

А. В. Матвеев, С. В. Кушнарев

## О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ДИФФУЗИЮ И РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗА В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Для расчета физикохимических процессов в статье выведены уравнения, позволяющие рассчитать коэффициенты диффузии и растворимости газов в аморфных полимерных материалах с учетом химического строения полимера и газа. При этом использовалась теория активированных скачков. В частном случае эти уравнения согласуются с теорией свободного объема. Проведено количественное сопоставление выведенных уравнений и экспериментальных данных по сорбции полиэтиленом этилена и метана.

В настоящее время при расчете ряда физикохимических процессов возникает необходимость в вычислении или прогнозировании коэффициентов диффузии и растворимости газов в полимерных материалах, исходя из молекулярных характеристик веществ. Обычно диффузию и сорбцию газа в полимере описывают с помощью теории свободного объема [1, 2]. Однако эта теория является феноменологической и не может объяснить зависимость коэффициентов переноса от молекулярных характеристик полимера и газа. Необходимо отметить, что при описании сорбции газа в полимерном материале можно использовать уравнение Флори – Хаггинса, которое позволяет делать количественные оценки исходя из молекулярной структуры полимера [3]. Но такой подход неприменим к расчету других коэффициентов переноса и в то же время не объясняет ряд факторов, например уменьшение коэффициента растворимости газа в полимере с ростом давления газа.

В то же время экспериментальные данные ясно показывают зависимость коэффициентов переноса от параметра растворимости полимера, энергетической постоянной Леннарда – Джонса для газа, размера газовой молекулы [4–7]. Однако подмеченные корреляции нередко сильно отличаются друг от друга. Так, например, в работе [5] замечена зависимость коэффициента диффузии только от параметра растворимости полимера, в работе [4] – от разности параметров растворимости полимера и газа, в работе [6] – от этой разности и от квадрата разности; в работе [7] не замечено корреляции коэффициента диффузии от энергетической постоянной газа, а выявлена только зависимость от размера пенетранта; в работе [7] также замечено влияние на коэффициент растворимости постоянной Леннарда – Джонса газа, но не выявлена зависимость от разности параметров растворимости газа и полимера. По-видимому, объяснить такие расхождения можно, теоретически рассмотрев влияние на коэффициенты переноса молекулярных характеристик газа и полимера. В настоящей статье сделана такая попытка.

Рассмотрим аморфный однородный полимер с растворенным в нем газом. Воспользуемся решеточной моделью и следующими приближениями [8]: макромолекулы полимера состоят из сегментов, гибко связанных между собой; объем, занимаемый сегментом, и объем, занимаемый молекулой газа, равны; в каждой ячейке может находиться либо молекула газа, либо сегмент. Будем считать [9], что диффузия определяется: 1) активационными скачками молекул газа и сегментов макромолекул по ячейкам; 2) наличием у диффундирующей молекулы достаточной энергии для преодоления силы притяжения молекул и сегментов в соседних ячейках; 3) наличием примыкающей свободной ячейки.

Рассмотрим одномерную диффузию газа в полимере. Выберем два смежных набора ячеек, расположенных вдоль плоскостей, перпендикуляр-

ных направлению течения (ось  $x$ ) и находящихся на расстоянии  $R$  (параметр решетки) друг от друга. В соответствии со сказанным ранее мы можем записать выражение для потока газа через полимер, считая его равным разности потоков между смежными наборами ячеек

$$I = \frac{C_r(x)v_0}{R^2} \exp\left(\frac{-E(x)}{kT}\right) C_f(x+R) - \frac{C_r(x+R)v_0}{R^2} \exp\left(\frac{-E(x+R)}{kT}\right) C_f(x), \quad (1)$$

где  $C_r(x)$  и  $C_r(x+R)$  – для ячеек в плоскости, проходящей через  $x$  и  $x+R$ , занятых молекулами газа;  $C_f(x)$  и  $C_f(x+R)$  – доля свободных ячеек в плоскости, проходящей через  $x$  и  $x+R$ ;  $v_0$  – частота нулевых колебаний газа;  $E$  – энергия, необходимая для отрыва от данной ячейки.

