

Профессор
Бекман Игорь Николаевич

МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

Лекция 6. МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ

Поскольку органические полимеры образованы длинными цепными молекулами, процесс диффузии в них существенно отличается от диффузии как в низкомолекулярных твёрдых телах (вакансионная и междуузельная) диффузия, так и в низкомолекулярных жидкостях (вакансионная диффузия). Величины газопроницаемости полимеров варьируются в широком диапазоне и зависят от свойств разделяемых газов, свойств полимера и характеристики взаимодействия газ-полимер.

В данной лекции мы остановимся на некоторых популярных механизмах диффузии газов в твёрдых пластиках. Основное внимание уделим диффузии в стеклообразных полимерах, поскольку именно полимерные стёкла используются для изготовления газоселективных мембран.

1. ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ

Органические полимеры составлены из длинных, гибких, в той или иной степени разветвленных макромолекулярных цепей. Это обстоятельство отражается на особенностях структуры полимерных твердых тел и их диффузионных характеристиках.

Структурирование полимера начинается уже в жидкоподобном состоянии, например, в расплаве, в котором существуют продолговатые образования – пачки, состоящие из упорядоченно расположенных макромолекул. Внутри пачки цепи макромолекул не пересекаются и расположены почти параллельно друг другу. Тенденция к образованию пачек цепей приводит к высокой упорядоченности даже в аморфных полимерах. При кристаллизации пачки, за счет изгиба на 180° , накладываются сами на себя, образуя ленты. Ленты объединяются в плоские образования - пластины (ламели), в которых оси макромолекул перпендикулярны плоскости слоя. Толщина ламели имеет порядок 10-20 нм, длина и ширина может достигать микронных размеров. Далее пластины накладываются друг на друга с образованием микрокристаллов. Кристаллы полимеров представляют собой весьма дефектные образования. Эти образования могут агрегировать в более крупные структуры - фибриллы. Вторичная структура зависит от условий кристаллизации. Если кристаллизация задерживается на стадии образования пластин, пачек или фибрилл, то образуются сферолиты.

Высокомолекулярные соединения существуют в различных состояниях: аморфном, высокоэластичном, кристаллическом, стеклообразном (как аморфном, так и кристаллическом). В каждом состоянии превалирует свой механизм переноса. Поэтому при снятии диффузионных характеристик образца полимера в широком интервале температур следует учитывать возможность многократной смены механизмов диффузии.

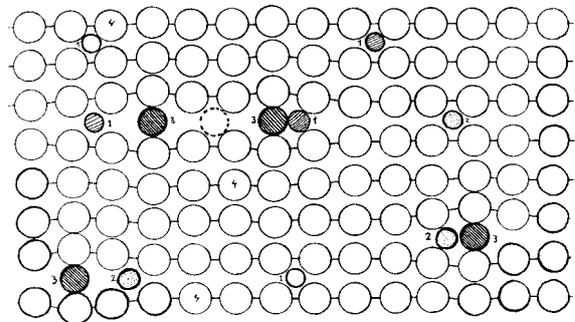


Рис. 1. Прохождение атомов газа различных размеров через пачку полимерных цепей.

Специфика полимеров проявляется, прежде всего, в существовании двух типов диффузионных путей: вдоль макромолекул и поперек. Вклад каждого процесса в суммарный коэффициент диффузии определяется размерами молекул газа.

Если в низкомолекулярных веществах для образования вакансии и междуузельного атома достаточно смещения одного атома кристаллической решетки, то в полимерах в результате термической флуктуации расходятся смежные участки полимерных цепей (**Рис. 1**). При этом возникают протяжённые вакансии (длиной в несколько CH_2 - групп), происходит деформация окружающего пространства полимера, причем никаких междуузельных ионов не образуется. При создании теории диффузии газов в полимерах всегда необходимо учитывать эти кооперативные эффекты.

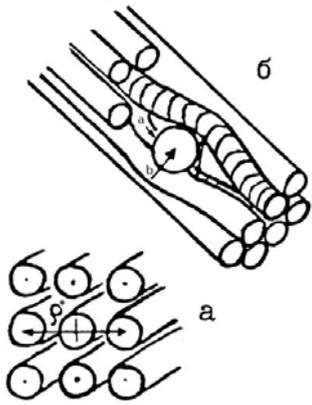


Рис. 2. Схема строения (а) и диффузии (б) низкомолекулярного газа в полимерах (ρ^* -расстояние между осями макромолекул, а, в -направление движения молекулы газа)

Существуют два подхода к описанию диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах: активационный, трактующий полимер как сильно дефектное твердое тело, и флуктуационный, рассматривающий полимерное тело как структурированную жидкость. В рамках первого подхода зависимость коэффициента диффузии от температуры достаточно точно описывается уравнением Аррениуса. Экспериментальная зависимость D от T является следствием активационного механизма, при котором для перемещения частицы от одной точки к другой необходимо преодолеть энергетический барьер (модель Баррера). При флуктуационном механизме, перемещение атома газа происходит, если вблизи него в результате флуктуации образуется полость достаточных размеров («дырка» или свободный объем).

В рамках модифицированной с учетом полимерной специфики теории свободного объема полагают, что при низких температурах распределение дырок описывается законом Больцмана и средний размер дырки $V_{cp} \approx T$, а при высоких температурах реализуется распределение Бозе-Эйнштейна и $V_{cp} \approx T^{3/2}$. Применение теории свободного объема к описанию диффузии основывается на двух предположениях: 1) Появление дырки достаточных размеров вблизи диффундирующего атома газа происходит чисто статистически, поскольку присутствующий в полимерной среде свободный объем непрерывно перераспределяется между различными областями пространства. 2) Перескок атома газа в дырку происходит не путем преодоления некоторого потенциального барьера, характеризуемого энергией активации, а в результате безбарьерного перехода из равновесного положения в образовавшуюся или подошедшую дырку. При флуктуационном механизме диффузии $D = aT^2$. Поскольку реальные полимерные тела не являются ни идеальными кристаллами, ни жидкостями, то наблюдается некоторая промежуточная зависимость $D(T)$.

В настоящее время полагают, что некристаллические области полимера имеют кристаллический ближний порядок за счет параллельного расположения макромолекул в пачках на расстоянии нескольких нанометров. Атом газа способен перемещаться двумя путями (**Рис. 2**): вдоль оси трубки, образованной параллельными цепями макромолекул и перпендикулярно оси при расхождении цепей на расстояние, достаточное для прохождения атома газа. Первый процесс более предпочтителен и практически не требует энергии активации, поэтому он происходит значительно быстрее второго. Для второго процесса энергия активации диффузии определяется работой, необходимой для разделения цепей на расстояние, достаточное для прохождения атома зонда. Миграция вдоль оси останавливается, когда атом газа наталкивается на кристаллит или клубки в конце пачки. Следовательно, атом газа может перейти в смежную трубку только поперек цепей. Поскольку оба процесса являются последовательными, то E_D -суммарного процесса определяется самым медленным, т.е. диффузией поперек цепей. Диффузия вдоль цепей происходит на три порядка быстрее наблюдаемой экспериментально макроскопической скорости диффузии. Следовательно, атом газа несколько раз совершит движение вперед и назад по трубке прежде, чем перейдет в смежное свободное пространство. Более того, длина трубки определяет величину диффузионного прыжка, а частота перескоков перпендикулярно цепям определяется частотой раздвижения цепей на расстояние, достаточное для осуществления процесса перехода. Поскольку атом газа может войти и выйти из трубки в любом месте, диффузионный прыжок будет равен половине длины трубки. Движение вдоль цепей определяет величину предэкспоненциального множителя, D_0 .

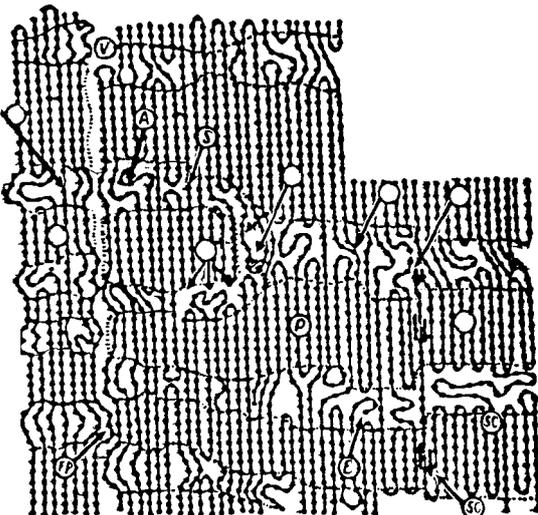


Рис. 3. Модельное представление о дефектах кристаллического полимера (дефекты обозначены стрелками)

Рассмотренные выше модели учитывают макромолекулярную специфику полимеров, но не учитывают сложный характер морфологических образований в конкретных полимерных телах. В реальности полимеры типа полиэтилена представляют собой сильно дефектные кристаллические тела (**Рис. 3**). Предпринимались неоднократные попытки создания упрощенных подходов к описанию диффузионных процессов в подобных структурах. Например, широкое распространение получила двухфазная модель строения кристаллических

полимеров, которая представляет полимер как систему перемежающихся областей порядка (кристаллических) и беспорядка («аморфных», точнее - рентгеноаморфных), пронизанных насквозь длинными молекулами, проходящими через многие такие области.

В рамках двухфазной модели строения кристаллических полимеров следует ожидать, что константы растворимости газа в различных образцах полимера будет линейно увеличиваться при возрастании содержания аморфной фазы:

$$S_{\gamma} = \phi_a S_{\gamma,a} = (1 - \phi_k) S_{\gamma,a} \quad (1)$$

где ϕ_a - содержание аморфной фазы, $S_{\gamma,a}$ - растворимость газа в аморфном полимере, ϕ_k - содержание кристаллической фазы (точнее - упорядоченной фазы, регистрируемой рентгенофазовым анализом).

Для малых значений ϕ_k экспериментальные данные достаточно хорошо описываются Ур.1. Для объяснения влияния кристаллитов были сделаны предположения, применимые для стационарного режима газопроницаемости. Введено понятие фактора геометрического препятствия η_g , отражающего удлинение пути диффузии при наличии непроницаемых областей и фактора цепной неподвижности, β_c , отражающего «сшивающее» действие кристаллитов (кристаллиты уменьшают подвижность цепных сегментов). Выражение для эффективного коэффициента диффузии имеет вид:

$$D = \frac{D_a}{\eta_g \beta_c} = D_a \Psi \quad (2)$$

где D_a - коэффициент диффузии газа в полностью аморфном полимере. В случае гелия $\beta_c \approx 1$ и $D = D_a / \eta_g$. Если кристаллический образец рассматривать как разбавленную дисперсию кристаллитов сферической формы, то

$$\Psi = \frac{2}{2 + \phi_k} \quad (3)$$

а, если в виде дисперсии эллипсоидов, то

$$\eta_g = 1 + \frac{1 - \phi_a}{\xi} \quad (4)$$

где ξ - константа для данной формы включения, уменьшающаяся с ростом несферичности.

Поскольку для гелия $\beta_c = 1$, то, измерив для этого газа Ψ и D_a , можно найти η_g и ξ , откуда определить соотношение минимальной и максимальной осей кристаллитов:

$$\frac{L_{\min}}{L_{\max}} = 0,785 - \sqrt{0,616 - \frac{\xi}{3 + \xi}} \quad (5)$$

Исходя из этих представлений и опытных данных следует, что кристаллиты в полимерах типа полиэтилена весьма анизотропны: среднее отношение осей составляет величину 1:10.

Несмотря на успехи применения двухфазной модели для описания диффузии, она не объяснила целый ряд эффектов, наблюдаемых при изучении транспортных процессов в кристаллических полимерах. Морфологические исследования убедительно доказали отсутствие дискретной аморфной фазы в полиэтилене, закристаллизованном из расплава (хотя содержание рентгеноаморфной фазы может достигать 30-40%). Одной из новых перспективных моделей строения данного класса полимеров является модель "суперскладчатого" строения кристаллического полимера, которая предсказывает наличие нерегулярных складок на поверхности кристаллита и образование промежуточного слоя на границе раздела «аморфный»-кристаллический полимер. Согласно подобным представлениям полимер типа полиэтилена (ПЭ) представляет собой поликристалл, состоящий из хорошо образованных кристаллитов (их количество определяется из рентгеновских данных), расположенных в массе хуже упорядоченного (но все же кристаллического!) материала, содержание которого определяется объемной долей «рентгеноаморфного» материала. На границах кристаллитов имеются узкие зоны сильно разупорядоченного истинно аморфного материала (его содержание 5% у линейного ПЭ).

При малых степенях кристалличности неупорядоченные граничные области раздела, имеющие пониженную по сравнению с рентгеноаморфной плотность, могут действовать как внутренние стоки диффузанта, приводя в конечном итоге к уменьшению эффективного коэффициента диффузии. При больших степенях кристалличности аморфные оболочки соприкасаются друг с другом, образуя сплошной кластер, что может привести к увеличению эффективного коэффициента диффузии.

Следствием феноменологической модели диффузии в дефектных средах является компенсационный эффект» т.е. зависимость предэкспоненциального множителя диффузии от энергии активации диффузии. Такие зависимости действительно наблюдались при исследовании процессов диффузии газов в кристаллических полимерах. Это обстоятельство лишний раз подтверждает необходимость рассмотрения полимеров как сильно дефектных твердых тел,

2. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТРАНСПОРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Температурную зависимость транспортного параметра в небольшом интервале температур можно представить соотношениями типа уравнения Аррениуса:

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT) \quad (6)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (7)$$

$$S = S_0 \exp(\Delta H/RT) \quad (8)$$

где E_P и E_D - кажущиеся (эффективные) энергии активации для суммарного процесса проницаемости и диффузии, а ΔH - соответствующая теплота растворения. Из определения $P = S \cdot D$ следует, что:

$$E_P = E_D + \Delta H \quad (9)$$

$$P_0 = S_0 \cdot D_0 \quad (10)$$

2.1 Растворение газов в полимерах

Процесс сорбции газа полимером может протекать в две стадии: конденсация пара на полимере и растворение сконденсированного пара. Таким образом, ΔH_S равна сумме мольной теплоты конденсации и парциальной мольной теплоты смешения:

$$\Delta H_S = \Delta H_{\text{конд}} + \Delta H_1 \quad (11)$$

Значение ΔH_1 можно оценить из плотностей энергии когезии сорбата и полимера с помощью уравнения Гильдебранда. Для таких газов, как H_2 , He , D_2 , N_2 , Ar , CO_2 и др. при комнатной температуре значение $\Delta H_{\text{конд}}$ весьма мало и поэтому ΔH_S в основном определяется членом ΔH_1 . Теплота растворения инертных газов мала и положительна, константа растворимости S монотонно возрастает с ростом температуры. Для конденсированных газов и паров величина ΔH отрицательна и растворимость понижается с ростом температуры.

