m)^{2(D_n-d_s)/d_s}, \quad (2)$$

где D'_0 – универсальная константа, $D'_0 = 3.8 \cdot 10^{-7}$ см²/с; f_c – относительный свободный объем; d_h – диаметр микрополости свободного объема; D_n – размерность структуры, контролирующая процессы газопереноса; d_s – спектральная размерность структуры.

В зависимости от величины отношения d_h/d_m в качестве D_n может служить либо фрактальная размерность структуры полимера d_f , либо размерность областей локализации избыточной энергии D_f . Величину d_f можно рассчитать следующим образом. Относительная доля областей локального порядка (кластеров) φ_{cl} оценивается из перколяционного соотношения [10]:

$$\varphi_{cl} = 0.03(1-K)(T_p - T)^{0.55}, \quad (3)$$

где K – степень кристалличности, для исходного ПЭ $K = 0.50$; T_p и T – температуры плавления и испытаний, равные соответственно 403 [11] и 293 К.

Затем рассчитывается величина d_f согласно уравнению [10]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{cl}}{C_\infty S} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, для ПЭ $C_\infty = 6.8$ [12]; S – площадь поперечного сечения макромолекулы, для ПЭ $S = 18.3 \text{ \AA}^2$ [13].

Размерности D_f и d_f связаны между собой уравнением [14]:

$$D_f = 1 + \frac{1}{3 - d_f}. \quad (5)$$

Кроме того, зависимость d_f от коэффициента Пуассона ν записывается в виде [14]:

$$d_f = 2(1 + \nu). \quad (6)$$

В свою очередь, величина f_c может быть определена только по известным значениям ν [15]:

$$f_c = 0.012 \left(\frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \right). \quad (7)$$

Объем микрополости свободного объема V_h в рамках фрактальной модели свободного объема рассчитывается следующим образом [16]:

$$V_h = K^{-3} \varepsilon^{-6/d_f}, \quad (8)$$

где параметр ε определен так [16]:

$$\varepsilon = \frac{T_p - T}{T_p}. \quad (9)$$

Затем, рассматривая микрополость свободного объема как трехмерную сферу, можно рассчитать величину d_h . Получаем $d_h = 6.5 \text{ \AA}$, что превосходно согласуется с данными позитронной спектроскопии для ПЭ [17]. Ранее было показано [4], что при $d_h/d_m \leq 1.7$ в качестве D_n следует использовать D_f , а при $d_h/d_m > 1.7$ – величину d_f . Поскольку в рассматриваемом случае $d_h/d_m > 2$ ($d_m = 2.92 \text{ \AA}$ для O_2 и 3.15 \AA для N_2 [5,6]), было принято $D_n = d_f$.

Определение спектральной размерности d_s является более сложным вопросом. Как известно [4], диффузия газов в полимерах реализуется на молекулярном уровне, и поэтому в качестве d_s принимается спектральная размерность макромолекулы, которая может варьироваться в пределах 1.0–1.33 [18]. Для линейных цепей принимается $d_s = 1.0$, а для сильно разветвленных (сшитых) макромолекул $d_s = 1.33$ [18]. Учитывая данные [1–3], следует ожидать, что

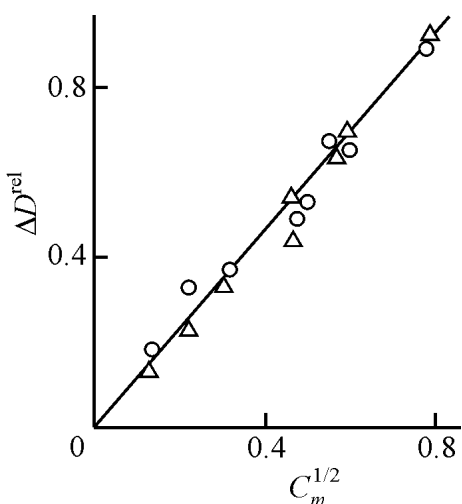


Рис. 1. Зависимость относительного снижения коэффициента диффузии ΔD^{rel} от содержания привитого мономера C_m для N_2 (Δ) и O_2 (\circ) в сополимерах ПЭ