Разложив функции от  $x+R$  в уравнении (1) до первого порядка малости, получим выражение для коэффициента диффузии

$$D(x) = C_f^2 v_0 R^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{C_r}{C_f} \exp\left(\frac{-E(x)}{kT}\right) \right) / \frac{dC_r}{dx} \quad (2)$$

Величину  $C_f$  можно определить из уравнения состояния для нашей системы газ – полимер. Найдем статистическую сумму этой системы. В соответствии с работой [10] пренебрежем флуктуациями и рассмотрим только наиболее вероятное состояние. Это эквивалентно тому, что в выражении для статсуммы пренебрежем всеми членами, кроме максимального (который соответствует наблюдаемому состоянию).

Внутренняя энергия  $E_b$  системы обычно определяется как половина от суммы потенциальных энергий всех частиц системы. Для вычисления потенциальной энергии частицы проинтегрируем потенциал взаимодействия этой частицы с другими по всему пространству. В результате получим величину, прямо пропорциональную потенциалу взаимодействия соседних частиц [11]. Следовательно, при подсчете суммарной энергии притяжения энергию взаимодействия ближайших соседей нужно умножить на вероятность заполнения соседней ячейки частицей и на некоторый коэффициент  $Z_i$ . Этот коэффициент определяется как отношение энергии частицы внутри полимера к произведению числа ближайших соседей на энергию взаимодействия двух соседних частиц. По своему физическому смыслу  $Z_i$  больше  $Z$  (координационное число решетки) для сил физической природы и  $Z_i = Z$  для сил с участием химического взаимодействия. Исходя из сказанного получим

$$E_b = -\frac{n_r^2}{2n_0} Z_i E_{rr} - \frac{n_r n_\pi}{n_0} Z_i E_{rp} - \frac{n_\pi^2}{2n_0} Z_i E_{pp}, \quad (3)$$

где  $n_\pi$  – число сегментов макромолекул полимера в системе;  $n_r$  – число молекул газа в системе;  $n_0$  – общее число ячеек, занимаемых системой;  $E_{pp}$ ,  $E_{rp}$ ,  $E_{rr}$  – модули энергий взаимодействия двух сегментов макромолекул, молекулы газа и сегмента полимера, двух молекул газа соответственно.

Для расчета статистического веса  $g$  воспользуемся методом, который описан в работе [8], считая, что наша решетка имеет свободные ячейки. Найдём уравнение состояния

$$P = \frac{kT}{R^3} \frac{\partial}{\partial n_0} (\ln(g \exp(-E_b/kT))) = -\frac{kT}{R^3} \ln \frac{n_0 - n_\pi - n_r}{n_0} - \frac{kT}{R^3} \frac{n_\pi}{n_0} - \frac{n_r^2}{2n_0^2 R^3} Z_i E_{rr} - \frac{n_r n_\pi}{n_0^2 R^3} Z_i E_{rp} - \frac{n_\pi^2}{2n_0^2 R^3} Z_i E_{pp} \quad (4)$$

Выразив  $n_\pi$ ,  $n_0$ ,  $n_r$  через  $C_\pi$ ,  $C_f$ ,  $C_r$ , энергию активации диффузии через  $C_\pi$ ,  $C_f$ ,  $C_r$  аналогично (3), считая, что она равна энергии притяжения молекулы к ближайшим соседям; пренебрегая членами второго порядка ма-

лости по  $C_r$  и первого по  $C_f$  (так как  $C_f \ll C_r$  при  $C_r$  достаточно больших, чтобы влиять на  $D$ ), получим

$$D = (1 - C_r K_1) v_0 R^2 \exp\left(-\frac{E_d}{kT} - P K_2 + C_r K_3\right), \quad (5)$$

