



УДК 669.017

© 2007

Г. В. Козлов, А. И. Буря, Г. Е. Заиков

Влияние структуры на диффузию газов в полиэтилене

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. А. Ковтуном)

A new treatment of the well-known empirical equation for the diffusion of gases in semicrystalline polymers, describing the dependence of the diffusivity on a relative fraction of the amorphous phase, is offered. In essence, this treatment reflects the multifractality of a polymer structure which is expressed in the dependence of its properties on a measurement scale, i. e., in this case, on the gas-penetrant molecule diameter.

В настоящее время хорошо известно [1], что аморфно-кристаллические полимеры обладают более низкой проницаемостью, чем соответствующие аморфные полимеры. Это объясняется наличием непроницаемых для газа-пенетранта кристаллических областей. Предполагается также, что такие области не только уменьшают доступный для диффузии объем, но и снижают скорость переноса за счет увеличения среднего пути диффундирующих молекул газа в полимере. При определенных условиях дальнейшее уменьшение скорости диффузии может быть вызвано ограничением подвижности сегментов аморфной фазы полимера соседними областями, содержащими кристаллиты, которые действуют как эффективные поперечные связи.

В этом случае коэффициент диффузии D аморфно-кристаллического полимера можно выразить следующим эмпирическим уравнением [1]:

$$D = D_{\text{ам}} \alpha_{\text{ам}}^m, \quad (1)$$

где $D_{\text{ам}}$ — коэффициент диффузии полностью аморфного полимера; $\alpha_{\text{ам}}$ — объемная доля аморфной фазы. Эмпирический показатель m может принимать разные значения (примерно от 0 до 1 [1]) и его физический смысл или связь со структурой полимера остаются неясными. Поэтому в настоящей работе будет предпринята попытка выяснения физического смысла показателя m и исследована возможность его предсказания.

Использованы экспериментальные значения коэффициента диффузии семи газов (He, Ne, N₂, CO₂, CH₄, C₃H₄ и C₄H₁₀) в аморфно-кристаллическом полиэтилене (ПЭ) со степенью кристалличности $K = 0,57$ [2, 3]. Величины $D_{\text{ам}}$ определены по уравнению [4]:

$$D_{\text{ам}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (2)$$

где D_0 — константа для каждой пары газ-полимер; E_D — энергия активации диффузии; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Величины D_0 и E_D приняты, согласно данным работы [4], а диаметры молекул d_m указанных газов, согласно результатам работ [2, 3].

Ранее величины $D_{ам}$ определялись экстраполяцией зависимости $D(K)$ к $K = 0$. Мы полагаем, что такое определение $D_{ам}$ некорректно в силу хорошо известного скачка D [4, 5] при температуре плавления $T_{пл}$ ПЭ, т.е. при переходе ПЭ из твердофазного кристаллического состояния в аморфный расплав. Поэтому величины $D_{ам}$ были определены по уравнению (2), причем значения D_0 и E_D соответствовали 400 К. Кроме того, предложенный в настоящей работе выбор в качестве объекта исследования одного полимера (ПЭ) и семи газов позволяет установить, действительно ли показатель m связан со структурными характеристиками полимера или определяется другими факторами. Очевидно, что в первом случае должно выполняться условие $m = \text{const}$ для всех семи газов, а во втором — величина m будет переменной. Предварительные оценки, согласно уравнению (1), показали, что величина m варьируется в широких пределах: примерно от 2 для He до 7 для C₄H₁₀, и в первом приближении можно предположить $m = d_m$, где d_m дается в Å. Это обстоятельство позволяет записать уравнение (1) следующим образом:

$$D = D_{ам} \alpha_{ам}^{d_m}, \quad (3)$$

где $\alpha_{ам} = (1 - K) = 0,43 = \text{const}$, и использовать его для расчета теоретических значений коэффициента диффузии $D^{\text{теор}}$. Приведенное в табл. 1 сравнение $D^{\text{экс}}$ и $D^{\text{теор}}$ показало их хорошее соответствие, а значительный разброс величины E_D , увеличивающий вариацию расчета $D_{ам}$ в силу экспоненциальной формы уравнения (2), позволяет получить еще лучшее соответствие $D^{\text{экс}}$ и $D_{\text{мин}}^{\text{теор}}$ (табл. 1).

