

Анализ процессов газопереноса в облученном полиэтилене: фрактальная модель

Халиков Р.М., Козлов Г.В.

Башкирский государственный педагогический университет

Ранее было исследовано влияние γ -излучения на структуру и процессы газопереноса в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП). Показано, что облучение изменяет не только морфологию, но и топологию и химическую структуру полиэтилена. Это, в свою очередь, влияет на процессы газопереноса: уменьшается коэффициент диффузии D и повышается коэффициент растворимости σ . Предполагается, что в результате облучения в ПЭНП возникают поперечные сшивки, несколько изменяется степень кристалличности и появляются полярные кислородосодержащие группы. При облучении полиэтилена происходит пространственно-неравномерное образование поперечных связей, приводящее к возникновению участков полимера с высокой плотностью сшивки. Это приводит к снижению D вследствие уменьшения числа путей в полимере, через которые осуществляется диффузия, и возрастания средней длины пути диффундирующих молекул. Поскольку такая трактовка дана на чисто качественном уровне, то цель настоящей работы – получить количественное описание влияния сшивания полиэтилена на транспорт газа в нем в рамках фрактальной модели процессов газопереноса.

Основными уравнениями фрактальной модели процессов газопереноса в полимерах для определения их базовых параметров являются:

$$\sigma = \sigma_0' (S_M)^{D_f/2} (\epsilon/k), \quad (1)$$

и

$$D = D_0' f_c (d_h / d_M)^{2(D_n - d_s)/d_s}, \quad (2)$$

где σ_0' и D_0' – универсальные константы, равные 4×10^{-4} см³ газа/см³ полимера·см рт. ст. и $3,8 \times 10^{-7}$ см²/с, соответственно, S_M и d_M – площадь поперечного сечения и диаметр молекулы газа-диффузанта, соответственно, D_f – размерность областей локализации избыточной энергии, (ϵ/k) – силовая постоянная потенциала Леннарда-Джонса для взаимодействий газ-газ, f_c – относительный свободный объем, d_h – диаметр микрополости свободного объема, D_n – размерность, контролирующая процессы газопереноса, d_s – спектральная размерность структуры.

Из уравнения (1) следует, что зависимость $\sigma(d_M^2)$ в двойных логарифмических координатах должна быть линейной с наклоном, примерно равным $D_f/2$ (с поправкой на $\ln(\epsilon/k)$). Такая зависимость для 4 газов (He, N₂, CH₄ и C₃H₈) в случае как необлученного, так и облученного ПЭНП, как и ожидалось, дала прямую линию с наклоном $\sim 2,7$, т.е., $D_f = 5,4$.

Далее, из уравнения (2) следует, что зависимость $D(1/d_M)$ в двойных логарифмических координатах также должна дать прямую линию с наклоном, равным $2(D_n - d_s)/d_s$. Это условие для указанных газов и двух типов ПЭНП выполняется и величина $2(D_n - d_s)/d_s = 6,2$. Как известно, в качестве D_n могут выступать либо фрактальная (хаусдорфова) размерность структуры d_f , либо D_f . Поскольку $d_f < 3$, то из вышеприведенных данных следует, что $D_n = D_f \approx 5,4$ для обоих типов ПЭНП – и необлученного, и облученного. Также отметим, что соответствие показателей в уравнениях (1) и (2) возможно только при $d_s = 1,33$. Как известно, диффузия газов в полимерах реализуется на молекулярном уровне и в качестве d_s принимается спектральная размерность макромолекулы, которая равна 1,0 для линейной цепи и 1,33 – для сильно разветвленных (сшитых) макромолекул. В данном контексте это означает, что для разветвленного ПЭНП (как исходного, так и сшитого) диффузия газов соответствует случаю сильно разветвленных макромолекул. Это предполагает, что сшивка ПЭНП не приводит к изменению размерностей D_f и d_s .

Ранее было показано, что величина σ изменяется пропорционально изменению содержания аморфной фазы в полиэтиленах. Сравнение экспериментальных величин σ для необлученного и облученного ПЭНП (табл. 1) показало, что приращение σ для облученного полимера одинаково для всех газов и составляет $\sim 40\%$. Поскольку в уравнении (1) все параметры для обоих типов ПЭНП одинаковы, то рассчитанная теоретически величина σ для необлученного полиэтилена умножалась на 1,40, чтобы получить теоретическое значение растворимости для облученного ПЭНП (табл. 1).

Рассмотрим причины снижения экспериментальных величин D для облученного ПЭНП по сравнению с исходным (табл. 1). Снижение степени кристалличности K для облученного полимера означает рост содержания аморфной фазы и увеличение f_c , который оценивается из уравнения:

$$f_c = 0,012K \left(\frac{1+v}{1-2v} \right), \quad (3)$$

где для исходного ПЭНП $K=0,48$, для облученного – 0,35 и v – коэффициент Пуассона, который можно определить с помощью уравнения:

$$D_f = \frac{2(1-v)}{(1-2v)}. \quad (4)$$

Из уравнения (3) и (4) получим $f_c=0,035$ для исходного ПЭНП и $f_c=0,048$ – для облученного. Согласно кинетической концепции свободного объема увеличение f_c приводит к снижению d_h и оценки дали следующие значения: $d_h=5,08 \text{ \AA}$ для исходного ПЭНП и $d_h=4,35 \text{ \AA}$ – для облученного.

Результаты расчета D согласно уравнению (1) с указанными выше параметрами показали хорошее соответствие с экспериментом (табл. 1, среднее расхождение составляет $\sim 15 \%$). Оценка коэффициента газопроницаемости $P(P=\sigma D)$ также согласуется с экспериментальными данными (табл. 1). Таким образом, снижение коэффициента диффузии для облученного ПЭНП обусловлено изменением параметров его свободного объема по сравнению с исходным полимером.

Таблица 1.

Сравнение экспериментальных и теоретических параметров процесса газопереноса для необлученного и облученного ПЭНП.

Газ	Пленки из полиэтилена	$D \times 10^7$, см ² /с	$\sigma \times 10^3$, см ³ /см ³ ·см рт. ст.	$P \times 10^8$, см ³ ·см/см ² · с·см рт. ст.	$D \times 10^7$, см ² /с	$\sigma \times 10^3$, см ³ /см ³ ·см рт. ст.	$P \times 10^8$, см ³ ·см/см ² · с·см рт. ст.
		Эксперимент			Расчет		
He	Необлученная	77	0,056	4,3	81	0,053	4,3
He	Облученная	54	0,081	4,4	40	0,069	2,8
N ₂	Необлученная	2,9	0,26	0,78	2,4	0,74	1,8
N ₂	Облученная	1,9	0,35	0,70	1,14	0,96	1,1
CH ₄	Необлученная	1,8	1,50	2,80	2,0	1,83	3,7
CH ₄	Облученная	0,95	2,10	1,90	0,98	2,39	2,4
C ₃ H ₈	Необлученная	0,26	25	6,90	0,30	19,6	5,9
C ₃ H ₈	Облученная	0,12	34	3,90	0,14	25,5	3,6