где

$$K_1 = \frac{Z_1 - Z}{kT} (E_{rr} + E_{nn}) + 2\left(\frac{Z_1 E_{rr}}{2kT} + \frac{Z_1 E_{nn}}{2kT} - \frac{E_1 E_{nn}}{kT}\right)$$

$$K_2 = \frac{R^3}{kT}, \quad E_d = Z E_{rr} + Z_1 E_{nn}$$

$$K_3 = -\frac{ZE_{rr}}{kT} + \frac{(Z+Z_1)E_{nn}}{kT} + \frac{Z_1 E_{nn}}{kT}$$

Исходя из выражения (5), можно выделить следующие типы зависимости  $D$  от  $C_r$ .

1.  $C_r K_1 \ll 1$ ,  $C_r = \sigma P$ ;  $D = D_0 \exp(C_r(K_3 - K_2/\sigma))$ , где  $D_0 = v_0 R^2 \exp(-E_d/kT)$ . В этом случае при  $K_3 \sigma > K_2$   $D = D_0 \exp(\alpha C_r)$ , при  $K_3 \sigma < K_2$   $D = D_0 \exp(-\alpha C_r)$ , где  $\alpha > 0$ .

2.  $C_r K_1 \ll 1$ ,  $C_r = \frac{\sigma P}{1 - \beta P}$ ;  $D = D_0 \exp(C_r(K_3 \sigma - K_2 + \beta K_3 C_r)/(\sigma + \beta C_r))$ ,  $K_2 > K_3 \sigma$ .

В этом случае получается кривая типа изображенной на рис. 1 (кривая 1). Минимум кривой находится в точке  $C_r^{-1} = \frac{\sigma}{\beta} \left( \frac{K_2}{\sigma K_3} - 1 \right)$ .

3.  $C_r K_1 \ll 1$ ,  $C_r = \frac{\sigma P}{1 + \sigma P/C_\infty}$ ;  $D = D_0 \exp\left(C_r \left( K_3 \sigma - K_2 - C_r \frac{K_3 \sigma}{C_\infty} \right) / \left( \sigma - \sigma \frac{C_r}{C_\infty} \right)\right)$ ,  $K_3 > K_2$ .

В этом случае получается кривая типа изображенной на рис. 1, кривая 2. Максимум кривой находится в точке  $C_r^2 = C_\infty (1 - K_2/K_3 \sigma)$ .

4.  $C_r = \sigma P$ ,  $K_3 \sigma > K_2$ ,  $D = D_0 (1 - C_r K_1) \exp(C_r K_4)$ , где  $K_4 = K_3 - K_2/\sigma$ .

В этом случае при  $K_4 > K_1$  получается зависимость, изображенная на рис. 1 (кривая 3), где  $C_r^3 = (K_4 - K_1)/K_4 K_1$ . Данный случай интересен тем, что при  $C_r = 1/K_1$  коэффициент диффузии обращается в нуль, т. е. дальнейшее повышение давления окружающего газа не приводит к росту концентрации его в полимере. Например, система гидрофобный полимер и молекулы воды.

Отметим, что случаи 1 и 2 наблюдали в эксперименте [12, 13] и были объяснены с помощью теории свободного объема.

Рассмотрим сорбцию газа полимером. Используя ранее оговоренные приближения и пользуясь равенством химических потенциалов газа в газовой фазе и в растворенном состоянии, получим  $\sigma P = C_r$ , где

$$\sigma = \frac{1}{kT} \left( \hbar \sqrt{\frac{2\pi N_A}{\mu kT}} \right)^3 \exp\left(-\frac{Z_1 E_{nn}}{2kT} + \frac{Z_1 E_{rr}}{kT} - P K_2 + K_5 C_r\right) \quad (6)$$

$$K_5 = \frac{Z_1 E_{nn}}{kT} + \frac{Z_1 E_{rr}}{kT} - 2 \frac{Z_1 E_{nn}}{kT}$$

