

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ/МОНТМОРИЛЛОНИТ

Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия, e-mail:
i_dolbin@mail.ru*

Выполнен структурный анализ процесса газопроницаемости для нанокomпозитов полиэтилен низкой плотности/монтмориллонит. Для описания структуры нанокomпозитов использована перколяционная модель, а для трактовки процесса газопроницаемости – мультифрактальная концепция. Последняя модель предполагает, что для реализации процессов газопереноса задействуется только та часть полимерной матрицы, которая содержит микрополости флуктуационного свободного объема с размером, равным или больше размера молекулы газа-пенетранта. Полученные результаты показали, что предложенная мультифрактальная модель позволяет описать процесс газопереноса с достаточно высокой точностью, превышающей точность экспериментального определения коэффициента газопроницаемости. Кроме того, анализ процесса газопроницаемости для ряда газов-пенетрантов позволил подтвердить мультифрактальную природу структуры полимерной матрицы и выяснить тип структуры органоглины для рассматриваемых нанокomпозитов. Следовательно, предложенная мультифрактальная модель может быть использована для прогнозирования параметров процесса газопереноса и выяснения структурных деталей нанокomпозитов полимер/органоглина.

Ключевые слова: нанокomпозит, органоглина, газопроницаемость, структура, мультифрактальная модель.

THE PERMEABILITY TO GAS MULTIFRACTAL MODEL OF NANOCOMPOSITES POLYETHYLENE LOW DENSITY/MONTMORILLONITE

Dzhangurazov B.Zh., Kozlov G.V., Mikitaev A.K.

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, Russia, e-mail: i_dolbin@mail.ru

This work studies the structural grounds of gas transport processes in nanocomposites low density polyethylene/montmorillonite. The quantitative structure description was performed within the frameworks of a modified percolation model, allowing the considered nanomaterial structural elements identification. Gas transport processes were described within the frameworks of multifractal model, which supposes, that the indicated processes can be realized in polymer matrix part only, namely, in that its part, where fluctuational free volume microvoids sizes are equal or larger than gas-penetrant molecule size. Such approach allows to obtain precise enough (within the limits of 6 %) permeability to gas coefficient description for the studied nanocomposites. The structural analysis of meandering and immobility chains coefficients was performed, which were determined earlier empirically only. Besides, the offered model confirmed the studied nanocomposites polymer matrix structure multifractal nature and allowed to make more precise organoclay structure type in them (intercalated or exfoliated one). This study is the first example of multifractal formalism application for gas transport processes description in nanocomposites polymer/organoclay. The high enough precision of the obtained theoretical results allows to use this treatment for nanocomposites polymer/organoclay permeability to gas coefficient prediction and determination of these nanomaterials structural characteristics.

Key words: nanocomposite, organoclay, permeability to gas, structure, multifractal model.

В последние 15 лет большой интерес вызывает разработка нанокompозитов полимер/органоглина из-за значительного улучшения их физических и механических свойств по сравнению с исходным матричным полимером при небольших (не более 10 масс %) содержаниях нанонаполнителя [1; 2]. Одним из указанных изменений свойств этих нанокompозитов является существенное снижение коэффициента газопроницаемости P . Так, в ряде работ [3–7] было показано, что введение в полиэтилены монтмориллонита при объемном содержании последнего 0,005–0,035 снижает величину P в несколько раз по сравнению с исходным матричным полимером. Выполненный авторами указанных работ анализ этого эффекта предполагает, что снижение коэффициента газопроницаемости связано не с изменением структуры матричного полиэтилена при введении нанонаполнителя (монтмориллонита), а со значительным увеличением извилистости пути молекул газа при диффузии через пленку нанокompозита, содержащую анизотропные частицы монтмориллонита. Как правило, при описании этого эффекта используются модели, где основным параметром является отношение сторон пластины монтмориллонита, т.е. уровень ее анизотропии [4; 8]. Однако существуют и другие модели, описывающие этот эффект, которые учитывают характеристики как структуры нанокompозита, так и молекулы газа-пенетранта. Например, мультифрактальная модель [9] позволяет количественную оценку степени извилистости пути молекул газа-пенетранта через полимерный материал. Поэтому целью настоящей работы является структурный анализ эффекта снижения коэффициента газопроницаемости нанокompозитов полиэтилен низкой плотности/монтмориллонит [4] с использованием мультифрактальной модели [9].

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки Dowlex-2032, имеющий показатель текучести расплава 2,0 г/10 мин и плотность 0,926 г/см³, что соответствует степени кристалличности 53%. В качестве нанонаполнителя использован модифицированный Na⁺-монтмориллонит (ММТ), полученный реакцией обмена катионов между ММТ и ионами четвертичного аммония [4].

