

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 4, с. 699–703

УДК 541.64:533.15

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ

© 2006 г. Р. М. Халиков, Г. В. Козлов

Башкирский государственный педагогический университет

450000 Уфа, ул. Октябрьской революции, 3а

Поступила в редакцию 21.02.2005 г.

Принята в печать 15.11.2005 г.

Предложена вероятностная (мультифрактальная) модель диффузии газов в полимерных мембранах, которая имеет простой и ясный физический смысл и позволяет достаточно точно прогнозировать коэффициенты диффузии разных газов. Для этого требуется минимальный набор структурных характеристик.

Основная задача физики полимеров – получение количественных соотношений структура–свойства. В настоящее время оптимальной структурной характеристикой служит фрактальная размерность, описывающая распределение элементов структуры в пространстве, т.е. являющаяся структурной характеристикой в строгом физическом смысле этого термина.

На данный момент экспериментально подтверждено разное поведение свободного объема полимеров выше и ниже температуры стеклования T_g (или плавления T_m) [1]. В рамках фрактального анализа указанное различие было идентифицировано как существование монофрактальной структуры расплава ПЭ и мультифрактальной – для твердофазного полимера [2]. Такое различие определяет разное поведение коэффициента диффузии D полиэтилена – для его расплава величина D практически не зависит от размера молекул газа-пенетранта, а для твердофазного ПЭ наблюдается спад D по мере роста диаметра d_m этих молекул. Наблюданное поведение обусловлено наличием в последнем случае распределения размеров микрополостей свободного объема, которое является прямым следстви-

ем мультифрактальности структуры твердофазного ПЭ [3]. Поэтому цель настоящей работы – дать количественную мультифрактальную модель, позволяющую прогнозирование коэффициента диффузии как функции размера молекул газа-пенетранта.

Использованы литературные значения коэффициента диффузии D для трех полимеров: аморфно-кристаллического ПЭ со степенью кристалличности $K = 0.57$, а также каучуков ПДМС и полизопрена и 23 газов [4, 5]. Величина d_m для этих газов принята по данным работ [4, 5] и находится в интервале 1.82–5.66 Å.

Ранее было показано [6], что в аморфно-кристаллических полимерах в процессе диффузии участвует не вся аморфная фаза, а только та ее часть, которая содержит микрополости флюктуационного свободного объема с диаметром d_h , отвечающим условию $d_h \geq d_m$, т.е., те микрополости, которые допускают диффузию молекул газа-пенетранта диаметром d_m . Доля такой доступной для диффузии аморфной фазы α_{am}^{ac} рассчитывается так [6]:

$$\alpha_{am}^{ac} = \alpha_{am}^{d_m}, \quad (1)$$

E-mail: i_dolbin@mail.ru (Козлов Георгий Владимирович).

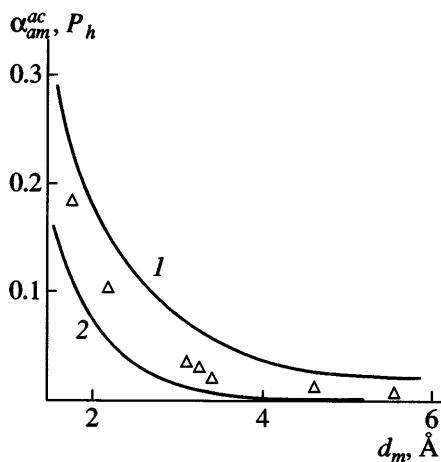


Рис. 1. Зависимости от диаметра молекулы газапенетранта d_m доступной для диффузии доли аморфной фазы в ПЭ $\alpha_{\text{am}}^{\text{ac}}$, выраженной через параметры $(1 - K)^{d_m}$ (1), $(1 - K - \phi_{\text{cl}})^{d_m}$ (2) и через вероятность P_h обнаружения в ПЭ микрополостей свободного объема диаметром $d_h \geq d_m$ (точки).