Замечание. Согласно теории Дж. Гильдебранда, взаимная растворимость неэлектролитов возрастает с уменьшением разности их параметров растворимости $\delta_1 - \delta_2 = (E_{\text{исп}}/V)^{1/2}$, где $E_{\text{исп}}$ - теплота испарения, V - полярный объем. Параметр растворимости - понятие, определяющее когезионные свойства веществ в конденсированных состояниях; важная технологическая характеристика полимеров и растворителей. Плотность энергии когезии E_c (или ПЭК) отождествляют с внутренней энергией испарения (или сублимации) $U_{\text{исп}}$, отнесенной к молярному объему вещества V_m : $E_c = U_{\text{исп}}/V_m$. По значениям E_c рассчитывают параметр растворимости Гильдебранда. К сожалению, такой подход в полимерных системах невозможен - полимер не испаряется в виде макромолекул. На практике обычно параметр растворимости полимера принимают равным параметру растворимости низкомолекулярной жидкости, которая является для полимера лучшим растворителем из всех имеющихся. Когезионные характеристики используют для корреляции с механической прочностью, температурами плавления и стеклования, характеристиками растворимости, набухания, смачиваемости, совместимости и др. свойств полимерных материалов. Есть связь когезионных характеристик полимеров с их химической природой и строением. Так, в ряду: полиолефины, полиамиды, полиакрилаты, полиарилаты, полигетероарилены E_c увеличивается от 9-25 до 40-100, 16-130, 100-160 и 90-200 кДж/моль соотв., E_c^s изменяется от 15-500 до 200-700, 90-2100, 250-10000 и 550-15000 кДж/моль.

Система, состоящая из полимера и газа, близка к идеальной и разбавленной, поэтому к ней могут быть применены достаточно простые и классические способы описания с точки зрения термодинамики. Основным параметром, определяющим смешиваемость двух или более компонентов, является свободная энергия смешения (ΔG_m).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m^{**}, \quad (12)$$

где ΔH_m - энтальпия смешения и ΔS_m^{**} - энтропия смешения. Два компонента (полимер/растворитель или полимер/полимер) будут самопроизвольно смешиваться, если свободная энергия смешения отрицательна ($\Delta G_m < 0$). Для полимерных систем (полимер/растворитель) энтропия смешения ΔS_m^{**} мала (как описано ниже). Это значит, что растворимость определяется знаком и величиной ΔH_m . Для низкомолекулярных полярных растворителей Гильдебранд вывел следующее выражение для ΔH_m :

$$\Delta H_m = V_m \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{0.5} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right) \right] \phi_1 \phi_2,$$

где ϕ - объемная доля, V_m , V_1 , V_2 - молярные объемы растворителя и компонентов и ΔE - энергия испарения. Величина $\Delta E/V$ называется плотностью энергии когезии (ПЭК - в англоязычной литературе ее обозначают CED), а квадратный корень из ПЭК это параметр растворимости δ .

$$\delta = [\text{ПЭК}]^{1/2}. \quad (13)$$

Энергия когезии на единицу объема - это энергия, необходимая для удаления некоторой молекулы от окружающих ее других молекул, как и в случае испарения. Межмолекулярные силы определяются суммой дисперсионных, полярных взаимодействий и водородных связей.

Комбинация уравнений (12) и (13) дает:

$$\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2. \quad (14)$$

Как можно видеть из уравнения (14), когда $\delta_1 = \delta_2$, величина ΔH_m стремится к нулю и полимер и растворители смешиваемы (поскольку величина ΔS_m^{**} всегда положительна). Когда сродство между полимером и растворителем уменьшается, разница между δ_1 и δ_2 становится больше.

Всё же поведение растворимости полимеров может быть лучше описано изменением свободной энергии смешения, чем с помощью параметра растворимости. Однако закономерности растворимости для растворов полимеров существенно отличаются от таковых для растворов низкомолекулярных соединений, поскольку энтропия смешения длинноцепочечных полимеров очень низка. Флори и Хаггинс использовали решеточную модель для описания энтропии смешения растворов полимеров. Но и этот подход для описания растворения простых газов в полимерах оказался мало пригоден.

Величина растворимости простого газа в полимерах экспоненциально увеличиваются с ростом их критической температуры $T_{кр}$, температуры кипения $T_{кип}$

или силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса для взаимодействий газ-газ по аналогии с растворимостью газов в жидкостях. Корреляции такого вида можно получить теоретически, приравнявая химический потенциал газа в газовой фазе и в конденсированной (твердой, полимерной или жидкой) фазе.

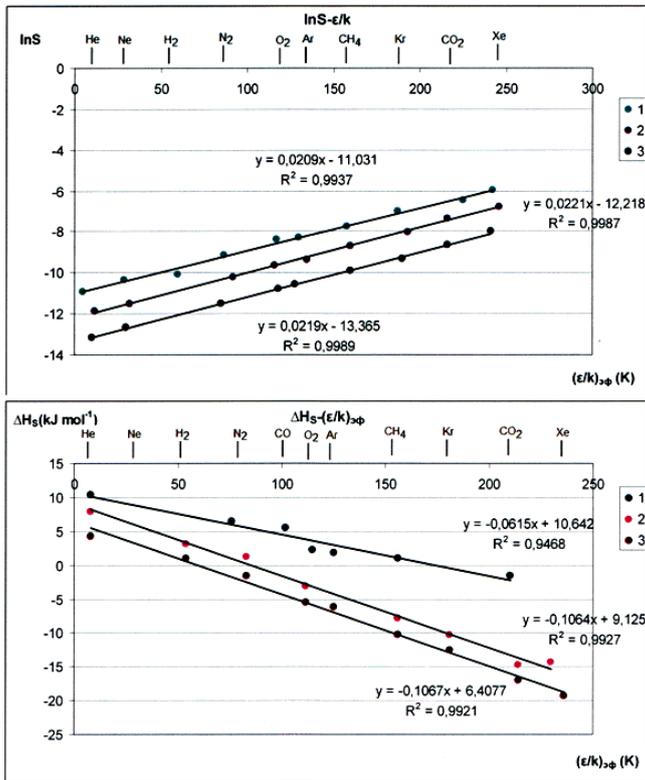


Рис. 4. Зависимость параметров растворимости газов в полимерах от силовой постоянной потенциала $\{6-12\}(\epsilon/k)_{\text{эф}}$. Вверху: коэффициенты растворимости газа (в виде $\lg S$) при 298K 1 – ПВТМС, 2 – НК, 3 – ПЭ, 5 – ПВА [$S(\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{Па}^{-1})$]. Внизу: мольные теплоты растворения газов: 1 – ПЭ, 2 – НК, 3 – ПВТМС, 4 – арилатсилоксановый блок-сополимер. [$\Delta H_S(\text{кДж/моль})$].

Для потенциала Леннард-Джонса

$$T_{\text{кип}} = C (\epsilon/k), \quad (15)$$

где C - некоторая константа, k - константа Больцмана.

Химический потенциал растворенного газа в полимерной фазе $\mu_{\text{гр}}$ может быть получен из уравнения Флори-Хаггинса и записан в виде:

$$\mu_{\text{гр}} = 2,48 \left(\ln S v_p - 9,08 - \frac{V_g}{V_p} + \chi \right), \quad (16)$$

где V_p - объемная доля полимера, χ - параметр взаимодействия Флори-Хаггинса; V_g и V_p - мольные объемы растворенного газа и полимера. Для разбавленных растворов газов в полимерах приравнивание уравнений

$$\ln S = A (\epsilon/k) + B, \quad (17)$$

где A и B - константы, зависящие от природы молекул и полимера, S - константа растворимости. Коэффициент A близок по значению к 0.026.

Зависимость коэффициента растворимости от температуры может быть выражена с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln S = S_0 - \Delta H_s / RT, \quad (18)$$

где ΔH_s - мольная теплота растворения, S - коэффициент растворимости.

2.2 Диффузионные процессы в полимерах

В настоящее время существует два подхода к описанию процесса элементарного акта диффузии газов в полимерах. В первом случае, (активированной диффузии) при перемещении молекулы из одного положения равновесия в другое предполагается преодоление некоторого потенциального барьера (E_D), т.е. процесс диффузии является активационным процессом. Во втором случае, (модель свободного объема) диффузионный перенос является энергетически безбарьерным и осуществляется лишь тогда, когда вблизи диффундирующей молекулы появляются "дырки" достаточного размера. дырки исчезают и вновь образуются под действием тепловых флуктуаций. Возможность перемещения молекулы в этом случае связывают с вероятностью появления вблизи нее дырки необходимых размеров. Диффузия протекает вследствие

перемещения молекул газа от дырки к дырке под влиянием градиента концентрации и кооперативного действия окружающего комплекса молекул. Процесс диффузии обеспечивается за счет перегруппировки (перераспределения) внутри полимера "дырок" свободного объема. Энергия активации диффузии E_D связана с энергией, требуемой для образования дырок против когезионных сил среды, плюс энергия, необходимая для того, чтобы молекула газа преодолела связи с окружающей средой. Предэкспоненциальный множитель D_0 можно связать с числом дырок в полимерной структуре в присутствии растворённого газа.

В соответствии с активационной моделью процесса диффузии основной диффузионный перемещение является скачок молекулы в некотором направлении в определенный момент времени за счет ее термической подвижности. Диффундирующая частица совершает диффузионный скачок длиной λ в случайном направлении каждые t^* секунд. Коэффициент диффузии, характеризующий этот процесс равен:

$$D = \frac{\lambda^2}{6t^*} \quad (19)$$

где λ - длина диффузионного скачка молекулы [см], t^* - время между двумя последовательными скачками [с].

Перескок молекулы происходит лишь в том случае, если она обладает энергией, равной или большей, чем E_D . Молекула в течение некоторого времени совершает несколько колебаний около положения равновесия с периодом, зависящим от температуры.

$$t^* = T_0 \exp \frac{E_D}{RT}, \quad (20)$$

где T_0 – период колебания молекулы, E_D – высота энергетического барьера.

Переход движущейся молекулы от данного положения равновесия к следующему можно рассматривать как эквивалент прохождения системы через энергетический барьер, тогда температурная зависимость коэффициента диффузии:

$$D = \frac{\lambda^2}{6T_0} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) = \frac{\lambda^2 \nu}{6} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (21)$$

где ν - частота колебаний частицы по координате диффузии относительно равновесного положения, определяемого минимумом энергии межмолекулярного взаимодействия, D_0 – предэкспоненциальный (частотный, энтропийный) множитель.

Теория переходного состояния в процессе переноса приводит к следующему выражению для коэффициента диффузии:

$$D = \aleph \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(-\frac{\Delta F^{**}}{RT}\right) \quad (22)$$

где k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка, $\aleph \approx 1$ – трансмиссионный коэффициент ΔF^{**} - свободная энергия активации.

$$D = \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(\frac{\Delta S^{**}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{**}}{RT}\right) \quad (23)$$

где ΔS^{**} и ΔH^{**} - энтропия и энергия активации, соответственно.

Отсюда:

$$E_D = \Delta H^{**} + RT \quad (24)$$

и

$$D_0 = \aleph \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(\frac{\Delta S^{**}}{R}\right) \quad (25)$$

Теория активационных зон предполагает, что энергия активации связана как с движением сегмента цепи, участвующего в диффузии, так и с диффундирующими молекулами. Полученное Баррером выражение для D при вероятности $p_f = 1/6$ имеет вид:

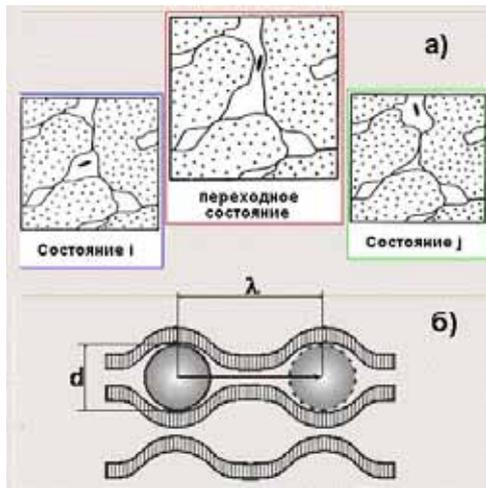
$$D = \left[\frac{\nu d^2}{6(f^* - 1)} \right] \left(\frac{E}{RT} \right)^{f^* - 1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (26)$$

Здесь p_f - вероятность того, что f степеней свободы кооперируются для осуществления акта диффузии, F^* - относительное число степеней свободы. Значение f для диффузии газов в каучуке обычно составляют 13-14.

В литературе описаны модификации этой модели с учетом активационных зон и теории объемной флуктуации. Теория объемной флуктуации диффузии в стеклообразных и высокоэластических полимерах предполагает взаимосвязь энергии активации диффузии и физического состояния полимера. В этом подходе

молекула газа рассматривается проходящей вдоль оси цилиндра, образованного четырьмя параллельными сегментами, когда их объемная флуктуация приводит к созданию ячейки, достаточной для диффузионного перемещения. Энергия, необходимая для получения ячейки требуемого объема, определяется как энергия активации диффузии. В процесс активации включается энергия на сжатие окружающего полимерного пространства. Достаточная подвижность полимерных молекул в высокоэластическом состоянии позволяет перестраивать структуру окружающих объемную флуктуацию сегментов без затрат энергии на их сжатие. Лимитирующей стадией процесса активации является преодоление сил когезии внутри ячейки, которые характеризуются определенным значением потенциала Леннарда-Джонса. В стеклообразном состоянии подвижность полимерных сегментов ограничена, для образования той же объемной флуктуации требуется кроме преодоления сил когезии затратить дополнительную энергию на сжатие окружающих сегментов.