Если воспользоваться записью энергий взаимодействия через параметры Гильденbrandта  $\delta_r$  и  $\delta_n$  газа и полимера соответственно (под  $\delta_r$  понимается величина, равная квадратному корню из удельной энергии когезии газа, если бы при этой же температуре газ был упакован так же плот-

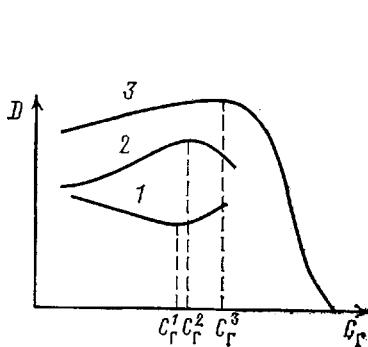


Рис. 1

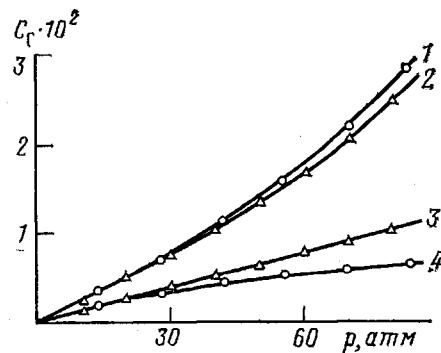


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии газа в аморфном полимере от объемной доли газа в полимере

Рис. 2. Зависимость объемной доли сорбированного газа в аморфном ПЭ от давления  $C_{2\text{H}_4}$  (1, 2) и  $\text{CH}_4$  (3, 4) в газовой фазе: 1, 4 – экспериментальные кривые; 2, 3 – кривые, построенные по формуле (8)

но, как и полимер), то для  $\sigma$  из выражения (6) легко получить

$$\sigma = \frac{1}{kT} \left( \hbar \sqrt{\frac{2\pi N_A}{\mu kT}} \right)^3 \exp(K_2(\delta_r - (\delta_r - \delta_n)^2 - P + 2(\delta_r - \delta_n)^2 C_r)) \quad (7)$$

Из формулы (7) видно, что основное влияние на растворимость газа оказывает его природа. Это и позволяет строить корреляционные зависимости  $\sigma$  от энергетической постоянной в потенциале Леннарда – Джонсона и от разности  $\delta_n$  и  $\delta_r$  [4, 6, 7].

Заметим, что из формулы (6) получаются зависимости  $C_r$  от  $P$ , показанные на рис. 2 (кривая 1 соответствует случаю  $\sigma K_3 > K_2$ , кривая 4 соответствует случаю  $\sigma K_3 < K_2$ ). Аналогичный характер зависимости предсказывает и теория свободного объема. Но уравнение (6) позволяет вывести коэффициенты  $K_2$  и  $K_3$  исходя из известных параметров полимера и газа. В качестве примера рассмотрим сорбцию  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CH}_4$  в ПЭ [14] (рис. 2). Расчет проводили по формуле

$$C_r = \frac{P}{kT} \left( \hbar \sqrt{\frac{2\pi N_A}{\mu kT}} \right)^3 \frac{\exp\left(\frac{R^2}{kT} \delta_r^2\right)}{\exp\left(\frac{R^2}{kT} (\delta_r - \delta_n)^2\right)} \exp\left(-\frac{R^2}{kT} (P - 2(\delta_r - \delta_n)^2 C_r)\right), \quad (8)$$

$$\text{где } \delta_r = \sqrt{\frac{Z_i E_{nn}}{2R^3}}$$

При этом получились следующие значения:  $R = 2,63 \cdot 10^{-8}$  см, что хорошо согласуется со значением  $R$ , получаемым из формулы  $N_A R^3 = \mu / \rho_n$ , где  $\rho_n = 0,929$  г/см<sup>3</sup> [14],  $\mu = 12$  г/моль ( $R = 2,93 \cdot 10^{-8}$  см);  $\delta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5,7 \cdot 10^4$  (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>;  $\delta_{\text{CH}_4} = 4,7 \cdot 10^4$  (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> (при  $\delta_{\text{пз}} = 17 \cdot 10^3$  (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [15]). Если считать, что  $(\varepsilon/k)_{\text{CH}_4} = 143$ ,  $(\varepsilon/k)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 210$  (табличные данные:  $(\varepsilon/k)_{\text{C}_2\text{H}_4} = -166 - 225$ ;  $(\varepsilon/k)_{\text{CH}_4} = 143 - 149$  [7]), то получаем, что  $Z_i = 41$ . Это является вполне приемлемой цифрой, так как  $Z = 6 - 12$  [8].