Это количественное соответствие можно улучшить следующим простым способом. Как известно [5, 6], непроницаемыми для диффузии газов в ПЭ являются не только кристаллические области, но и области локального порядка (кластеры). Относительную долю клас-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических параметров для диффузии семи газов через полиэтилен

Газ	$d_m, \text{Å}$	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E_D, \text{ккал/моль}$	$D_{ам} \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$D^{\text{экс}} \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$D^{\text{теор}} \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$ ур-ние (3)	$D^{\text{теор}} \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$ (3) и (5), ур-ния (3) и (5)	P_h	$D^{\text{теор}} \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$ ур-ние (8)	$D_{ам}^{\text{теор}} \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$D^{\text{теор}} \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$ (8) и (9), ур-ния (8) и (9)
He	1,82	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \pm 0,5$	192–642	70	75,7 (41,3)	58,5	0,192	67,6	813	156
Ne	2,25	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \pm 0,3$	183–377	23	39,3 (27,4)	19,6	0,108	28,4	348	37
N ₂	3,15	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \pm 0,3$	137–284	3,2	13,0 (9,0)	4,5	0,043	8,5	91	3,9
CO ₂	3,45	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \pm 0,3$	99–205	3,7	7,8 (5,4)	2,3	0,033	4,7	101	3,3
CH ₄	3,30	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \pm 0,3$	81–167	1,9	7,2 (5,0)	2,2	0,038	4,4	75	2,9
C ₃ H ₆	4,63	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \pm 0,39$	77–197	0,58	1,29 (0,81)	0,5	0,015	1,8	32	0,5
C ₄ H ₁₀	5,66	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,53 \pm 0,50$	51–169	0,20	0,78 (0,15)	0,15	0,009	0,8	20	0,2

Примечание. В скобках приведены минимальные значения $D_{\text{мин}}^{\text{теор}}$, соответствующие минимальной величине E_D .

теров $\varphi_{\text{кл}}$ можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

$$\varphi_{\text{кл}} = 0,03(1 - K)(T_{\text{кр}} - T)^{0,55}, \quad (4)$$

где T — температура испытаний (293 К), а $T_{\text{пл}} = 403$ К для ПЭ [8].

Тогда доля доступной для диффузии газов аморфной фазы определяется так:

$$\alpha_{\text{ам}} = 1 - K - \varphi_{\text{кл}}, \quad (5)$$

а доля доступной для диффузии газа с диаметром молекулы $d_{\text{м}}$ аморфной фазы дается как $(1 - K - \varphi_{\text{кл}})^{d_{\text{м}}}$. В табл. 1 приведены результаты расчета $D^{\text{теор}}$ указанным способом, что позволяет получить лучшее соответствие этого параметра и $D^{\text{экс}}$.

Полученные результаты позволяют выяснить физический смысл показателя m в уравнении (1), предполагаемого равным $d_{\text{м}}$. Доступная для диффузии молекул газа-пенетранта с диаметром $d_{\text{м}}$ доля аморфной фазы $\alpha_{\text{ам}}^{\text{дост}}$ определяется так:

$$\alpha_{\text{ам}}^{\text{дост}} = \alpha_{\text{ам}}^{d_{\text{м}}}. \quad (6)$$

Увеличение $d_{\text{м}}$ приводит к снижению $\alpha_{\text{ам}}^{\text{дост}}$ за счет уменьшения числа микрополостей свободного объема с диаметром $d_h \geq d_{\text{м}}$, через которые реализуется диффузия, и, как следствие, к уменьшению D . По своему физическому смыслу параметр $\alpha_{\text{ам}}^{\text{дост}}$ эквивалентен вероятности P_h обнаружения в полимере микрополости флуктуационного свободного объема с диаметром d_h при условии $d_h \geq d_{\text{м}}$ [9]. Вероятность $P_h(d_{\text{м}})$ может быть оценена следующим образом [9]:

$$P_h(d_{\text{м}}) = d_{\text{м}}^{-d_f}, \quad (7)$$

где d_f — фрактальная размерность структуры полимера, равная для ПЭ $\sim 2,75$ [10].