Рис. 5. Схема перемещения молекулы диффузанта при вакансионном механизме диффузии: а – перемещение при флуктуации свободного объема; б - перемещение из одного местоположения в смежное.



В теории свободного объема диффузионный скачок мигрирующей молекулы связывают с вероятностью появления вблизи диффундирующей молекулы "дырки" достаточного для перескока размера и с наличием в полимере постоянно перераспределяющегося свободного объема. Существует спектр "дырок" свободного объема, причем эффективными в процессе переноса являются только те, которые способны вместить молекулу газа. Свободный объем полимера складывается из суммы дырочного и межатомного (Ван-дер-Ваальса) свободных объемов, причем ответственным за процесс переноса является дырочный свободный объем, состоящий из микрополостей флуктуационной природы. Распределение дырочного свободного объема по размерам подчиняется закону Больцмана. Для осуществления диффузионного процесса молекуле необходима некоторая критическая величина свободного объема полимера, возрастающая с увеличением

молекулярного объема газа. Для аморфных и частично кристаллических полимеров доля свободного объема f_v связывается с коэффициентом диффузии выражением:

$$D = RTA_d \exp\left(-\frac{B_d}{\phi_d f_v}\right) \quad (27)$$

где A_d , B_d - характеристические параметры, зависящие от размера, формы молекулы газа, от свойств полимерной среды, и получаемые из диффузионных измерений; ϕ_d - объемная доля аморфной фазы полимера. V_f - мольный свободный объем полимера, $V_f = V_T - V_0$ (V_T - мольный объем, V_0 - мольный объем при нулевой температуре, $V_0 = 1.3V_w$ (V_w - Ван-дер-Ваальсов объем)), доля свободного объема (FFV) при этом по определению есть $f_v = V_f/V_T$.

В рамках теории свободного объема энергия активации диффузии может быть представлена в виде:

$$E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot \text{ПЭК}, \quad (28)$$

где N_A – число Авогадро, ПЭК = CED = E_c/V_{sp} – плотность энергии когезии, V_{sp} - удельный свободный объем; d – кинетический диаметр диффундирующей молекулы; λ - длина диффузионного скачка.

3. МЕХАНИЗМ ДИФфуЗИИ ГАЗОВ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Как правило, для разделения смесей газов в мембранной технологии используются полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии. Поэтому несколько подробнее остановимся на механизмах диффузии газов в стеклообразных полимерах мембранного назначения.

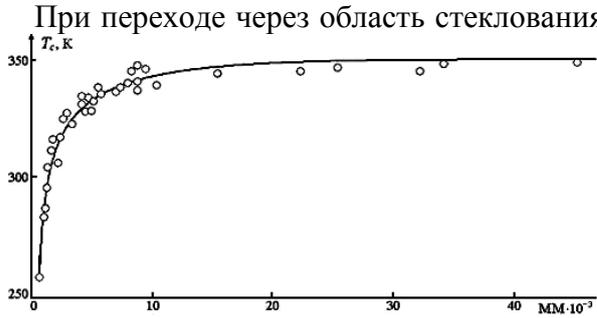
3.1 Стеклование

Стеклование - процесс, при котором вещество при определенных условиях приобретает механические свойства твердого тела, оставаясь по структурным характеристикам жидкостью.

Многие физические свойства системы в области стеклования претерпевает значительные изменения при переходе высокоэластического состояния к стекловидному, причем условия стеклования могут быть достигнуты разнообразными средствами: при изменении температуры, давления, состава системы. Параметры, которые отвечают области резкого изменения свойств системы при таком переходе, и определяются как температура стеклования T_c , давление стеклования p_c и т.д. Значения T_c зависят от метода

её определения и режима процесса нагревания (охлаждения). T_c связана с температурой плавления $T_c/T_{пл} \approx 0,62$.

Рис. 6. Зависимость температуры стеклования поливинилхлорида от молекулярной массы.



При переходе через область стеклования некоторые свойства аморфного тела изменяются скачком, другие непрерывно. Скачком изменяются коэффициенты термического расширения и изотермического сжатия тела, теплоемкость. Зависимость термодинамических свойств (объема, энтальпии), кинематических (вязкости, коэффициента диффузии, электропроводности и др.), механических (например, внутренние и разрушающие напряжения) в области стеклования непрерывны, однако претерпевают излом. Структура стёкол крайне неоднородна, причём неоднородность - прямое следствие их неравномерности, связанной с замораживанием, а значит с увеличением по сравнению с жидкостью флуктуаций плотности. При температуре стеклования возникают условия для появления в системе диссипативных структур, в которые разрастаются имеющиеся флуктуации. Стеклование - фиксация и рост флуктуаций, заложенных еще в жидкой системе.

Температура стеклования зависит от молекулярной массы полимера (**Рис. 6**), в первую очередь за счёт уменьшения концентрации концевых групп, обладающих повышенной подвижностью и создающей «избыточный» свободный объём на одну концевую группу. С увеличением молекулярной массы T_c повышается сначала очень быстро, затем рост замедляется с последующим достижением постоянного значения. Молекулярная масса, при которой достигается постоянство T_c , зависит от кинетической гибкости цепи полимера.

Стеклование - типичный релаксационный процесс. Стеклообразный полимер отличается от высокоэластического не фазовым состоянием, а подвижностью макромолекул и надмолекулярных структур. Возможность стеклования полимеров определяется соотношением между энергией взаимодействия (внутрицепного и межмолекулярного) и энергией теплового движения элементов цепи. Энергия внутрицепного взаимодействия слабо зависит от температуры, в то время как энергия теплового движения быстро понижается с уменьшением температуры. Энергия межмолекулярного взаимодействия определяется не только Ван-дер-ваальсовским взаимодействием, но и образованием при понижении температуры связей полярных групп и водородных связей. Такая энергетика приводит к «замораживанию» с понижением температуры прежде всего сегментальной подвижности макроцепей, а при более низких температурах боковых групп и других элементов структуры. Кроме того, необходимо учитывать повышение жёсткости цепи с понижением температуры.

Температура, при которой полимер при охлаждении переходит из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное, называется **температурой стеклования**. Полимеры в стеклообразном состоянии отличаются рядом особенностей релаксационного поведения и комплекса механических свойств от полимеров в высокоэластическом состоянии. Температура стеклования зависит от многих параметров: молекулярного веса, полярности полимера, размера боковых заместителей, состава сополимера, давления, пространственных сшивок, пластификации и др. В высокоэластическом состоянии полимеры имеют в целом неупорядоченную надмолекулярную структуру, в которой имеются как более упорядоченные, так и менее упорядоченные элементы. Поэтому говорят, что полимер имеет жидкостную структуру, которая характеризуется наличием ближнего порядка. В полимере понятие ближнего порядка относится не к молекулам, а к их сегментам, которые образуют ассоциаты (узлы флуктуационной сетки) с наиболее выраженным ближним порядком. В низкомолекулярной жидкости регулярность в расположении молекул существует только между соседними молекулами; уже на расстоянии 4 или 5 молекулярных диаметров эта регулярность полностью исчезает. В полимерах размеры упорядоченных областей могут быть много больше.

При охлаждении значительно уменьшается свободный объём. Можно было бы ожидать, что при достаточном охлаждении свободный объём уменьшится до нуля. В действительности этого не происходит, поскольку сегменты макромолекул, в которые входит по 5-20 атомов углерода, могут участвовать в тепловом движении лишь при наличии достаточных по размеру пустот по соседству с ними. В эти дырки и перемещаются сегменты в процессе теплового движения. Если свободный объём становится менее 2,5% от общего объема полимера, размеры «дырок» и их число становятся настолько малыми, что тепловое перемещение сегментов прекращается. При охлаждении полимер перестает быть эластичным и становится твердым. Температура, при которой это происходит, и есть температура стеклования T_c (на зависимости

объёма от температуры наблюдается излом). В области стеклообразного состояния изменение ближнего порядка при охлаждении уже не происходит и удельный объем уменьшается только за счет уменьшения расстояний между молекулами. Переход полимера в стеклообразное состояние при охлаждении сопровождается фиксацией определенной структуры, определенного ближнего порядка, которые не меняются при дальнейшем охлаждении. Фиксация структуры, исключение возможности ее перестройки при охлаждении делают стеклообразный полимер неравновесным.

3.2 Свободный объём

Дырочная теория Френкеля, основанная на предположении о квазикристаллической структуре жидкости, - разновидность решеточной теории. Число ячеек, на которые подразделяют объем жидкости, больше числа молекул, так что имеются ячейки, занятые частицами, и пустые (дырки), причем каждая ячейка вмещает только одну молекулу. Основное отличие жидкости от соответствующего кристалла обусловлено относительно большим числом дырок, под которыми можно понимать очень маленькие атомные микрополости. Они образуются и схлопываются благодаря тепловым флуктуациям.

Число дырок N_h составляет небольшую долю от общего числа атомов (N):

$$\frac{N_h}{N} = e^{-\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right)} \quad (29)$$

где ε_h – энергия образования дырки, k – постоянная Больцмана. Если объем каждой дырки обозначить через v_h , то свободный объем жидкости равен суммарному объему дырок:

$$V - V_0 = v_h N_h \quad (30)$$

где V_0 – объем жидкости в отсутствие дырок. Из соотношений (29) и (30) следует уравнение состояния жидкости:

$$V - V_0 = v_h N e^{-\left(\frac{\varepsilon_h + v_h p}{kT}\right)} \quad (31)$$

где p – внешнее давление.

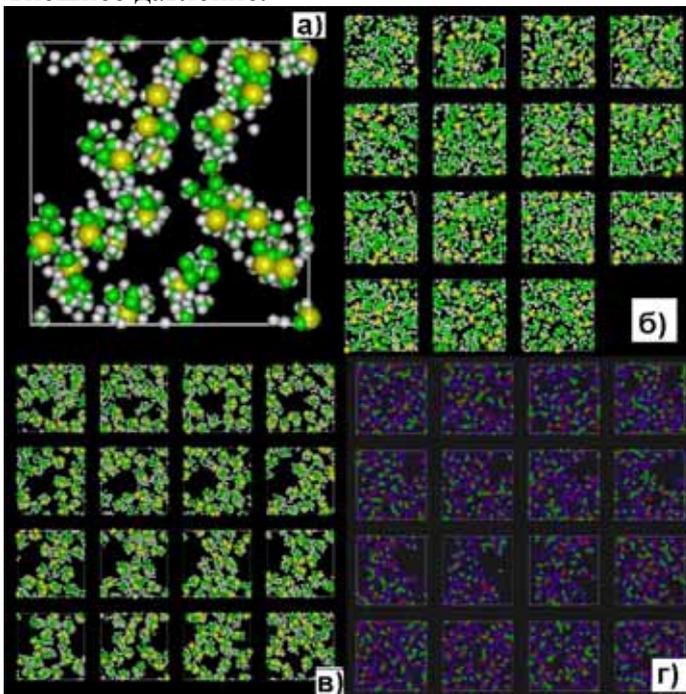


Рис. 7. Флуктационные свободные объёмы в полимерах (математическое моделирование): а – микрогетерогенность полимера; б – поли(4-триметилсиллилстирол); в – поли(1-триметилсиллилпропин) (ПТМСП), ПТМСП; г – стеклообразный сополимер тетрафторэтилена и перфтордиоксида с содержанием последнего 87 мол.% (аморфный тефлон AF 2400).

Доля свободного объема как функция температуры и давления:

$$f_V = \frac{v_h}{v} e^{-\left(\frac{\varepsilon_h + v_h p}{kT}\right)} \approx e^{-\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right)} \quad (32)$$

Дырочная модель получила наибольшее распространение в теории стеклования. При охлаждении структура жидкости уплотняется и уменьшается свободный объем, что приводит к замедлению

молекулярных перегруппировок. При температуре стеклования T_c доля свободного объема достигает критического минимального значения, при котором прижатый со всех сторон атом не может поступательно перемещаться относительно соседних частиц, а может только совершать колебания около равновесного положения, т.е. жидкость переходит в твердое стеклообразное состояние. Значение доли флуктуационного свободного объема при $T=T_c$ у различных стекол составляет $f_g = \text{const} = 0.02 \div 0.03$.

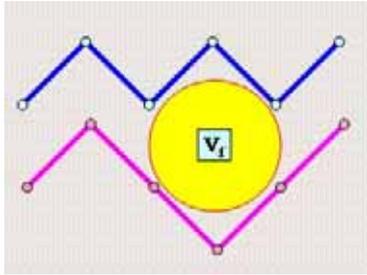


Рис. 8. Молекула газа в элементе свободного объёма полимера, возникшего при флуктуации отрезков макроцепей. При $T > T_c$ (высокоэластичное состояние) подвижность цепей высока и высока вероятность появления микрополости в которую в следующий момент и переберётся молекула диффузанта; в стеклообразном состоянии ($T < T_c$) подвижность цепей заторможена, но из-за возникшего хаоса и перепутанности цепей число полостей и размеры отдельных пустот возросли.

С развитием методов численного моделирования движения системы частиц стало возможным рассчитывать поведение различных параметров жидкости в зависимости от температуры, в том числе и доли флуктуационного свободного объема f_v . Весь объем разделяется на правильные ячейки, причем их количество определяется количеством частиц. Берется первая ячейка и тестируется на наличие частиц. Если частиц нет, к свободному объему добавляется объем этой ячейки, иначе происходит переход к другой ячейке. Полученный таким образом результат делится на весь объем системы для расчёта доли флуктуационного свободного объема. Такая процедура выполняется при одной плотности для разных температур. При меньшей плотности данный способ модифицируют, так как теперь при замораживании системы образуется непомерно большая доля флуктуационного свободного объема (в результате группировки частиц образуются пустые области, которые необходимо отсекают). Разбиение системы на квадратные ячейки производится таким образом, что происходит обход пустых областей, и доля флуктуационного свободного объема подсчитывается только внутри упомянутых группировок.