(α_{am} – объемное содержание аморфной фазы в аморфно-кристаллическом полимере).

По своему физическому смыслу параметр $\alpha_{\text{am}}^{\text{ac}}$ соответствует вероятности P_h обнаружения в полимере микрополости свободного объема диаметром $d_h \geq d_m$. В рамках мультифрактального анализа величина $P_h(d_m)$ в первом приближении может быть определена следующим образом [7]:

$$P_h(d_m) = (d_{m/c})^{-d_f}, \quad (2)$$

где c – константа, равная 1 Å, d_f – фрактальная размерность структуры полимера, равная 2.75 для аморфно-кристаллического ПЭ [8].

Кроме того, при расчете $\alpha_{\text{am}}^{\text{ac}}$ по уравнению (1) следует обратить внимание на такое обстоятельство. В настоящее время предполагают [9], что в аморфно-кристаллическом полимере кристаллические области непроницаемы для газов и тогда

$$\alpha_{\text{am}} = 1 - K \quad (3)$$

Однако в рамках кластерной модели было продемонстрировано [10], что области локально-

го порядка (кластеры) также непроницаемы для газов, и в этом случае

$$\alpha_{\text{am}} = 1 - K - \phi_{\text{cl}} \quad (4)$$

Здесь ϕ_{cl} – относительная доля кластеров, которую можно оценить согласно перколяционному соотношению [11]

$$\phi_{\text{cl}} = 0.03(1 - K)(T_m - T)^{0.55}, \quad (5)$$

где T_m – для ПЭ принята равной 403 К [12], а температура испытаний $T = 293$ К.

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей $\alpha_{\text{am}}^{\text{ac}}$, полученных по уравнениям (3) и (4), и P_h от d_m . Как и следовало ожидать, в силу определения $\alpha_{\text{am}}^{\text{ac}}$ и P_h степенной зависимостью наблюдается быстрый спад этих параметров по мере роста d_m . Значение P_h по абсолютной величине является промежуточной между значениями $\alpha_{\text{am}}^{\text{ac}}$, найденными указанными выше способами, что позволяет использовать эту вероятность для характеристики доли аморфной фазы, доступной для диффузии газов. Тогда уменьшение коэффициента диффузии D твердофазного ПЭ по сравнению с его расплавом будет определяться вероятностью $P_h(d_m)$, что аналитически можно записать так [6]:

$$D = D_{\text{am}} P_h, \quad (6)$$

где D_{am} – коэффициент диффузии полностью аморфного ПЭ, т.е. его расплава.

В рамках фрактальной модели процессов газопереноса величину коэффициента диффузии D можно определить по уравнению [13]

$$D = D'_0 f_g (d_h/d_m)^{2(d_f - d_s)/d_s} \quad (7)$$

Здесь D'_0 – универсальная константа, принимаемая для разных пар газ–полимер и состояний полимера равной 3.8×10^{-7} см²/с, f_g – относительный флюктуационный свободный объем, d_s – спектральная размерность структуры полимера.

Чтобы получить коэффициент диффузии D_{am} для расплава ПЭ, необходимо использовать в уравнении (7) параметры f_g , d_h , d_f и d_s , соответствующие этому состоянию. Согласно Boyer [14], в

Расчетные и экспериментальные коэффициенты диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) газов в полимерах