На рис. 1 приведено сравнение трех зависимостей: $(1 - K)^{d_{\text{м}}}(d_{\text{м}})$, $(1 - K - \varphi_{\text{кл}})^{d_{\text{м}}}(d_{\text{м}})$ и $P_h(d_{\text{м}})$. Как и следовало ожидать, для всех трех зависимостей наблюдается резкий спад аргумента по мере роста $d_{\text{м}}$, что обусловлено наличием распределения по размерам микрополостей свободного объема или мультифрактальностью структуры ПЭ [9]. В этом случае можно записать следующее уравнение для определения $D^{\text{теор}}$:

$$D^{\text{теор}} = D_{\text{ам}} P_h. \quad (8)$$

Приведенное в табл. 1 сравнение величин $D^{\text{экс}}$ и $D^{\text{теор}}$, рассчитанных по уравнению (8), показало хорошее соответствие этих параметров.

Фрактальная модель процессов газопереноса в полимерах позволяет сделать теоретический расчет $D_{\text{ам}}(D_{\text{ам}}^{\text{теор}})$, согласно следующему уравнению [11]:

$$D_{\text{ам}}^{\text{теор}} = D'_0 f_c \left(\frac{d_h}{d_{\text{м}}} \right)^{2(d_f/d_s)/d_s}, \quad (9)$$

где D'_0 — константа, равная $3,8 \cdot 10^{-7}$ см²/с [11]; f_c — относительный флуктуационный свободный объем, принимаемый равным 0,113 для расплава ПЭ [12]; d_h — диаметр микрополости свободного объема, равный для расплава ПЭ ~ 12 Å [13]; d_f — фрактальная

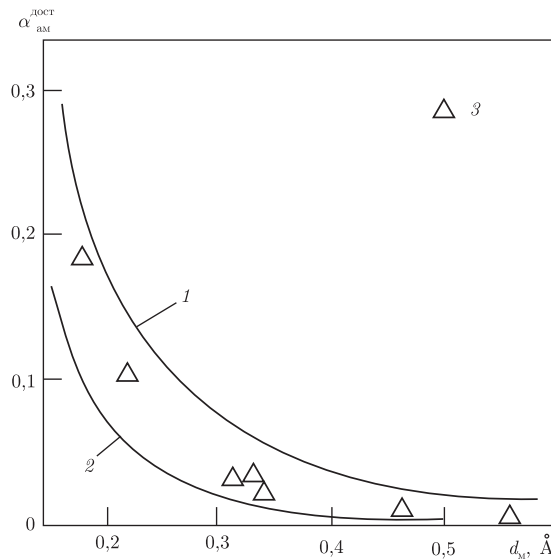


Рис. 1. Зависимости доступной для диффузии доли аморфной фазы $\alpha_{ам}^{дост}$, выраженной как параметры $(1 - K)^{d_m}$ (1), $(1 - K - \varphi_{кл})^{d_m}$ (2) и P_h (3) от диаметра молекулы газа-пенетранта d_m для ПЭ

размерность структуры, для расплава ПЭ $d_f = 2,95$ [14]; d_s — спектральная размерность, равная для линейного ПЭ 1,0 [15].

В табл. 1 приведены результаты расчета $D_{ам}^{теор}$ для указанных семи газов и сравнение их с $D_{ам}$, рассчитанным по уравнению (2), показывает хорошее соответствие. Кроме того, в таблице даны значения $D^{теор}$, рассчитанные по уравнениям (8) и (9), которые также обнаружили хорошее соответствие с экспериментальными величинами коэффициента диффузии $D^{эксп}$.