Такое математическое моделирование позволяет прояснить, что понимается под свободным объёмом жидкости вообще, и флуктуационным свободным объёмом, в частности. В дырочной теории жидкостей под свободным объёмом подразумевается избыточный объем, равный суммарному объему дополнительных дырок, возникающих при плавлении кристалла

$$V - V_0 = v_h \cdot N_h = V_h, \quad (33)$$

где V_0 – объем жидкости при отсутствии дополнительных дырок, v_h – объем дырки, близкий к объему частицы, N_h – число избыточных дырок, V_h – молярный объем дырок. Этот избыточный свободный объем замораживается при переходе из жидкого в твердое стеклообразное состояние. Поэтому в аморфных твердых телах, как и в жидкостях, существует свободный объем, обусловленный увеличением объема при плавлении кристалла. Объемную долю свободного объема жидкости

$$f_v = \frac{V - V_0}{V} = \frac{V_f}{V} \quad (34)$$

можно оценить (при 20°C) путем сравнения значений упругих модулей объемного сжатия жидкости и газа.

Таким образом, в аморфном стеклообразном состоянии, представляющем собой в первом приближении состояние переохлажденной жидкости, существует свободный объем, состоящий из дефектов в виде дырок микроскопических масштабов. Данный свободный объем не накладывает ограничений на структурную модель собственно аморфного состояния, поскольку он рассматривается в качестве дефекта, а не структурного элемента. Удаление избыточного свободного объема не приводит к какому-либо кардинальному изменению симметрии и топологических характеристик аморфного состояния. Именно такой избыточный свободный объем, который называют флуктуационным свободным объемом, является ответственным за изменение физических свойств аморфных твердых тел и их расплавов. Что касается классического вандерваальсова свободного объема $V_w = V - V_b$, где V_b – занятый атомами объем, то он представляет собой элемент структуры и входит в состав атомных комплексов, определяющих топологические и композиционные характеристики аморфного состояния. Иногда его называют геометрическим, структурно-обусловленным свободным объемом, который не играет заметной роли в диффузионных свойствах стеклообразных систем. Объемная доля вандерваальсова свободного объема, определенная по плотности упаковки атомов, на порядок превышает долю избыточного (флуктуационного) свободного объема при температуре стеклования.

Образование флуктуационной дырки в жидкостях и стеклах обусловлено предельным среднеквадратичным смещением кинетической единицы (атома, группы атомов) из равновесного положения, соответствующим максимуму силы межатомного взаимодействия. Образование такой дырки объемом v_h

трактуется как локальное колебательное возбуждение структуры, а число флуктационных дырок N_h – как число возбужденных кинетических единиц, ответственных за процесс стеклования. Линейный размер дырки $v_h^{1/3}$ характеризует критическое смещение частицы или, иначе, предельное удлинение межатомной связи.

Нахождение величины доли флуктационного свободного объема f_V методами молекулярной динамики можно проводить несколькими способами, исходя из используемого определения флуктационного свободного объема. Если флуктационный свободный объем – реальная физическая величина, имеющая смысл какого-то объема, то, зная мгновенные отклонения частиц от их положений равновесия, можно непосредственно подсчитать долю объема системы, который оказывается незанятым частицами в некоторый момент времени:

$$f_V = \frac{\sqrt{\langle \Delta R_x^2 \rangle \langle \Delta R_y^2 \rangle \langle \Delta R_z^2 \rangle}}{a^2} \quad (35)$$

где $\langle \Delta R_x^2 \rangle, \langle \Delta R_y^2 \rangle, \langle \Delta R_z^2 \rangle$ – среднеквадратичные отклонения частиц системы от положения равновесия по осям Ox, Oy и Oz , a^3 – средний объем, приходящийся на одну частицу. Второй способ вычисления основан на связи между среднеквадратичной относительной амплитудой колебаний атома около его положения равновесия и величиной доли флуктационного свободного объема f_V :

$$f_V = \frac{1,5 \langle R_m^2 \rangle}{R^2} \quad (36)$$

где R – среднее расстояние между частицами (для кристалла это расстояние равно периоду решетки).

В ходе моделирования знание мгновенных положений частиц позволяет определить для всех частиц системы среднеквадратичную амплитуду их отклонения от положений равновесия и по (5) найти f_V . Флуктационный свободный объем можно понимать как реальный, но «подвижный» объем, часть всего объема системы, выделяемого за счет непрерывного движения частиц. Но под величиной флуктационного свободного объема можно понимать величину, определяющую среднее тепловое возбуждение частиц, т.е. f_V – просто мера возбуждения частиц среды. Моделирование стеклования аргона показало, что под флуктационным свободным объемом необходимо понимать не реальный физический объем, имеющий размерность m^3 , а степень теплового возбуждения частиц, определяющую структурную подвижность среды.

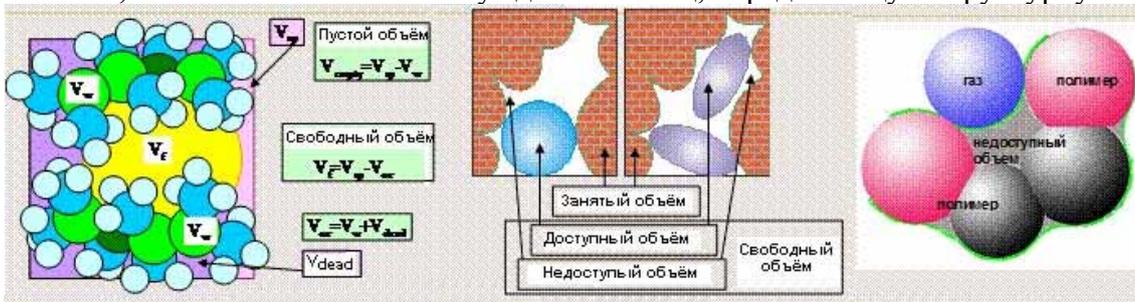


Рис. 9. Схемы, иллюстрирующие понятия свободный, занятый и недоступный объем.

Флуктационный объем, обусловленный флуктационными отклонениями частиц от положения равновесия:

$$V_f = v_f N (\Delta r)^3 N, \quad (37)$$

где $\Delta r_i = r_i - r_{i0}$ – расстояние между текущим положением r_i и положением локального минимума r_{i0} . Объемную долю флуктационного объема можно выразить следующим образом:

$$f_V = \frac{V_f}{V} = \frac{v_f N}{V} = \frac{v_f}{v} \cong \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right)^3, \quad (38)$$

где v – объем, приходящийся на атом, – среднее межатомное расстояние. Величина f_V усредняется по всем частицам в каждой конфигурации и по всем полученным конфигурациям частиц в ходе итераций.

Объем, равный суммарному активационному объёму

$$V_f = v_h N_h \approx v_f N, \quad (39)$$

принимается за флуктационный объем. Здесь N_h – число возбужденных атомов. Усредненный флуктационный объем $v_f = N_f / N$, приходящийся на атом, по физическому смыслу и по порядку величины совпадают со средним флуктационным объёмом и определяется средним смещением частицы из равновесного положения. При охлаждении жидкости объёмная доля флуктационного объёма при

температуре стеклования достигает минимального постоянного значения $f=f_c$. При $T < T_c$ замораживаются процессы образования, миграции и исчезновения возбуждённых атомов.

Замечание. В настоящее время для аморфных полимеров, стеклообразных металлов и низкомолекулярных стёкол установлена универсальность значения доли флуктуационного свободного объёма f_c при температуре T_c

$$f_c = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T=T_c} \approx const \approx 0,02 \div 0,03 \quad (40)$$

(для большинства веществ, переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние сопровождается увеличением объёма примерно на 2,4%).

Моделирование стеклования аргона показало, что в стеклообразном аргене имеются динамические микрополости различных размеров, меньшие из которых можно трактовать как элементарные активационные объёмы, необходимые для критических смещений атомов, а полости больших размеров – как межкластерные области. Это согласуется с представлением о гетерофазных флуктуациях в жидкостях и с кластерной моделью, согласно которой как стеклообразная система, так и ее расплав рассматриваются как микронеоднородные среды, состоящие из двух динамических компонентов: упорядоченных областей (кластеров), расположенных в неупорядоченной рыхлоупакованной матрице. Кластеры имеют флуктуационную природу, время их жизни зависит от внешних факторов. При внешних воздействиях, а также при тепловых флуктуациях кластеры испытывают перестройку, что выражается в диффузионном обмене возбужденными кинетическими единицами между этими компонентами. Элементарный акт процесса размягчения стекла сводится к отрыву от кластера возбужденной кинетической единицы, что описывается как критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения.

Свободный объём (V_f):

$$V_f = V_{сум} - V_{соб}, \quad (41)$$

где $V_{сум}$ - суммарный объём стекла, определяемый в эксперименте; $V_{соб}$ - собственный объём молекул, отвечающий наиболее плотной упаковке молекул при ОК.

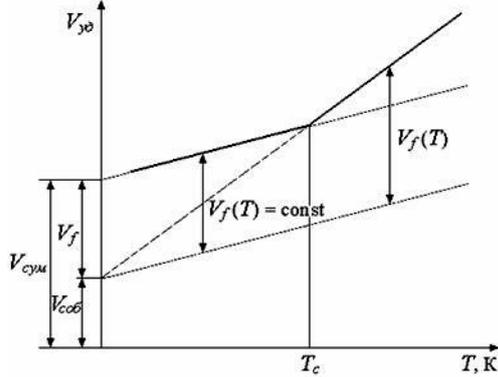


Рис. 10. Определение свободного объёма полимеров.

Температура стеклования в теории свободного объёма - это температура, ниже которой свободный объём становится постоянным и при дальнейшем охлаждении не уменьшается. Ниже этой температуры подвижность пустот ограничивается и движение имеет место только в занятом (собственном) объёме.

Доля свободного объёма (f_c) равняется

$$f_c = \frac{V_f}{V_f + V_{соб}} \quad (42)$$

Возникновение «дырок» носит флуктуационный характер, вызванный движением молекул, и является результатом неустойчивости в правильном расположении частиц, вследствие заметного ангармонизма в их колебаниях вблизи положения равновесия. Равновесное число «дырок» при данной температуре определяет свободный объём V_f жидкости.

$$V_f = V(T) - V_0 = V_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{RT}\right), \quad (43)$$

где $V(T)$ и V_0 - удельный объём при температуре T и $T=0K$ соответственно, ε_h - избыточная энергия «дырки», необходимая для преодоления когезионных сил. Удельный объём, занимаемый «дырками» - V_h . Процесс исчезновения и возникновения «дырки» создает упругую деформацию, которая распространяется со скоростью упругих волн, при этом сохраняется динамическое равновесие «дырок» с фононами.

Калориметрические исследования процесса стеклования позволяют определить значения ΔC_p , T_c и рассчитать ε_h и V_h , используя соотношения «дырочной» теории

$$\Delta C_p = \frac{E_c}{T_c} \frac{\varepsilon_h}{RT_c} \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{RT_c}\right), \quad (44)$$

$$V_h = \frac{\varepsilon_h V_c}{E_c} \quad (45)$$

где V_c - удельный объём при температуре стеклования.

Кинетическое поведение системы определяется флуктационным свободным объемом. Общий вид формулы для кинетических коэффициентов

$$\tau \propto \exp\left(\frac{S_a^{**}}{R} + \frac{E_a}{RT}\right), \quad (46)$$

где S_a^{**} и E_a - энтропия и энергия активации процессов релаксации или вязкого течения, τ - время релаксации.

В общем случае выражения для времени релаксации имеет вид:

$$\tau_{T,f} = \tau_c \exp\left[\frac{E_a}{RT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right) + b\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_c}\right)\right], \quad (47)$$

где $f = V_f/V_d$ - доля флуктационного свободного объема.

Здесь нужно сделать важное отступление, чтобы пояснить, откуда взялось V_d в знаменателе для f .

Существует довольно распространённая (особенно среди полимерщиков) точка зрения, что свободный объём твёрдого тела можно определить по температурной зависимости плотности материала (по коэффициенту теплового расширения материала). Тогда, удельный свободный объём

$$V_{sp} = \frac{1}{\rho}, \quad (48)$$

где ρ – плотность полимера. Причём

$$V_{sp} = V_f + V_{oc} \quad (49)$$

Здесь V_{oc} – занятый объём (имеется ввиду Ван-дер-Ваальсовый объём, занятый твёрдыми шарами – ионами, молекулами или их фрагментами. Кстати, являются ли эти фрагменты твёрдыми шарами – большой вопрос), V_f – свободный объём. Все удельные объёмы выражают в кубических сантиметрах на грамм, сами объёмы в системе СИ – в кубометрах.

При геометрическом определении свободного объёма используют формулы: $V_f = V_{sp} - V_{oc}$; $f = V_f/V_{sp}$; пустой объём: $V_{empty} = V_{sp} - V_w$; $K = V_w/V_{sp}$; $f_{empty} = 1 - K$, где K – параметр упаковки: для кристаллов с тетрагональной упаковки он равен 0,70, для плотнейшей шаровой 0,74; в аморфных телах: случайные шары 64, цилиндры 0,78, полимеры 0,65-0,68; жидкость) 0,2.

Этот подход не только не верен, но крайне вреден.