для исходного линейного ПЭ $d_s = 1.0$, а по мере роста C_m значение d_s будет увеличиваться в пределах указанного интервала. Для более точной оценки d_s выполнена следующая процедура. Сначала определено относительное снижение коэффициента диффузии ΔD^{rel} согласно формуле

$$\Delta D^{\text{rel}} = \frac{D_0 - D}{D_0}, \quad (10)$$

где D_0 и D – коэффициенты диффузии соответственно исходного ПЭ и привитого сополимера.

Построена зависимость $\Delta D^{\text{rel}}(C_m)$, которая имеет приблизительно квадратичную форму. Для линеаризации последней зависимость перестроена в координатах $\Delta D^{\text{rel}} - C_m^{1/2}$ (рис. 1). Как видно из это-

го рисунка, данные для трех прививаемых виниловых мономеров (стирола, акрилонитрила и винилпиридина) и двух газов-пенетрантов (N₂ и O₂) ложатся на одну прямую. Это говорит о том, что снижение D не зависит от химической природы мономера, а определяется только его содержанием C_m . Исходя из графика рис. 1, снижение D по мере роста C_m аналитически описывается простым уравнением

$$\Delta D^{\text{rel}} = 1.16C_m^{1/2}. \quad (11)$$

Далее, полагая линейной зависимость d_s от C_m , определяем ее параметры на основе следующих соображений: $d_s = 1.0$ для линейного ПЭ и $d_s = 1.33$ для сополимера с $C_m = 0.60$. С учетом этого можно получить формулу для оценки d_s исследуемых сополимеров:

$$d_s = 1.0 + 0.43C_m^{1/2}, \quad (12)$$

которая отражает увеличение d_s (повышение степени связности макромолекулы [18]) по мере роста степени разветвленности цепи сополимера.

Расчет по уравнению (2) при указанных выше постоянных значениях D'_0 , f_c , d_h , d_m и d_f и переменной величине d_s , определенной по уравнению (12), дал завышенные значения D , не согласующиеся с экспериментом (рис. 2). Для улучшения соответствия теории и эксперимента было сделано еще одно допущение, вытекающее из данных [1,2]. Авторы указанных работ предположили, что повышение C_m приводит к увеличению в аморфных областях

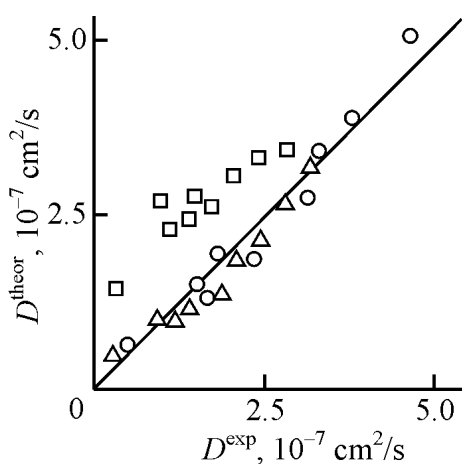


Рис. 2. Сравнение экспериментальных D^{exp} и рассчитанных по уравнению (2) D^{theor} значений коэффициента диффузии для N₂ (Δ , \square) и O₂ (\circ) в сополимерах ПЭ: Δ , \circ – расчет при переменных значениях d_s и f_c ; \square – расчет при переменной d_s и $f_c = \text{const}$

ПЭ доли областей, непроницаемых для диффузии газов. Иначе говоря, увеличение C_m вызывает снижение относительного свободного объема f_c . В первом приближении это снижение f_c количественно можно оценить следующим образом:

$$f_c = f_c^0 (1 - C_m), \quad (13)$$

где f_c^0 – относительный свободный объем исходного ПЭ, $f_c^0 = 0.070$ согласно оценке по уравнению (7).