Нанокompозиты полиэтилен низкой плотности/монтмориллонит (ПЭНП/ММТ) приготовлены смешиванием компонентов в расплаве с использованием двухшнекового экструдера Нааке при температуре 473 К [4].

Образцы для испытаний на растяжение получены инъекционным литьем на литьевой машине Arburg Allrounder 305-210-700 при температуре 463 К и давлении 35 бар. Испытания на растяжение выполнены на приборе Instron модели 1137 с

непосредственным получением цифровых данных при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 3,35 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Средняя погрешность определения модуля упругости составляла 7%, предела текучести – 2% [4].

Коэффициент газопроницаемости измерен на пленочных образцах нанокмозитов, полученных прессованием под давлением, которые имели толщину 150 мкм. Коэффициенты газопроницаемости по кислороду (O_2), азоту (N_2) и двуокиси углерода (CO_2) измерены при температуре 308 К методом переменного объема при постоянном давлении [4].

Основное уравнение фрактальной модели процессов газопереноса имеет вид [9]:

$$P = P_0 f_c (d_h / d_m)^{2(D_n - d_s)/d_s}, \quad (1)$$

где P_0 – константа, f_c – относительный флуктуационный свободный объем, d_h и d_m – диаметры микрополости свободного объема и молекулы газа-пенетранта, соответственно, D_n – размерность структуры, контролирующая процессы газопереноса, d_s – спектральная размерность, принимаемая для линейного ПЭНП равной 1,0 [10].

Из уравнения (1) следует, что построение зависимости $P(1/d_m)$ при $d_h = \text{const}$ и $d_s = \text{const}$ должно дать линейную корреляцию, из наклона которой можно определить величину показателя $2(D_n - d_s)/d_s$ в уравнении (1) и, следовательно, размерность D_n . Как показано ранее [9], для полимерных материалов могут быть реализованы два механизма газопереноса: структурный или молекулярный в зависимости от величины отношения (d_h/d_m) . При $(d_h/d_m) > 1,7$ взаимодействие молекул газа-пенетранта и стенок микрополости свободного объема отсутствует, и в этом случае величина D_n принимается равной фрактальной (хаусдорфовой) размерности структуры d_f . При $(d_h/d_m) \leq 1,7$ молекула газа-пенетранта взаимодействует со стенками указанных микрополостей, чья размерность примерно равна размерности областей локализации избыточной энергии D_f и тогда $D_n = D_f$. Очевидно, что для первого механизма существует общее для всех фрактальных объектов ограничение: $d_f \leq d$, где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае $d=3$).

Объемную долю нанонаполнителя φ_n определяли согласно известному уравнению [11]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – плотность монтмориллонита,

примерно равная 2000 кг/м^3 [4].

Построение указанных выше зависимостей $P(1/d_m)$ для исходного ПЭНП и нанокомпозитов ПЭНП/ММТ с содержанием ММТ $\phi_n=0,005, 0,015, 0,025$ и $0,035$ приведено на рис. 1, откуда следует, что эти зависимости действительно линейны, их наклон для пяти исследуемых материалов (включая матричный ПЭНП) одинаков и величина $D_n \approx 8,7$. Исходя из сказанного выше, следует принять $D_n = D_f$. Как известно [12], размерности D_f и d_f связаны между собой соотношением:

$$D_f = 1 + \frac{1}{3 - d_f}. \quad (3)$$

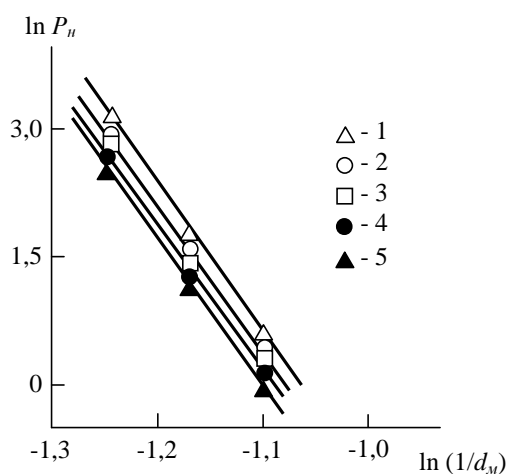


Рис. 1. Зависимости коэффициента газопроницаемости P_n от обратной величины диаметра молекулы газа-пенетранта d_m в двойных логарифмических координатах для матричного ПЭНП (1) и нанокомпозитов ПЭНП/ММТ с объемным содержанием нанонаполнителя 0,005 (2), 0,015 (3), 0,025 (4) и 0,035 (5).