Если вы вводите в науку понятие, о физической сути которого не имеете ни малейшего представления (флогистон, теплород, эфир и т.п.), то это понятие должно как минимум помочь в описании взаимосвязей между интересующими вас процессами (например, роли химического состава твёрдого тела в диффузионных процессах). Введённое выше определение свободного объёма никак этому не способствует. Измерив плотность материала и сравнив его с некоторым эталоном, мы, прежде всего, найдём пористость материала (открытую, закрытую или сквозную). Да, мы убедимся, что в исследуемом образце содержится множество крупных пор, газовых пузырьков, трещин, дислокационных трубок и т.п. Найдём их объём. И что с того? Как это связано со свойствами материала, как такового? А никак! Весь ваш «свободный» (интересно – от чего?) объём – следствие халтуры экспериментатора. Отнесись ответственно к приготовлению образца, отожди его как следует, глядишь, свободный объём и ополовинится. Интересно ли нам пустое пространство с точки зрения прохождения через него диффузанта? Конечно интересно! Пустота не пуста – в ней воздух, пары растворителя, накопленный газ-диффузанта, при удобном случае, адсорбирующийся на поверхности поры (или на любой границе раздела газ-твёрдое тело). Конечно, такой пустой объём, его геометрия, сорбционные характеристики окажет решающее влияние на селективный транспорт – мембрана вообще делить газы перестанет, причём, независимо от свойств вашего мембранного материала.

Ситуация здесь аналогична разности подходов к исследованию горы спелеологом и геологом. Для спелеолога важны такие параметры, как общий объём пещер, число отдельных камер, их взаимосвязь, наличие проходов и их размеров (если по проходам бегают мыши, а сам он не пролезет, то какой ему толк от этого свободного от скал пространства?), наличие воды, сифонов и т.п. Геолог же смотрит на минералогический состав горных пород (базальт это или всего лишь известняк), его интересует: если ли зазоры между скалами, пористы они или нет, как сцеплены частицы, фильтруют они воду, мигрируют ли по породам газы? А до свободного объёма типа пещер и каменоломен ему дела нет.

Специалистам по диффузии и физики твёрдого тела, озабоченным транспортными процессами в стёклах важен не свободный объём, как таковой, а флуктационный свободный объём, т.е. объём дырок, возникающих из-за смещений атомов, составляющих твёрдое тело (и то – не весь, а только тот, куда может пролезть молекула диффузанта; в полимерах большая часть пустого объёма недоступна даже для атомов гелия, не говоря уж о молекулах других газов). Дырка здесь – не отверстие, созданное сверлом, флуктуирующая дырка не долговечна - она возникает в некоторой точке пространства и тут же исчезает, чтобы возникнуть в другом месте. За отдельной дыркой мы проследить не можем, мы можем лишь оценить число таких дырок, их общий объём, средний объём дырки и их связанность в некоторый лабиринт. Уже найти размерный спектр таких дырок (т.е. сосчитать сколько у нас одиночных вакансий, сколько спаренных, сколько строенных и т.д.) практически невозможно. Ибо методов нет! О непригодности пикнометрических и дилатометрических методов к оценке флуктационного свободного объёма мы уже сказали. Но и зондовые методы (например, метод аннигиляции позитронов) непригодны для измерения всего размерного спектра

пустот. Молекулярные зонды, реагируют только на размеры, близкие к их собственным. Более мелкие размеры они не видят, поскольку в такие объёмы проникнуть не могут, а существенно большие объёмы им не интересны, поскольку они для них «бесконечны».

Представьте себе, что вы пытаетесь определить свободное пространство в завале деревьев, наблюдая за прохождением сквозь него стаи кабанов. Для кабана удобен проход 40-60 см, этот размер пустот для него и важен. Какое ему дело до туннелей размером менее 10 см? Суслик пройдёт, а он нет. Нет у него интереса и к вариациям ширины туннеля в интервале 3-5 м. Ему и 1 м хватит для комфортабельной прогулки. Поэтому кабан, как зонд диаметров проходов, годится только для узкого диапазона размеров, сравнимых с размерами его тела (точнее – размерами его головы: если она пролезет, то и остальное как-нибудь проскользнет).

Есть и ещё одно важное осложняющее обстоятельство **диффузионной спелеологии** (термин Бекмана). Важен не объём пустоты, а её диаметр и геометрическая форма, и, конечно, размер молекулы диффузанта. Пусть у вас есть ёмкость объёмом 1 м³, имеющая вид трубы, диаметром в 1 см. Что толку от такого объёма, если я изучаю миграцию арбузов. Такой объём, как бы он ни был велик сам по себе, абсолютно недоступен для миграции арбузов, яблок, бильярдных шаров, шариков пинг-понга и т.д. А вот для транспорта гороха и охотничьей дробли его наличие важно. Важна не ёмкость бутылки, а внутренний диаметр. Но ещё важнее диаметр её горлышка! Поллитровка недоступна для куриных яиц...

Для диффузии газов в стёклах общее количество флуктуационного объёма в образце мало интересно (интересно, конечно, но не очень). Важно соотношение диаметров отдельных пустот с диаметром молекулы диффузанта, размеры переходных зон между пустотами (доступность их для диффундирующего вида), ёмкость дырки (не в абсолютном, а в относительном смысле – сколько атомов диффузанта она может вместить) и топология общей сети пустот (разветвлённость сети путей, наличие тупиковых ветвлений, замкнутых объёмов, недоступных для проникновения в них молекул диффузанта). Важно знать превышает ли размерный спектр пустот размеры молекулы диффундирующего газа и если да, то насколько. Получить такую информацию можно только методом диффузионного газового зонда, причём с использованием всего арсенала современного диффузионного материаловедения (см. монографии на сайте <http://profbeckman.narod.ru/>).

Из сказанного ясно, что долю флуктуационного объёма следует считать по формуле

$$f_v = V_f / V_d, \quad (50)$$

где в знаменателе, не свободный объём, вычисленный по плотности, а флуктуационный объём, возникающий из-за осцилляции дырок в объеме тела, т.е. вовсе не свободное от полимера пространство типа пор, или отверстий, просверленных в блоке полимера, или обширные, но узко камерные пустотные зоны, недоступные для диффузанта) а достаточно крупные зазоры, возникающие из-за вращения смежных карданных валов макроцепей (распределение Бозе-Эйнштейна).

Ситуация со свободным объёмом однако ещё хуже, чем изложено выше: объёма нет вообще!!

В последнее время опубликованы результаты многочисленных компьютерных экспериментов по моделированию флуктуаций в стёклах методами молекулярной динамики. Проводились они на разных объектах (в первую очередь на примере стеклования аргона и металлических стёкол, хотя встречаются и кремниевые стёкла и даже полимеры), но привели к одинаковым выводам. Флуктуационный объём – не есть пустота. Это - отклонения узлов решётки от положения равновесия и возвращение обратно. Можно ввести диаметр дырки и рассмотреть его флуктуацию, но использовать понятие объёма и тем более мерить его в кубометрах нельзя!

Так под давлением современных успехов физики твёрдого тела свободный объём полимерщиков окончательно стал флогистоном.

Замечание. Полимерщики упиваются своей полимерной исключительностью. Литературу по диффузии в других средах они не читают. Их стихия – изобретение велосипеда. Плохенького, но своего. Повысь своё образование, они бы с удивлением узнали, что давно (с 1945 года!) существует математический аппарат, основанный на дифференциальном исчислении, и в своей основе покоящийся на распределениях Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна, в которых вводятся два базовых распределения: распределение по глубинам потенциальных ям и распределение по их доступности для низкомолекулярной примеси (наличие глубоких ям вовсе не означает, что вы в них скатитесь – нужно ещё постараться, чтобы в эту яму залезть). При рассмотрении растворимости газа, вводится ещё одно распределение – распределение по ёмкости ям, причём учитывается, что молекулы, скатившиеся в яму первыми, находятся в другом энергетическом состоянии, чем молекулы, попавшие в ту же яму несколько позже, ибо по мере заполнения ямы, её глубина уменьшается! Для описания процесса диффузии вводится понятие сети транспортных путей и два параметра, характеризующих эту сеть: число путей и их доступность для диффузанта (для более сложных ситуаций используется параметр разветвлённости путей и параметр, учитывающий тупиковые пути). Медленно, медленно полимерщики приближаются к общей теории диффузии в дефектных средах (не подозревая о её существовании). Дай Бог дойдут когда-нибудь. А куда денутся?...

На этой оптимистичной ноте мы и закончим этот раздел и перейдём к использованию свободного объёма для описания транспортных процессов в полимерах.

3.3 Свободный объём в полимерах

Вернёмся к используемому полимерщиками способу определения свободного объёма по плотности полимера (Забудем на время замечания, данные выше мелким шрифтом):

Удельный свободный объём $V_{sp} = \frac{1}{\rho}$, где ρ – плотность полимера, $V_{sp} = V_f + V_{oc}$, Здесь V_{oc} – занятый

объём, V_f – свободный объём. **Рис. 11** демонстрируют различные варианты температурных зависимостей v_{sp} , v_{oc} , и v_f . Общая особенность всех трех моделей - характер экспериментальных кривых А и В, которые описывают определенный объем как функцию температуры и в каучукоподобных и в стеклообразных состояниях. Особенность этих кривых - существенное изменение наклона при температуре стеклования. Наклон прямой в каучукоподобном состоянии всегда круче, чем в стеклообразном, т. е., $\alpha_1 > \alpha_g$. Различные схемы, показанные на **Рис. 11** отличаются способом конструирования зависимостей $v_f(T)$ и $v_{oc}(T)$ и, соответственно, интерпретацией этих величин.

При создании модели Simha, и Boyer (СБ-модель) (**Рис. 11а**) были сделаны два предположения: (1) Значение α_g равно наклону для кристаллического полимера. (2) При температуре 0К удельные объёмы равновесной жидкости и кристаллического состояния равны. Предполагается отсутствие сегментальной подвижности ниже температуры стеклования: тепловое расширение определяется только небольшой подвижностью (колебания и вращения маленьких групп), которая примерно одинакова для линейных макромолекул. СБ-модель хорошо описывает поведение полимеров выше T_c . Известно несколько эмпирических и приближённых соотношений, согласующихся с моделью Simha-Boyer, среди них $\alpha_1 T_c = \text{const}$, и $(\alpha_1 - \alpha_g) T_c = \text{const}$. Анализ опубликованных данных показывает, что логарифм коэффициента диффузии (а часто и коэффициента проницаемости) линейно падает с увеличением температуры стеклования полимера. Традиционно это объясняется ролью свободного объёма, представляемой в виде:

$$\lg D = A - B/V_f \quad (51)$$

Справедливость этого уравнения никто не проверял, поскольку никто не знает что такое свободный объём полимера V_f .

Недостаток СБ-модели, что она рассматривает долю свободного объема $f_c = v_f/v_{sp}$ при T_c как универсальную постоянную равную 0.025. Если бы это соответствовало действительности, то коэффициенты диффузии разных газов, измеренные при температуре T_c , в полимерах с разными T_c были бы одинаковыми. Это, однако, совсем не так: значения $D(T_c)$ не постоянны, а увеличиваются с ростом температуры стеклования, что частично объясняет большие значения коэффициентов газов в полимерах с высоким T_c .

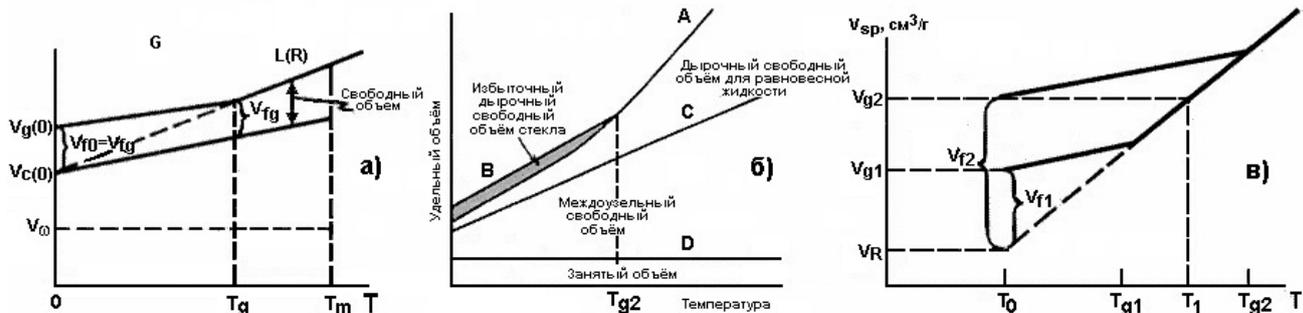


Рис. 11. Модели, описывающие изменение свободного объема с температурой в процессе стеклования: а) СБ-модель (T_g , температура перехода стеклования; T_m – температура плавления; V_w , объем ван-дер-Ваальса; $V_c(0)$ - удельный объем кристаллического твердого тела в 0К; $V_g(0)$, удельный объем стекла при 0К); ВД- модель: кривая А - объем равновесной жидкости; кривая В - объем неравновесной жидкости (стекло); кривая С - сумма занятого объема и междуузельного свободного объема; Кривая D - занятый объем; в) температурная зависимость удельного объема полимеров (T_0 - температура измерения; T_{g1} и T_{g2} , температуры стеклования полимеров 1 и 2; V_g - определенный объем в T_0 полимера в гипотетическом государстве равновесия; V_{g1} и V_{g2} , удельные объёмы двух полимеров 1 и 2, которые находятся в неравновесном состоянии).

Vrentas и Duda разделили св Поскольку коэффициент теплового расширения претерпевает скачок при T_c , в стеклообразном состоянии полимера, всегда есть различие между объемом неравновесного стеклообразного материала и объемом, экстраполируемым от равновесной, т. е., эластичной (каучукоподобной) части $V_{sp}(T)$ диаграммы. Этот избыточный свободный объем – тем больше, чем дальше, полимер удалён при данной температуре эксперимента от его температуры стеклования. С другой стороны, удельный объем неравновесного стеклообразного полимера при температуре T_0 , как видно по **Рис. 11в**, совпадает с V_{sp} полностью релаксированного полимера в $T_1 > T_0$. Если занятый объем не зависит от температуры, это означает, что неравновесный свободный объем должен быть больше для полимеров с высокой температурой стеклования.