Следует отметить, что несовпадение кривизны теоретической и экспериментальной кривой для  $\text{CH}_4$ , по-видимому, объясняется отсутствием учета в нашей модели энергии растяжения полимера из-за набухания при расчете внутренней энергии системы.

В заключение рассмотрим влияние молекулярных характеристик на

коэффициент проницаемости  $Q$  в аморфных полимерах. По определению  $Q$  получаем, считая  $C_r \ll 1$  и переходя к  $\delta_r$  и  $\delta_n$

$$Q = \frac{v_0 R^2}{kT} \left( \frac{\hbar \sqrt{2\pi N_A}}{\mu kT} \right)^3 \exp \left( -K_2 \delta_r^2 + 4K_2 \left( \delta_n - \frac{\delta_r}{2} \right)^2 \right) \quad (9)$$

Данная зависимость хорошо объясняет зависимость от энергетической постоянной Леннарда – Джонса [7]. Однако формула (9) не учитывает влияния размера газовых молекул на величину коэффициента проницаемости, по-видимому, вследствие недостатков решеточной модели проницаемости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. С. 157.
2. Vrentas J. S., Duba J. L. // J. Polymer Sci. A-2. 1977. V. 15. № 3. P. 403.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 270.
4. Гуль В. Е. // Коллоид. журн. 1951. Т. 13. № 2. С. 99.
5. Голиков В. И., Чалых А. Е. // Тез. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига, 1977. С. 115.
6. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 920.
7. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 564.
8. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 495.
9. Chung H. S. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 4. P. 1362.
10. Хильд Т. Статистическая механика. М., 1960. С. 76.
11. Peiffer D. G. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 35. № 3. P. 369.
12. Stern S. A., Fang S. M., Frish H. L. // J. Polymer Sci. A-2. 1972. V. 10. № 2. P. 201.
13. Sada E., Kamagawa H. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. № 8. P. 3037.
14. Li N. N., Long R. B. // AIChE J. 1969. V. 15. № 1. P. 73.
15. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972.

Поступила в редакцию  
6.09.88

УДК 541.64 : 547.313 : 546.82

**С. С. Иванчев, А. В. Крыжановский, И. И. Гапон**

#### О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА

На основании результатов кинетических исследований гомополимеризации этилена и сополимеризации его с гексеном-1 рассчитаны активности  $TiCl_3$  и  $TiCl_4$ , входящих в состав титан-магниевых катализаторов, полученных нанесением  $TiCl_4$  на  $MgCl_2$ , содержащий примесь дибутилмагния. Показано, что  $TiCl_3$ , образовавшийся в результате восстановления  $TiCl_4$ , модифицирует центры роста на основе четырехвалентного титана. При этом повышается сополимеризующая способность и уменьшается каталитическая активность центров на основе  $TiCl_4$ . Рассчитаны константы элементарных стадий сополимеризации этилена с гексеном-1 на центрах на основе хлоридов трех- и четырехвалентного титана.

Большинство известных титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена получают взаимодействием соединения четырехвалентного титана, чаще всего  $TiCl_4$ , с твердым или жидким компонентом, содержащим магний- или алюминийорганическое соединение [1, 2]. При этом возможно восстановление части атомов титана до трехвалентного состояния и образование соединений титана, значительно отличающихся от исходных по электроноакцепторным свойствам.

Известно, что модификация титан-магниевых катализаторов различными по силе кислотами Льюиса позволяет в широких пределах варьировать