В заключение отметим еще одну интересную особенность. Если предположить, что в случае He, имеющего наименьшую величину $d_m = 1,82$ Å [2], для диффузии доступны все (или, по крайней мере, большая часть) микрополостей свободного флуктуационного объема, то из уравнения (9) при $D = D^{эксп}$, $f_c = 0,113$ ($\alpha_{ам} - \varphi_{кл}$) [10], $d_f = 2,75$ и $D'_0 = 3,8 \times 10^{-7}$ см²/с можно определить величину d_h , которая равна $\sim 11,7$ Å. Таким образом, из уравнения (9) следует, что уменьшение $D^{эксп}$ относительно $D_{ам}$ обусловлено кристаллизацией ПЭ (уменьшением f_c) и снижением d_f от 2,95 до 2,75 при практически постоянной величине d_h . Это предполагает отсутствие принципиальных различий в структуре расплава и доступной для диффузии части аморфной фазы, что подтверждает корректность расчета $D_{ам}$ по уравнению (2).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали, что показатель m в уравнении (1), строго говоря, не связан со структурой полиэтилена, а зависит от размера молекул газа-пенетранта, определяющего долю доступной для диффузии этого газа аморфной фазы. По существу, это является проявлением мультифрактальности структуры полимера, которая выражается в зависимости его свойств от масштаба измерения, т. е. в данном случае — от диаметра молекулы газа-пенетранта.

1. Роджерс К. Э. Проницаемость и химическая стойкость // Конструкционные свойства пластмасс / Ред. Э. Бэр. — Москва: Химия, 1967. — С. 193–273.
2. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. Корреляционный анализ параметров газопроницаемости полимеров // Высокомолек. соединения. А. — 1984. — 24, № 7. — С. 1498–1505.

3. *Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.* О соотношении параметров проницаемости постоянных газов и углеводородов в полимерах // Там же. – 1986. – **28**, № 3. – С. 564–572.
4. *Точин В. А., Шляхов Р. А., Сапожников Д. Н.* Диффузия газов в кристаллическом полиэтилене и его расплаве // Там же. – 1980. – **22**, № 4. – С. 752–758.
5. *Козлов Г. В., Заиков Г. Е.* Диффузия газов в аморфно-кристаллическом полиэтилене и его расплаве // Высокомолек. соединения. Б. – 2003. – **45**, № 7. – С. 1197–1201.
6. *Машуков Н. И., Гладышев Г. П., Козлов Г. В.* Структура и свойства полиэтилена высокой плотности, модифицированного высокодисперсной смесью Fe и FeO // Высокомолек. соединения. А. – 1991. – **33**, № 12. – С. 2538–2546.
7. *Козлов Г. В., Новиков В. У.* Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. – Москва: Классика, 1998. – 112 с.
8. *Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б.* Свойства и переработка термопластов. – Ленинград: Химия, 1983. – 288 с.
9. *Kozlov G. V.* The multifractal analysis of diffusion process in semi-crystalline polyethylene and its melt // New Perspectives in Chemistry and Biochemistry / Ed. G. Zaikov. – New York: Nova Sci. Publ., Inc., 2002. – P. 57–65.
10. *Kozlov G. V., Afaunov V. V., Mashukov N. I., Lipatov Yu. S.* Fractal analysis of gas-permeability // Fractal and Local Order in Polymeric Materials / Ed. G. Kozlov, G. Zaikov. – New York: Nova Sci. Publ., Inc., 2001. – P. 143–149.
11. *Kozlov G. V., Zaikov G. E.* The dependence of diffusive characteristics from the size of penetrant molecules and structure for polyethylenes // Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites / Ed. G. Kozlov, G. Zaikov, V. Novikov. – New York: Nova Sci. Publ., Inc., 2003. – P. 107–112.
12. *Козлов Г. В., Сандитов Д. С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
13. *Волков В. В., Гольданский А. В., Дургарьян С. Г. и др.* Изучение методом аннигиляции позитронов микроструктуры полимеров и ее связь с их диффузионными свойствами // Высокомолек. соединения. А. – 1987. – **29**, № 1. – С. 192–197.
14. *Баланкин А. С.* Синергетика деформируемого тела. – Москва: МО СССР, 1991. – 404 с.
15. *Alexander S., Orbach R.* Density of states on fractals: “fractons” // J. Phys. Lettr. (Paris). – 1982. – **43**, No 17. – P. L625–L631.

*УНИИД Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова, Нальчик
Государственный аграрный университет,
Днепропетровск
Институт биохимической физики
им. Н. М. Эммануэля РАН, Москва*

Поступило в редакцию 06.07.2006