Газ	$d_m, \text{\AA}$	$D_{am} \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	P_h	$D_{th} \times 10^7$	$D_{exp} \times 10^7$	$D_{exp} \times 10^7$	$D_{th} \times 10^7$	$D_{exp} \times 10^7$
				ПЭ		ПДМС	полиизопрен	
He	1.82	671	0.193	129	70	370	123	216
Ne	2.25	293	0.108	32	23	250*	65	77.4*
Ar	3.0	196	0.049	4.7	3.7	108	27	13.6
Kr	3.20	74	0.041	3.0	1.8	67	23	7.2*
Xe	3.55	50	0.031	1.5	0.7	45	20.4	2.7*
Rn	3.70	42	0.027	1.2	0.24*	26	14.6	1.2*
H ₂	2.22	309	0.112	35	35*	330	68	109*
O ₂	3.0	96	0.053	5.1	4.6	115	27	17.3
N ₂	3.15	73	0.043	3.1	3.2	94	22	11.7
CO ₂	3.23	72	0.040	2.9	3.7	85	18	13.5
CO	3.23	72	0.040	2.9	3.3	98*	22	12.5
CH ₄	3.30	66	0.038	2.5	1.90	77	20	8.9
Этан	4.06	29	0.022	0.65	0.68	—	11	4.0
Пропан	4.76	16	0.014	0.22	0.32	—	6.8	2.1
н-Бутан	5.66	13	0.012	0.16	0.20	—	2.6	1.6
Этилен	3.82	36	0.025	0.90	1.02*	—	6.7	4.3*
Пропилен	4.63	18	0.013	0.26	0.58	—	4.2	3.0
1-Октен	5.36	23	0.010	0.23	0.33*	—	2.9	1.5*
Ацетилен	3.70	98	0.027	2.66	1.40*	—	7.2	5.7*
Метилацетилен	4.62	46	0.029	1.33	0.97*	—	4.2	4.1*
Этилацетилен	5.26	38	0.025	0.94	0.68*	—	3.1	2.9*
Аллен	5.38	45	0.029	1.30	1.05	—	4.8	5.0
Бутадиен	5.45	36	0.025	0.90	0.80*	—	4.6	3.4*

* Рассчитаны по методике [4].

в этом случае $f_g = 0.113$. Величина d_h для расплава принята равной 12 Å [1]. Поскольку каучукообразное состояние близко к трехмерному евклидову объекту [3], величина d_f для него принята максимально возможной для реального твердого тела 2.95 [15]. И наконец, так как ПЭ является линейным полимером, для него $d_s = 1.0$ [16].

В таблице приведены значения d_m для 23 газов, величины P_h и D_{am} , рассчитанные по уравнениям (2) и (7) соответственно, а также значения D_{exp} , полученные в работах [4, 5] на основе корреляционного анализа многочисленных эксперимен-

тальных данных для ПЭ и полиизопрена и найденные по уравнению (6) D_{th} величины коэффициента диффузии для ПЭ. Как видно, получено достаточно хорошее соответствие величин D_{exp} и D_{th} , подтверждающее предложенную в настоящей работе вероятностную (мультифрактальную) модель диффузии газов в полимерных мембранах. В таблице также представлены экспериментальные значения коэффициента диффузии 12 газов для слабо сшитого ПДМС [4]. Интересно отметить хорошее соответствие величин D_{am} и D_{exp} , что предполагает, исходя из уравнения (6), $P_h(d_m) = 1.0$. Этот результат также согласуется с

предложенной выше моделью, поскольку для монофрактальной структуры каучукообразного ПДМС микропоры свободного объема обладают одинаковым размером (принятым здесь $d_h = 12 \text{ \AA}$), и значит, $P_h(d_m) = 1.0$.