Если этот избыточный свободный объем - единственный фактор, управляющий транспортными свойствами стеклообразных полимеров, то самые высокие значения D и P будут характерны для полимеров с очень высокими температурами стеклования. Действительно, некоторые из полимеров, имеющих чрезвычайно большие значения коэффициентов диффузии и проницаемости газов, такие как политриметилсилан или полифениленоксид, имеют и высокие значения T_c . Однако, есть целые классы полимеров (полиимиды и др.) с высокими T_c , но низкими D . Таким образом, избыточный объем влияет на транспортные параметры полимеров сложным образом.

Свободный объем выше T_c подразделяется на два компонента: дырочный свободный объем и междоузельный свободный объем. Первый определен как доля незанятого объема в полимере, который может быть перераспределен без какой-либо поставки энергии. Междоузельный (промежуточный) свободный объем - часть свободного объема, который требует энергию флуктуации для перераспределения её элементов, большую kT . Занятый (окупируемый) свободный объем считают таким же, как в СБ-модели, т. е., независимым от температуры. Ниже температуры стеклования появляется новый компонент или дырочный свободный объем - дополнительный свободный объем - характеристика стеклообразного состояния. ВД- не свободна от проблем. Включение междоузельного объема в свободный, а не в занятый объем - неправомерно. Эта модель требует использования девяти параметров для определения дырочного свободного объема и коэффициента диффузии. В большинстве случаев эти параметры неизвестны.

LgP молекул с малой молекулярной массой в каучуках понижается, при приближении T_c к температуре измерения. Т. к. диффузия газов в каучуках определяется сегментальной подвижностью в среде, то ожидалось, что коэффициенты диффузии будут очень низки при температурах ниже T_c , где все движения основных цепей заморожены. В реальности дело обстоит не так, и есть много стеклообразных полимеров, которые отличает очень высокая диффузионная подвижность. Для объяснения этого факта было предположено, что ниже T_c появляется новый фактор, который компенсирует (по крайней мере частично) исчезновение сегментальной подвижности. Этот фактор - избыточный (неравновесный) свободный объем (Рис. 11б и в).

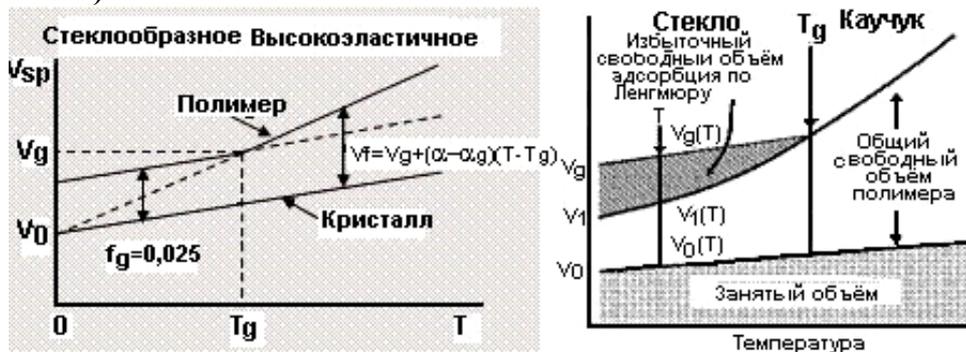


Рис. 12. Некоторые схемы, поясняющие детали концепции свободного объема.

Сейчас считается, что в стеклообразном состоянии диффузионная способность определяется главным образом плотностью упаковки макроцепей, а в эластичном состоянии - подвижностью цепей или скорость перераспределения элементов свободного объема.

Все вышеупомянутые модели рассматривают свободный объем как единственный параметр, характеризующий полимер при определенной температуре. Однако, на молекулярном уровне, скорость диффузии должна рассматриваться зависящей от распределения по размерам и топологии локальных элементов свободного объема или от вариации физической природы его компонентов (упаковочный или дырочный свободный объем, свободный объем, возникающий из движений молекул как целых или их частей, и т.д.). Концепция, согласно которой свободный объем в полимерах, составлен из локальных элементов свободного объема различного размера, имеет теоретическую поддержку.

В настоящее время полагают, что средний диаметр полости в каучукообразном полиизопрене (ПИ) $d_v=0,93$ нм, в полиэтилене (ПЭ) со степенью кристалличности 57% $d_v=0,67$ (по данным аннигиляции позитронов 0,619 нм), а для поливинилтриметилсилана (ПВТМС) $d_v=0,57$ нм. Насколько верны эти оценки и как далеко способны отклоняться размеры пустот от средних значений - время покажет...

3.4 Модель свободного объема в диффузии

Обычно механизм транспорта газов в стеклообразных полимерах трактуется в рамках теории свободного объема, хотя, что такое свободный объем в полимере, до сих пор четко установить не удалось.

В наиболее общем виде зависимость D от свободного объема выглядит следующим образом:

$$D = F \cdot \exp(-G/v_f) = F \cdot \exp(-G^*V_h^*/v_f) \quad (52)$$

F и G^* зависят от размера и формы пенетранта, V_h^* - характерный размер элемента свободного объема, доступного для молекулы газа, а v_f - свободный объем для системы полимер-газ, где $v_f = v_p - 1.3 \cdot v_w$, $v_p = 1/\rho$, а v_w - рассчитанный методом групповых вкладов вандерваальсов объем мономерного звена.

Теория активированного состояния приводит к аррениусовской зависимости $D(T)$

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (53),$$

где $E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot E_{coh}/v_p$.

И, наконец, существуют синтетические уравнения, учитывающие и активационный характер диффузии, и теорию свободного объема, например:

$$D = D_0 \cdot \exp(\gamma V_h^*/v_f) \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (54)$$

Экспериментальное определение коэффициентов проницаемости и диффузии газов можно считать зондовым методом оценки свободного объема, т.к. коэффициент диффузии газа, меняющийся в очень широких пределах, чувствительнее к изменениям плотности упаковки полимерных цепей, чем экспериментальное определение плотности, или профиля плотности.

Известно, что рост температур стеклования приводит к увеличению проницаемости полимеров. Более того, все транспортные параметры, важные для мембранного газоразделения (P , D , α , α^D , S) меняются с ростом T_c аналогично тому, как эти величины зависят от температуры. При прочих равных все эти факты указывают на зависимость свободного объема при температурах стеклования от температуры стеклования полимеров.

Рассмотрим теперь проблему оценки размерного спектра элементов свободного объема, т.е. перейдем к теориям, позволяющим предсказать характер распределения по размерам дырок-вакансий свободного объема. Будем полагать, что свободный объем полимерной диффузионной среды образован набором вакансий различных размеров d_V и что на образование вакансии затрачивается работа E_q . Возможны две формы зависимости E_q от d_V :

$$E_q = \pi \sigma d_V^2 \quad \text{и} \quad E_q = \frac{\pi}{12} \frac{d_V^3}{\chi} \quad (55)$$

где σ - поверхностная энергия полимера; χ - изотермическая сжимаемость среды.

Вакансии не взаимодействуют между собой, а их распределение определяется статистикой Больцмана

$$q(d_V) dd_V = A f(d_V) = A \exp\left(-\frac{E_q}{RT}\right) dd_V \quad (56)$$

где $q(d_V)$ - доля дырок, размер которых изменятся в интервале от d_V до $d_V + dd_V$, $A = \int_0^{\infty} f(d_V) dd_V$.

Таким образом, функция распределения вакансий по размерам имеет вид:

$$A \exp\left(-\pi \sigma \frac{d_V^2}{kT}\right) dd_V = A \exp(-\varepsilon d_V^2) dd_V \quad (57)$$

и

$$A \exp\left(-\pi \frac{d_V^3}{12 \chi kT}\right) dd_V = A \exp(-\nu d_V^3) dd_V. \quad (58)$$

Средний размер дырки равен

$$\bar{d}_V = \sqrt{\frac{\int_0^{\infty} d_V^2 \exp(-\varepsilon d_V^2) dd_V}{\int_0^{\infty} \exp(-\varepsilon d_V^2) dd_V}} = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\sigma}}. \quad (59)$$

т.е. с ростом температуры величина дырки увеличивается.

$$\bar{d}_V = \frac{1}{3\nu} = 4kT\chi \quad (60)$$

Для этого случая функции распределения можно представить в виде

$$q(d_V) dd_V = \frac{2}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\bar{d}_V} \exp(-\varepsilon d_V^2) dd_V \quad (61)$$

и

$$q(d_V)dd_V = \nu^{1/3} \frac{\Gamma(1/3)}{3} = \frac{0,619}{\bar{d}_V} \exp(-\nu d_V^3) dd_V, \quad (62)$$

где $\Gamma(1/3)$ – полная Γ -функция.

Для диффундирующей сферической молекулы диаметром d_M её перемещение в среде происходит за счёт появления вблизи вакансий размером, равным или большим d_M . Средний размер этой вакансии:

$$\bar{d}_{iV}(d_M) = \frac{\int_{d_{iV}}^{\infty} d_V^2 \exp(-\epsilon d_V^2) d_V}{\int_{d_{iV}}^{\infty} \exp(-\epsilon d_V^2) d_V} = 2\bar{d}_V^2 \frac{\Gamma(3/2, y_i)}{\Gamma(1/2, y_i)} \quad (63)$$

и

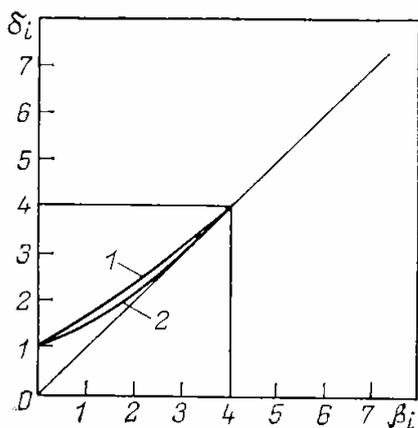


Рис. 12. Зависимость δ_i от β_i : 1 – Ур.62; 2 – Ур.63.

$$\bar{d}_{iV}(d_M) = \bar{d}_V^3 \sqrt[3]{\frac{\Gamma(4/3, Z_i)}{\Gamma(1/3, Z_i)}}, \quad (64)$$

где $y_i = \frac{\beta_i^2}{2}$, $Z_i = \frac{\beta_i^3}{2}$, $\beta_i = \frac{d_M}{\bar{d}_V}$, $\delta_i = \frac{d_{iV}}{\bar{d}_V}$ – приведённые диаметры

диффундирующей молекулы и вакансии.

На **Рис. 12** приведены зависимости δ_i от β_i . Можно видеть, что они существенно не линейны для обоих типов распределения. Когда $\beta_i \rightarrow 0$, $\delta_i \rightarrow 1$, т.е. средний размер вакансии значительно больше диаметра молекулы, d_{iV} близка к \bar{d}_V , когда $\beta_i \gg 0$ или $\beta_i \rightarrow \infty$, то $\beta_i \approx \delta_i$. Это означает, что если размер молекулы больше размера средней дырки среды, то диаметр вакансии близок к диаметру молекул, т.е. $d_{iV} \approx d_i$.

Отсюда следует выражение для активационного объёма

$$V^* = N_A \frac{\pi}{6} V_{iM}^3. \quad (65)$$

При переходе от E_q к энергии активации диффузии сферических молекул вводится дополнительное предположение, что в полимерной среде в интервале температур $T_c < T < T_c + 100^\circ\text{C}$ $E_q \approx E_D$. Тогда можно записать

$$E_D = \frac{kT\Gamma(3/2, y_i)}{\Gamma(1/2, y_i)} \approx kT \frac{\beta_i^2}{2}, \quad (66)$$

и

$$E_D = \frac{kT\Gamma(4/3, Z_i)}{\Gamma(1/2, Z_i)} \approx kT \frac{\beta_i^3}{3}, \quad (67)$$

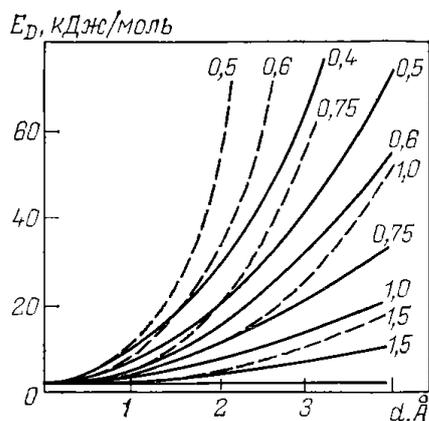


Рис. 13. Зависимость E_D от d при 293К (сплошные линии – Ур.66, пунктир – Ур. 67, цифры на кривых – \bar{d}_{iV}).

На **Рис. 13** представлены зависимости E_D от d для матриц с разными \bar{d}_{iV} . Анализ этих зависимостей показывает: 1) все кривые исходят из одной точки на оси ординат, равной средней термической энергии; 2) чем меньше \bar{d}_{iV} , тем больше интенсивность изменения E_D с d и больше по абсолютным величинам E_D ; 3) формально в зависимости от \bar{d}_{iV} экспериментальные данные можно представить степенной функцией с $0 < n < 2$; для (3.50) – $0 < n < 3$, что и наблюдалось для целого ряда полимерных систем.

3.5 Экспериментальные методы измерения свободного объёма в полимерах

Информацию о свободном объёме в полимере можно получить путём анализа поведения молекулярных зондов. Зондовые методы можно разделить на две группы (мессбауэровские зонды мы здесь не рассматриваем):

1. Методы с переменным размером зонда: сорбция газов и паров; обращенная газовая хроматография; спиновые зонды; фотохромные зонды; электрохромные зонды; конформационные зонды (ИК); диффузионные газовые зонды.
2. Методы с постоянным размером зонда; аннигиляция позитронов; ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{129}Xe .