Из уравнения (3) следует, что $d_f = 2,87 = \text{const}$. Оценить величину d_f структуры исследуемых нанокомпозитов можно еще одним способом, а именно применением уравнения [12]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (4)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [13]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (5)$$

где σ_T – предел текучести, E_n – модуль упругости нанокомпозита.

Расчет согласно уравнению (4) показал, что величина d_f для исследуемых

нанокомпозитов варьируется в пределах 2,558–2,730 и это согласно уравнению (3) соответствует $D_f=3,36-4,70$. Полученные таким образом значения D_f существенно ниже соответствующей размерности, оцененной из графиков рис. 1 ($D_f \approx 8,7$). Это расхождение обусловлено мультифрактальной природой структуры полимерной матрицы исследуемых нанокомпозитов. Как известно [9; 11], указанная структура описывается классической куполообразной мультифрактальной диаграммой $(d_f-2)(d_h)$, где d_h – диаметр микрополости свободного объема. В процессах переноса задействованы только те микрополости, которые отвечают условию $d_h \geq d_m$. Поэтому размерность d_f доступной для переноса части полимерной матрицы будет больше, чем ее усредненная величина, полученная согласно уравнению (4). Такое же утверждение справедливо и для размерности D_f (уравнение (3)).

Ранее было показано [14], что величину P для аморфно-кристаллического полимера можно записать так:

$$P = \frac{P_{ам}}{\tau\beta}, \quad (6)$$

где P – коэффициент газопроницаемости для полностью аморфного полимера, τ – коэффициент извилистости, обусловленный сложностью путей переноса газов между кристаллитами и зависящий не только от степени кристалличности K , но и от величины формы и распределения кристаллитов (и частиц наноапполнителя в рассматриваемом случае) по размерам, β – коэффициент неподвижности цепей, зависящий от уровня молекулярной подвижности и предполагаемый постоянным в силу условия $d_f = \text{const}$.

В работе [9] было показано, что в рамках мультифрактальной модели процессов газопереноса величина τ определяется так:

$$\tau = \frac{1}{\alpha_{ам}^{доcm}}, \quad (7)$$

где $\alpha_{ам}^{доcm}$ – доступная для диффузии газа с диаметром молекулы d_m часть аморфной фазы $\alpha_{ам}$, равная [9]:

$$\alpha_{ам}^{доcm} = \alpha_{ам}^{d_m}. \quad (8)$$

Значения d_m для исследуемых газов приведены в работе [15]. Отметим, что при относительной доле аморфной фазы $\alpha_{ам}=0,47$ ее доступная для процессов переноса часть $\alpha_{ам}^{доcm}$, отвечающая условию $d_h \geq d_m$, варьируется в пределах 0,043–0,112, т.е. существенно меньше и соответствует критерию $d_f \geq 2,87$. Величину $\alpha_{ам}$ в случае исследуемых нанокомпозитов можно определить следующим образом. Предполагается,

что кристаллиты, нанонаполнитель и плотноупакованные на поверхности слоевого интеркалированного ММТ межфазные области с относительной долей $\Phi_{мф}$ непроницаемы для диффузии, и в этом случае:

$$\alpha_{ам} = 1 - K - \Phi_n - \Phi_{мф} . \quad (9)$$

Соотношение между $\Phi_{мф}$ и Φ_n для интеркалированного ММТ имеет вид [11]:

$$\Phi_{мф} = 0,955\Phi_n . \quad (10)$$

Тогда теоретический коэффициент газопроницаемости нанокомпозитов P_n^T можно определить согласно уравнению [9]:

$$P_n^T = P_{ПЭ} \left(\frac{\alpha_{ам,н}}{\alpha_{ам,ПЭ}} \right)^{d_m} , \quad (11)$$

где $P_{ПЭ}$ – коэффициент газопроницаемости матричного полимера (ПЭНП) по данному газу, $\alpha_{ам, н}$ и $\alpha_{ам, ПЭ}$ – относительные доли аморфной фазы для нанокомпозитов ПЭНП/ММТ и матричного ПЭНП, соответственно.

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально P_n и рассчитанных согласно уравнению (11) коэффициентов газопроницаемости для исследуемых нанокомпозитов ПЭНП/ММТ по трем газам (O_2 , N_2 и CO_2). Как можно видеть, получено превосходное соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение P_n и P_n^T составляет $\sim 5,5\%$, что существенно ниже погрешности эксперимента при определении коэффициента газопроницаемости [16]), которое подтверждает корректность предложенной мультифрактальной модели.