Приведенные в таблице экспериментальные значения коэффициента диффузии для ПИ имеют такую же тенденцию изменения этого параметра при вариации d_m , как и для ПЭ и ПДМС, но абсолютные значения D_{exp} существенно (в несколько раз) ниже, чем для ПДМС, хотя оба указанных полимера находятся в каучукообразном состоянии. Объяснить данное различие также можно в рамках предложенной модели. С одной стороны, ПДМС – полимер, обладающий наиболее низкими значениями температуры стеклования, поэтому для него при комнатной температуре характеристика наибольшая сегментальная подвижность, являющаяся причиной высоких коэффициентов диффузии. Возможно, определенную роль играет концентрация сшивок. Поскольку ПДМС является слабо сшитым каучуком [4], для него, как и для линейного ПЭ, в уравнении (7) можно принять $d_s = 1.0$ [16]. Однако для более плотно сшитого каучука полиизопрена такая аппроксимация уже неверна. Для сшитых (или разветвленных) полимеров $d_s = 1.0–1.33$ [16]. Так как каучуки не сшивают слишком плотно, чтобы они не теряли эластичность, можно предположить, что полиизопрен имеет промежуточную между слабо сшитым ПДМС и плотно сшитыми стеклообразными эпоксидополимерами плотность сшивки и, как следствие, промежуточную величину d_s , которая в настоящей работе принята равной 1.20. Изменение d_s от 1.0 до 1.20 приводит к снижению показателя $2(d_f - d_s)/d_s$ в уравнении (7) от 3.90 до ~2.40. В свою очередь это способствует уменьшению D_{am} при прочих равных условиях. Приведенное в таблице сравнение величин D_{exp} и D_{th} для полиизопрена показало их хорошее соответствие, т.е. предложенная модель количественно описывает такое расхождение величин D для ПДМС и полиизопрена. Отметим, что для указанных каучуков параметры f_g , d_h и d_f одинаковы, поэтому единственным параметром, способным объяс-

нить уменьшение D для полиизопрена по сравнению с ПДМС, является спектральная размерность d_s или, точнее, ее увеличение в указанных выше пределах.

Таким образом, предложенная вероятностная (мультифрактальная) модель диффузии газов в полимерных мембранах имеет простой и ясный физический смысл и позволяет достаточно точное прогнозирование коэффициентов диффузии разных газов. Отметим, что для этого требуется минимальный набор структурных характеристик (K , d_f , d_s и d_h).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шанторович В.П., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 192.
2. Kozlov G.V. // New Perspectives in Chemistry and Biochemistry / Ed. By Zaikov G. New York: Nova Sci. Publ., 2002. P. 57.
3. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Липатов Ю.С. // Успехи в области физико-химии полимеров / Под ред. Заикова Г.Е. М.: Химия, 2004. С. 412.
4. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
5. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 564.
6. Козлов Г.В., Бажева Р.Ч., Тленкопачев М.А., Ольховая Г.Г. // Сб. статей VI Междунар. науч.-практ. конф. "Экология и жизнь". Пенза, 2003. С. 27.
7. McCauley J.L. // Int. J. Modern Phys. B. 1989. V. 3. № 6. P. 821.
8. Козлов Г.В., Афаунов В.В., Машуков Н.И., Липатов Ю.С. // Докл. НАН Украины. 2000. № 10. С. 140.
9. Роджерс К.Э. // Конструкционные свойства пластмасс / Под ред. Бэра Э. М.: Химия. 1967. С. 193.
10. Козлов Г.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1197.
11. Козлов Г.В., Новиков В.У. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.
12. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983.
13. Kozlov G.V., Zaikov G.E. // Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites / Ed. by Kozlov G.,

- Zaikov G., Novikov V. New York: Nova Sci. Publ., 2003. P. 107.
14. Boyer R.F. // J. Macromol. Sci., Phys. 1973. V. 7. № 3. P. 487.
15. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991.
16. Alexander S., Orbach R. // J. Phys. Lett. (Paris). 1982. V. 43. № 17. P. L625.

Multifractal Model of Gas Diffusion in Polymers

R. M. Khalikov and G. V. Kozlov

Bashkir State Pedagogical University,
ul. Oktyabr'skoi Revolyutsii 3a, Ufa, 450000 Bashkortostan, Russia

Abstract—A probabilistic (multifractal) model of gas diffusion in polymer membranes is proposed. This model has a simple and clear physical meaning and provides fairly accurate predictions of the diffusivities of various gases. For the latter purpose, a minimum set of structural characteristics is required.