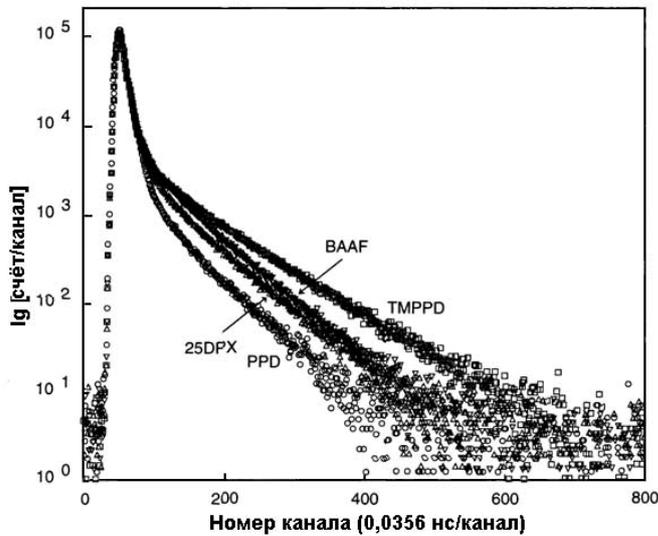


Рис. 14. Экспериментальные спектры времен жизни позитронов в некоторых полимерах.

В плане дефектоскопии полимеров одно время большие надежды возлагали на метод аннигиляции позитронов. Метод основан на эффекте образования позитроном и электроном короткоживущее водородоподобного атома – позитрония. Поскольку приведённая масса позитрония почти вдвое меньше приведённой массы атома водорода, размер атома позитрония 0,106 нм (вдвое больше атома водорода), а его потенциал ионизации из основного состояния равен 6,77 эВ (вдвое меньше потенциала ионизации водорода). Позитроний быстро аннигилирует, его время жизни зависит от спина: покоящийся парапозитроний в вакууме аннигилирует в среднем за 0,125 нс (в два гамма-кванта с энергией по 511 кэВ и противоположными импульсами), тогда как ортопозитроний живёт на три порядка дольше (143 нс) и распадается в три гамма-кванта, в силу сохранения зарядовой чётности. В среде время жизни позитрония уменьшается (для ортопозитрония в твёрдом веществе оно становится менее 1 нс), и относительная вероятность аннигиляции в 2 гамма-кванта растёт. Возможна аннигиляция позитрония в большее число гамма-квантов, однако вероятность этого очень мала. В любом случае суммарная энергия гамма-квантов равна 1022 кэВ (соответствует удвоенной массе электрона).

В ходе эксперимента измеряют спектры времён жизни позитрония в полимере. Для расчёта параметров свободного объёма используют долгоживущие компоненты распределения – времена релаксации τ_3 и τ_4 . На заключительной стадии диагностики оцениваются концентрации и размеры элементарных свободных объёмов, а также размеры микронеоднородностей, содержащих эти объёмы. Некоторые примеры размерных спектров и их энергетических характеристик приведены на **Рис. 15а** и **б**. Видно, что спектры имеют вид бимодального распределения, что находится в решительном противоречии с теоретическими предсказаниями, согласно которым размерный спектр элементов свободного объёма должен иметь вид ниспадающей экспоненты – чем больше дырка, тем реже она встречается.

Как уже упоминалось, диаметр позитрония 0,106 нм, что вдвое больше диаметра атома водорода. Очевидно, что аннигиляция позитронов ничего не может сказать о размерах пустот, меньших этой величины. Поскольку диаметр протона $1,3 \cdot 10^{-6}$ нм, то очевидно, что этот метод бесполезно применять для определения свободного объёма, доступного для диффузии водорода в металлах. В полимерах ситуация несколько лучше, поскольку газокинетический диаметр молекулы водорода 0,27 нм, то для водорода в полимерах от аннигиляции позитронов можно ждать разумной информации (ещё более она разумна для диффузии гелия, поскольку $d_{\text{кинHe}}=0,215$ нм), хотя даже самая маленькая молекула газа и та в 2 раза больше позитрония, и не совсем понятно можно ли коррелировать диффузию позитрония с диффузией гелия. Для больших газов, например, ксенона с его $d=0,4$ нм, ситуация становится ещё более подозрительной. Короче, позитрон «прозванивает» далеко не весь спектр размеров элементов свободного объёма и использование метода аннигиляции позитронов для выяснения деталей растворения и диффузии простых газов в полимерах (что уж говорить о сложных газах!).

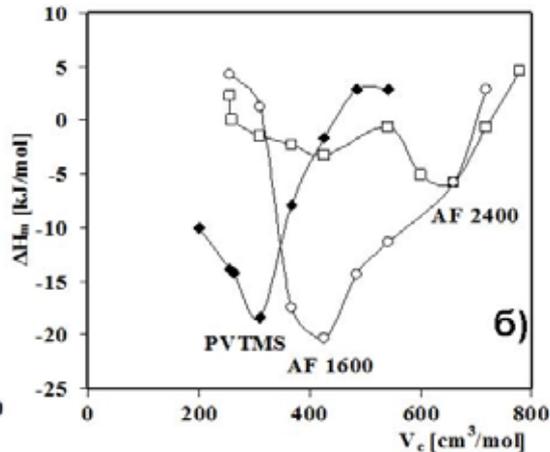
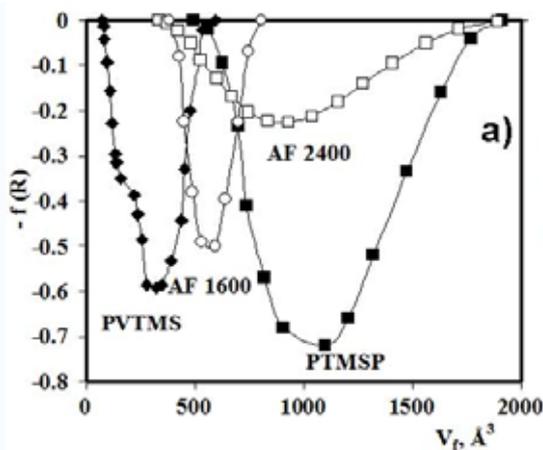


Рис. 15. Характеристики свободного объёма, V_f (данные аннигиляции позитронов и обращённой газовой хроматографии): а – размерный спектр, б – энергетическая характеристика.

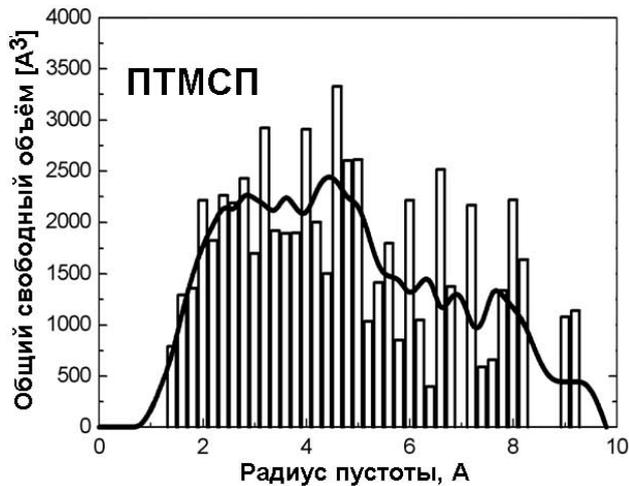


Рис. 16. Размерный спектр элементов свободного объема.

Тем не менее, спецы по аннигиляции позитронов довольно бодро сообщают нам, что способны по временам релаксации ортопозитрония $\tau_3=1-3$ нс определять диаметры пустот в диапазоне $0,3 - 0,4$ нм, а по времени релаксации, по $\tau_4=30$ нс – $0,6 - 4$ нм, т.е. почти достигнуть размеров углекислого газа ($d=0,45$ нм), сильно не дотянув до хлора ($d=0,544$ нм). Об ошибках таких измерений они, естественно, умалчивают.

Замечание. Вид экспериментального спектра дырок (Рис. 16) в виде некоторого пика коренным образом противоречит выводам рассмотренной выше теории, которая предсказывает

экспоненциальный вид размерного спектра – чем больше дырка, тем труднее её образовать, и тем реже она встречается в спектре. Спецов по аннигиляции позитронов это ни в коей мере не беспокоит. Фундаментальная причина кажущегося несовпадения теории и эксперимента очевидна – безграмотные полимерщики не понимают сходства и отличия спектра потенциальных ям и спектра заполнения потенциальных ям молекулами диффузанта. Конечно распределение кресел, стульев и табуреток в зрительном зале лимитирует характер распределения зрителей по залу, хотя легко убедиться, что распределение зрителей по кинотеатру не совпадает с распределением посадочных мест. Причём распределение зрителей зависит от соотношения геометрических параметров посадочное место – пятая точка зрителя: одно дело десятипудовые дяди и тётки, другое – детсадовцы. В первом случае на одну одесситку расходуются два, а то и три стула (многочисленные детские стульчики при этом полностью игнорируются и остаются пустыми), а во втором – на один стул садятся два, а то и три ребёнка, а детские стульчики оказываются занятыми. Не менее важно, что на детских сеансах в зале появляются дополнительные посадочные места – на коленях родителей. Сказанное довольно давно формализовано математически, полимерщикам пора бы что-то и почитать...

Может данные по аннигиляции позитронов в полимерах где-то и окажутся полезными, но я бы относился к этим измерениям и вообще к современным корреляциям размерных спектров с коэффициентами диффузии газов крайне осторожно. По крайней мере, без использования фрактального анализа вряд ли можно получить что-то путное. Имеется в виду грамотное использование идей фрактальной геометрии, а не тот примитив, который сейчас царит в сфере полимеров.

Замечание. Мы рассмотрели здесь фактически только один метод измерения свободного объёма в полимере. Есть и другие. Доля свободного объёма f_V может быть определена по известным значениям коэффициента Пуассона ν , характеризующие упругие свойства полимера:

$$f_V = 0,012 \left(\frac{1+\nu}{1-2\nu} \right). \quad (68)$$

Зондовые методы типа аннигиляции позитронов или обращённой газовой хроматографии дают оценки общей доли свободного объёма, средний размер и распределение по размерам «дырок». Однако они ничего не сообщают о пространственной организации свободного объёма.

Методы диффузионных газовых зондов при использовании набора газов с широким диапазоном диаметров молекул способны охватить весь реально значимый для диффузии размерный спектр элементов флуктуационного (и не только флуктуационного) свободного объёма. Но гораздо важнее, что методы

диффузионных молекулярных зондов (совместно с диффузионной микротомографией на радионуклидах) позволяют вскрыть всю транспортную сеть в полимере и рассчитать все необходимые её характеристики. Используемый здесь математический аппарат базируется на продвинутой теории перколяции и геометрии фракталов.

3.6 Модель двойной сорбции

Как уже неоднократно упоминалось, в стеклообразном полимере имеет место неоднородность структуры полимера и неоднородность распределения в мембране газа, диффундирующего через нее. Помимо флуктуационного свободного объема, элементы которого сравнимы с размером диффундирующих молекул, в стеклообразном полимере имеются сравнительно большие микропустоты, в которых имеет место частичная иммобилизация молекул газа. Для описания переноса газа в стеклообразных полимерах предложена модель двойной сорбции. В рамках этой модели предполагается, что имеются два сосуществующих механизма взаимодействия газа с материалом гетерогенной мембраны. Часть вещества имеет достаточно высокую подвижность, а сорбция этого вещества описывается линейным законом Генри. Часть вещества частично теряет свою подвижность. Сорбция этого вещества описывается при помощи изотермы Ленгмюра. Таким образом, концентрация газа C (кмоль/м³), растворенного в полимере, представляется в виде суммы двух слагаемых:

$$C = C_H + C_L = k_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad (69)$$

Здесь k_D - константа растворимости закона Генри (кмоль/(м³ × Па)), C_H' - ленгмюровский параметр насыщения (сорбционная емкость) (кмоль/м³), b - константа ленгмюровской изотермы (константа сродства) (Па⁻¹), p — давление.

Таким образом, для стеклообразных полимеров является характерна нелинейная изотерма сорбции. Следует отметить, что при $b p \ll 1$, т.е. при малых давлениях нелинейностью ленгмюровской компоненты можно пренебречь и описывать сорбцию линейным уравнением.

При описании переноса газа предполагается, что существует локальное равновесие между молекулами газа, сорбируемыми по двум различным механизмам. Молекулы газа, сорбция которых описывается законом Генри, являются подвижными. Молекулы газа, сорбция которых описывается законом Ленгмюра, частично иммобилизованы. Согласно рассматриваемой модели, транспорт газа в стеклообразном полимере описывается при помощи соотношения:

$$J = J_H + J_L = -D_H \frac{dC_H}{dx} - D_L \frac{dC_L}{dx} \quad (70)$$

Здесь J - диффузионный поток (кмоль/(м² · с)), x — координата, отсчитываемая в направлении, перпендикулярном к поверхности мембраны; D_H и D_L - коэффициенты диффузии подвижного и частично иммобилизованного вещества (м²/с). Таким образом,

$$J = -D_H \frac{d(k_D p)}{dx} - D_L \frac{d\left(\frac{C_H' b p}{1 + b p}\right)}{dx} \quad (71)$$

Коэффициент проницаемости P измеряется в кмоль·м/(м²·с·Па) и вычисляется по формуле:

$$P = D_H k_D \left(1 + \frac{K_D K_S}{1 + b p}\right) \quad (72)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$K_D = \frac{D_H}{D_L}$, $K_S = \frac{C_H'}{S}$, p – давление газа на входе в мембрану (на выходе оно равно нулю); S - коэффициент растворимости (кмоль/(м³·Па)).

В соответствии с этим выражением коэффициент проницаемости уменьшается при увеличении давления, так как увеличивается количество газа, сорбированного в микропустотах и частично иммобилизованного. Для стеклообразных полимеров характерны более высокие селективности и низкие проницаемости, чем для полимеров в высокоэластическом состоянии.

4. ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Фрактальная модель процессов массопереноса в полимерах интерпретирует каналы диффузии как совокупность микрополостей свободного объёма. Здесь реализуется концепция случайных связей, в которой в качестве проводящего компонента рассматривается свободный объём.