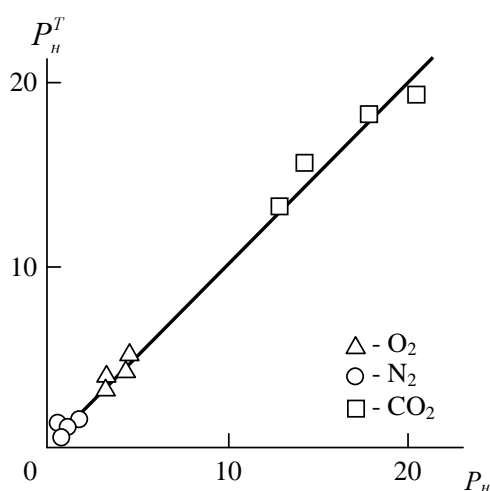


Рис. 2. Сравнение экспериментальных P_n и рассчитанных согласно уравнению (11)

P_n^T величин коэффициента газопроницаемости по O_2 (1), N_2 (2) и CO_2 (3) для нанокомпозитов ПЭНП/ММТ. Величины P даны

в единицах Баррера: $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см.ртутн.столба})$.

Таким образом, предложенная мультифрактальная модель позволяет корректное количественное теоретическое описание снижения коэффициента газопроницаемости нанокompозитов ПЭНП/ММТ по мере увеличения содержания нанонаполнителя при учете роли межфазных областей в наблюдаемом эффекте. Рассмотрена структурная трактовка коэффициента извилистости. Теоретические оценки подтвердили как мультифрактальную природу структуры полимерной матрицы нанокompозитов, так и интеркаляцию слоевого нанонаполнителя.

Список литературы

1. Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E. Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes // *Adv. Polymer Sci.* – 1999. – Vol. 138. – № 1. – P. 107–147.
2. LeBaron P.C., Wang Z., Pinnivaia T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview // *Appl. Clay Sci.* – 1999. – Vol. 15. – № 1. – P. 11–29.
3. Ковалева Н.Ю. [и др.] Синтез нанокompозитов на основе полиэтилена и слоистых силикатов методом интеркаляционной полимеризации // *Высокомолекул. соединения. А.* – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 1045–1051.
4. Hotta S., Paul D.R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays // *Polymer.* – 2004. – Vol. 45. – № 21. – P. 7639–7654.
5. Durmus A., Woo M., Kasgöz A., Macosko C.W., Tsapatsis M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties // *Eur. Polymer J.* – 2007. – Vol. 43. – № 14. – P. 3737–3749.
6. Reddy M.M., Gupta R.K., Bhattacharaya S.N., Parthasarathy R. Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites // *Korea-Australia Rheology J.* – 2007. – Vol. 19. – № 3. – P. 133–139.
7. Arunvisut S., Phummanee S., Somwangthanaroj A. Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay nanocomposites // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2007. – Vol. 106. – № 6. – P. 2210–2217.
8. Utracki L.A., Lyngaae-Jorgensen J. Dynamic melt flow of nanocomposites based on poly-ε-caprolactam // *Rheol. Acta.* – 2002. – Vol. 41. – № 3. – P. 394–407.
9. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. – М. : Наука, 2009. – 200 с.
10. Alexander S., Orbach R. Density of states on fractals: “fractons” // *J. Phys. Lett. (Paris).* – 1982. – Vol. 43. – № 17. – P. L625–L631.
11. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Механизмы упрочнения полимерных нанокompозитов. – М. : Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. – 240 с.
12. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. – М. : Изд-во Министерства обороны СССР, 1991. – 404 с.
13. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск : Наука, 1994. – 261 с.
14. Ash R., Barrer R.M., Palmer D.G. Solubility and transport of gases in nylon and

- polyethylene // Polymer. – 1970. – Vol. 11. – № 8. – P. 421–430.
15. Тепляков В.В., Дургарьян С.П. Корреляционный анализ параметров газопроницаемости полимеров // Высокомолекул. соединения. А. – 1984. – Т. 24. – № 7. – С. 1498–1505.
16. Роджерс К.Е. Проницаемость и химическая стойкость // Конструкционные свойства пластмасс / ред. Бэр Э. – М. : Химия, 1967. – С. 193–273.

Рецензенты:

Алоев В.З., д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики Кабардино-Балкарской государственной сельскохозяйственной академии Департамента научно-технической политики Министерства образования и науки РФ, г. Нальчик.

Шогенов В.Н., д.ф.-м.н., заместитель директора по науке Учреждения Российской академии наук Института экологии горных территорий КБНЦ РАН, г. Нальчик.

Работа получена 13.12.2011