Расчет по уравнению (2) с двумя переменными (d_s и f_c) дал хорошее соответствие с экспериментом, как следует из данных рис. 2 (среднее расхождение между экспериментальными D^{exp} и теоретическими D^{theor} значениями коэффициента диффузии менее 13%, т.е. соответствует точности экспериментального

определения D [3]). Отметим, что переменная величина f_c при условии $d_s = \text{const}$ также не дает соответствия значений D^{exp} и D^{theor} .

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали, что фрактальная модель процессов газопереноса позволяет осуществить достаточно точное количественное описание диффузии газов в привитых сополимерах ПЭ. Кроме того, она дает физически адекватную картину этого процесса. Основными факторами, приводящими к снижению газопроницаемости сополимеров по мере роста содержания прививаемого мономера, являются увеличение степени связности полимерной цепи (характеризуется повышением спектральной размерности) и рост плотности аморфных областей ПЭ (характеризуется снижением относительного свободного объема).

1. R. Ash, R.M. Barrer, D.G. Palmer, *Polymer* **11**, № 8, 421 (1970).
2. P.J. Kanitz, R.Y.M. Huang, *J. Appl. Polymer Sci.* **15**, № 1, 67 (1971).
3. С.А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, Химия, Москва (1974).
4. G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, in: *Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites*, Nova Science Publishers, New York (2003), p. 107.
5. Н.И. Николаев, Диффузия в мембранах, Химия, Москва (1980).
6. В.В. Тепляков, С.Г. Дургарьян, *Высокомолек. соед.* **26**, 1498 (1984).
7. К.Э. Роджерс, в кн.: *Конструкционные свойства пластмасс*, Химия, Москва (1967).
8. В.А. Точин, Р.А. Шляхов, Д.Н. Сапожников, *Высокомолек. соед.* **22**, 752 (1980).
9. G.V. Kozlov, I.V. Dolbin, G.E. Zaikov, *Russian Polymer News* **6**, 39 (2001).
10. Г.В. Козлов, В.У. Новиков, *УФН* **171**, 717 (2001).
11. Э.Л. Калинин, М.Б. Саковцева, *Свойства и переработка термопластов*, Химия, Ленинград (1983).
12. S.J. Wu, *Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* **27**, 723 (1989).
13. S.M. Aharoni, *Macromolecules* **18**, 2624 (1985).
14. А.С. Баланкин, Синергетика деформируемого тела, Министерство обороны СССР, Москва (1991).
15. Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов, *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*, Наука, Новосибирск (1994).
16. G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, in: *Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites*, Nova Science Publishers, New York (2003), p. 141.
17. D.I. Lin, S.J. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 3331 (1992).
18. S. Alexander, R. Orbach, *J. Phys. Lett.* **43**, L625 (1982).

G.V. Kozlov, A.I. Burya, G.E. Zaikov, L.V. Chaika

GAS DIFFUSION IN RADIATION-GRAFTED COPOLYMERS OF THE POLYETHYLENE: THE FRACTAL MODEL

It was shown that the fractal model of gas transport process gives enough precise quantitative description of gas diffusion in grafted polyethylene (PE) copolymers. Within the framework of this model the main factors reducing diffusivity are the increase of polymer

chain connectivity degree characterized by its spectral dimension and growth of PE amorphous regions density characterized by relative free volume reduction.

Fig. 1. Dependence of relative decrease in diffusion factor ΔD^{rel} on the content of inoculate monomer C_m for N_2 (Δ) and O_2 (\circ) in polyethylene copolymers

Fig. 2. Comparison of experimental D^{exp} and designed by equation (2) D^{theor} values of diffusion factor for N_2 (Δ , \square) and O_2 (\circ) in polyethylene copolymers: Δ , \circ – calculation for variable values d_s and f_c ; \square – calculation for a variable d_s and $f_c = \text{const}$