Практически сразу после начала внедрения идей геометрии фракталов в физику, началось активное применение фракталов для описания процессов массопереноса в гетерогенных твёрдых телах. Сначала, в горных породах, затем в адсорбентах, а потом и в полимерах, причём в любых – аморфных, кристаллических, стеклообразных. Успех фрактального анализа строится на простой идее: на показательном законе связи массы объекта с числом элементов этот объём составляющих:

$$M \propto N^{d_F} \quad (73)$$

где M - масса объекта, N - число составляющих её элементов, d_F – фрактальная (хаусдорфова) размерность.

Поскольку фрактальная размерность описывает пространственное распределение элементов, из которых состоит исследуемый объект, то именно этот параметр является истинной структурной характеристикой. Поэтому поиски корреляций между строением полимера и диффузией газов неизменно приводят к фракталам. Именно фрактальная размерность системы определяет процесс массопереноса, а не доля свободного объёма, размер полости, размерный спектр пустот и прочие благоглупости. Поэтому экспериментальному определению этого параметра в полимерах сейчас уделяется повышенное внимание.

Проиллюстрируем использование фрактального анализа на многократно обсуждаемом нами примере связи коэффициентов диффузии простых газов с поперечным сечением их молекул.

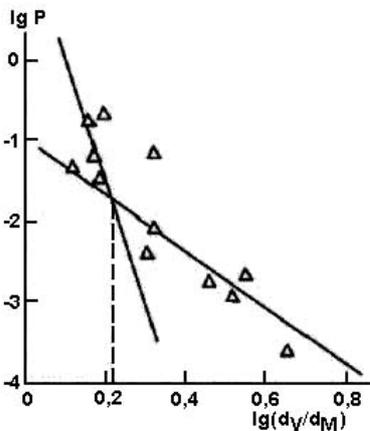
Эту связь часто представляют в виде:

$$\lg D = k_1 - k_2(d_M^2) \quad (74)$$

где k_1 и k_2 – изотермические константы для данного полимера, d_M - эффективный диаметр молекулы диффундирующего газа.

Соотношение (74) позволяет достаточно точно определить величины D , но наличие эмпирических констант, тем более различающихся для разных температур, делает прогнозирование величины D достаточно затруднительным. Кроме того, в Ур.74 отсутствуют какие-либо структурные характеристики полимера, хотя они могут входить в константы k_1 и k_2 неявным образом.

Рис. 17. Зависимость коэффициента газопроницаемости P от отношения диаметров микрополости свободного объёма и молекулы газа-пенетранта (d_V/d_M) в двойных логарифмических координатах для ПЭ.



Фрактальная модель диффузии газов в непористых полимерах использует такие параметры, как относительный свободный объём и размер микрополости этого объёма, через которые в полимерах реализуются процессы газопереноса.

С учётом фрактальность транспортных путей, коэффициент диффузии:

$$D = D_{00} f_V \left(\frac{d_V}{d_M} \right)^{2 \frac{D_n - d_s}{d_s}} \quad (75)$$

где D_{00} - константа, f_V - относительный флуктуационный свободный объём полимера, d_V – диаметр микрополости этого объёма, d_M – диаметр молекулы газа, D_n - размерность структуры полимера, контролирующая процессы переноса, d_s - спектральная (фрактальная) размерность, характеризующая степень связности структуры.

Константа растворимости:

$$S = S_{00} S_M^2 \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_{ef} \quad (76)$$

где S_{00} - константа, S_M - эффективная площадь поперечного сечения и диаметр молекулы газа, соответственно, D_F – размерность областей локализации избыточной энергии, $(\varepsilon/k)_{ef}$ эффективная силовая постоянная потенциала Ленард-Джонса, рассчитанная для взаимодействий газ-газ.

Коэффициент селективности двух газов i и j на полимерной мембране определяется так:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{d_{Mi}}{d_{Mj}} \right)^{D_f} \frac{\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_{eff} \left(\frac{d_V}{d_{Mj}} \right)^{2 \frac{D_n - d_s}{d_s}}}{\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_{eff} \left(\frac{d_V}{d_{Mi}} \right)^{2 \frac{D_n - d_s}{d_s}}}, \quad (77)$$

где показатели в последнем множителе правой части уравнения (77) записаны в таком виде потому, что в общем случае для одной и той же полимерной мембраны величины D_n могут быть разными для различных газов i и j в зависимости от величины d_M .

В качестве D_n могут быть использованы две размерности: фрактальная размерность структуры полимера d_F или размерность областей локализации избыточной энергии D_F , связанные между собой соотношением:

$$D_F = 1 + \frac{1}{3 - d_F}. \quad (78)$$

Относительная доля областей локального порядка (кластеров) определяются из перколяционного соотношения:

$$\varphi_{кл} = 0,03(1 - k)(T^* - T)^{0,55}, \quad (79)$$

где T^* - температура разрушения локального порядка, равная температуре стеклования T_c для аморфных и температуре плавления $T_{пл}$ для аморфно-кристаллических полимеров; T - температура испытаний ($T=293$ К).

Фрактальную размерность структуры полимера d_f согласно уравнению:

$$d_F = 3 - 6 \sqrt{\frac{\varphi_{кл}}{C_\infty S_M}} \quad (80)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости цепи (для полиэтилена $C_\infty=6,7$), S_M - площадь поперечного сечения макромолекулы в Å^2 (для полиэтилена $S_M=18,3 \text{ Å}^2$). Для расстеклованных (каучукообразных) полимеров $d_F=2,90$, для полиэтилена (ПЭ): $d_F=2,77$, $D_F=5,4$; для поливинилтриметилсилана (ПВТМС): $d_F=2,83$, $D_F=7$ и для полиизопрена (ПИ) и для ПДМС $d_F=2,90$, $D_F=1$.

Для линейных ПЭ и ПВТМС спектральная размерность структуры полимера $d_s=1,0$, а для сшитого каучука ПИ $d_s=1,33$. $f_V=0,113\alpha_{рых}$, где $0,113$ - величина свободного объема расстеклованного полимера, а $\alpha_{рых}$ - относительная доля рыхлоупакованных областей полимера, принимаемая для аморфно-кристаллического равной $(1-\varphi_k)$, для стеклообразного ПВТМС равной $(1-\varphi_{кл})$ и для каучукообразного полиизопрена $\alpha_{рых}=0$.

Рассмотрим критерий выбора размерности D_n в показателе Ур.2. При малых значениях $d_M < d_n$, в качестве D_n , выбирают размерность d_F и такой механизм назван структурным. По мере приближения d_M к d_V молекулу газа начинает влиять подвижность стенок микрополости, которыми являются колеблющиеся фрагменты макромолекул. В свою очередь, размерность указанных стенок примерно равна D_F и это определяет выбор именно этой размерности в качестве D_n . Этот механизм газопереноса назван молекулярным. Указанное изменение механизма газопереноса легко проследить, нанеся на график зависимость коэффициента газопроницаемости P или диффузии D , как функции отношения (d_n/d_M) в двойных логарифмических координатах. Такая зависимость для ПЭ показана на **Рис. 18**. По существу, наклон этой зависимости характеризует величину показателя Ур.2. При $(d_n/d_M)=1,245$ на зависимости обнаруживается перегиб, показывающий переход от структурного (для $d_M < 0,514$ нм) механизма к молекулярному (для $d_M > 0,514$ нм). Таким образом, для ПЭ на зависимости реализуются размерности оба механизма и выбор D_n , определяется размером молекулы диффундирующего газа. Для ПИ $d_n > d_M$ и $D_n=d_F$, а для ПВТМС величины d_n и d_M близки и поэтому $D_n=D_F$.

Константа D_{00} в Ур.2 оказалась примерно одинаковой для полимеров с расстеклованной аморфной фазой (ПЭ и ПИ) и равной $3,8 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, но она значительно меньше для стеклообразного ПВТМС, для которого $D_{00} \approx 4,33 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Для евклидовых объектов с размерностью d (очевидно, в нашем случае $d=3$) $d_f=d_s=d$ и тогда $D_{00}=D/f_V$, т.е., равна коэффициенту диффузии гипотетического полимера с $d_f=d$ и $f_V=1$.

Логарифмирование уравнения (78) дает:

$$\lg D = \lg(D_{00} f_V) + \frac{D_n - d_s}{d_s} \lg \left(\frac{d_V}{d_M} \right)^2 \quad (82)$$

Тогда

$$k_1 = \lg(D_{00}f_V) \quad (83)$$

и

$$k_2 = \frac{D_n - d_s}{d_s}. \quad (84)$$

Очевидно, что величина D снижается по мере роста d_M . На величину D влияют следующие факторы: пористость полимера, которая в случае непористых мембран соответствует величине флуктуационного свободного объема, а также размер микрополости этого объема, характеристика молекулы газа-пенетранта (ее эффективный диаметр) и структурные показатели (размерности D_F , d_F и d_S).

Замечание. Процессы переноса углеводородов в полимерах часто исследуют в рамках мультифрактального формализма, где размерность D_F не является постоянной, как в случае монофрактального представления, а зависит от масштаба измерения (в данном случае d_M).

Было получено следующее соотношение между D_F и $(\varepsilon/k)_{ef}$:

$$D_F = 1,33 + 0,0182 \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_{ef}. \quad (85)$$

Полученный таким образом спектр $D_F(d_M)$ принимают одинаковым для всех полимеров и считают $D_n = d_f$, что является грубыми приближениями.

Как известно, процессы переноса на фрактальных (самоподобных) объектах называются странными или аномальными. Среднеквадратичное удаление блуждающей частицы $\langle \bar{r}^2 \rangle$ описывается так:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = 2 \cdot t^\mu \quad (86)$$

где D – обобщенный коэффициент переноса, t – время, μ – показатель.

$$\mu = \frac{2}{d_w} = 2(3 - d_F) \quad (87)$$

где d_F – фрактальная размерность, характеризующая структуру полимера; d_w – размерность траектории блуждания молекулы диффундирующего газа.

В узком смысле слова термин «странный перенос» предполагает нелинейную ($\mu \neq 1$) зависимость $\langle \bar{r}^2 \rangle$ от t . Величина μ варьируется следующим образом:

$$0 \leq \mu \leq 2. \quad (88)$$

При $0 \leq \mu < 1$ говорят о субдиффузионном процессе переноса, при $1 < \mu \leq 2$ – о супердиффузионном, а при $\mu > 2$ – о супербаллистическом процессе.

Рассмотрим экспериментальные зависимости коэффициента диффузии по метану D_{CH_4} от температуры стеклования T_c для 11 полимеров (Рис. 18). Видно, что при $T_c > 440$ К наблюдается резкий рост D по мере увеличения T_c в довольно узком интервале температур (440-540К). Кроме того, при $T_c \approx 440$ К величина d_w достигает значения случайного броуновского движения ($d_w = 2$) и при дальнейшем росте T_c $d_w < 2$, т.е., происходит переход к баллистическим траекториям.

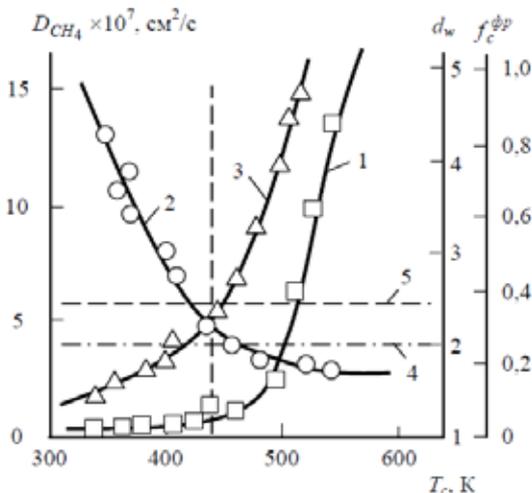
Получить объяснение этим изменениям процесса переноса можно в рамках фрактальной теории свободного объема. Однако теперь описанное ранее, представление микрополостей флуктуационного свободного объема, через которые реализуется диффузия в полимерах, в виде трехмерной сферы является упрощенным и более точно рассматривать эту микрополость как D_F -мерную сферу (D_F – размерность областей локализации избыточной энергии, равная $1 + (3 - d_F)^{-1}$). В такой трактовке объем микрополости V_f дается следующим образом:

$$V_f = \frac{\pi^{\frac{D_F}{2}} r_V^{D_F}}{\left(\frac{D_F}{2} \right)!}, \quad (89)$$

где r_V – радиус микрополости свободного объема.

Рис. 18. Зависимости D_{CH_4} (1), d_w (2) и f_F (3) от T_c . 4 – размерность броуновского движения, 5 – порог перколяции по схеме перекрывающихся сфер.

Если обозначить объем микрополости в трехмерном представлении как V_f , относительный фрактальный свободный объем f_F можно



рассчитать так:

$$f_F = f_V \frac{V_F}{V_V}, \quad (90)$$

где относительную долю флуктуационного свободного объема f_V можно принять равной 0,060 для твердофазных полимеров.

Зависимость рассчитанной таким образом величины f_F от T_c показана на **Рис. 18** (кривая 3). Как и следовало ожидать, наблюдается увеличение f_F по мере роста T_c и при $T_c \approx 440$ К величина f_F достигает порога перколяции в предположении схемы перекрывающихся сфер (микрополостей), равного $0,34 \pm 0,01$. Иначе говоря, согласно теории перколяции при $T_c \approx 440$ К в полимерной мембране формируется каркас соединенных между собой микрополостей свободного объема, что облегчает условия диффузии молекул газа, определяет критерий $d_w < 1$ и резко повышает коэффициент диффузии D_{CH_4} .

Таким образом, переход от субдиффузионного режима к супердиффузионному обусловлен структурным фактором – образованием непрерывного перколяционного каркаса микрополостей. При этом на микроскопическом уровне процесс выглядит скорее как баллистический, чем диффузионный ($\mu > 1$, $d_w < 2$). Для супербаллистического процесса $\mu > 2$, $d_F < 2$. Из уравнения, связывающего d_F и коэффициент Пуассона ν , характеризующего упругие свойства материала

$$d_F = 2(1 + \nu) \quad (91)$$

определим, что в этом случае $\nu < 0$. Отрицательные значения ν типичны для пористых твердых тел, потому супербаллистический перенос реализуется только в пористых мембранах.