

Режимы диффузии и фрактальный свободный объем в твердофазных полимерах

Козлов Г.В., Долбин И.В.

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН

Процессы переноса на фрактальных (самоподобных) объектах называются странными или аномальными. Среднеквадратичное удаление блуждающей частицы $\langle r^2 \rangle$ описывается так [1]:

$$\langle r^2 \rangle = 2D \times t^\mu, \quad (1)$$

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

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

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

При $0 \leq \mu < 1$ говорят о субдиффузионных процессах переноса, при $1 < \mu \leq 2$ – о супердиффузионных процессах. Также было введено понятие о супербаллистическом процессе, соответствующем условию $\mu > 2$. Показатель μ связан с показателем Херста H так [1]:

$$\mu = 2H. \quad (3)$$

В свою очередь, величина H зависит от структуры полимера, характеризуемой ее фрактальной размерностью d_f [2]:

$$H = 3 - d_f. \quad (4)$$

И наконец, размерность траектории блуждания частицы-диффузанта d_w определяется следующим образом [1]:

$$d_w = H^{-1}, \quad (d_w \geq 1). \quad (5)$$

Очевидно, что изменение режима переноса (диффузии) определяет большое (на порядки величины) изменение коэффициента диффузии. Поэтому важно установить взаимосвязь между структурой полимера и режимом диффузии. Для этой цели будут использованы экспериментальные зависимости коэффициента

диффузии по метану D_{CH_4} от температуры стеклования T_c для 11 полимеров [3].

На рис. 1 приведена зависимость $D_{CH_4}(T_c)$ для указанных 11 полимеров. Как можно видеть, при $T_c > 440$ К наблюдается резкий рост D_{CH_4} по мере увеличения T_c в довольно узком интервале температур (440-540 К). 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 [4]. Как показано ранее [4, 5], 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 $V_h^{\phi p}$ дается следующим образом [5]:

$$V_h^{\phi p} = \frac{\pi^{D_f/2} r_h^{D_f}}{(D_f/2)!}, \quad (6)$$

где r_h – радиус микрополости свободного объема.

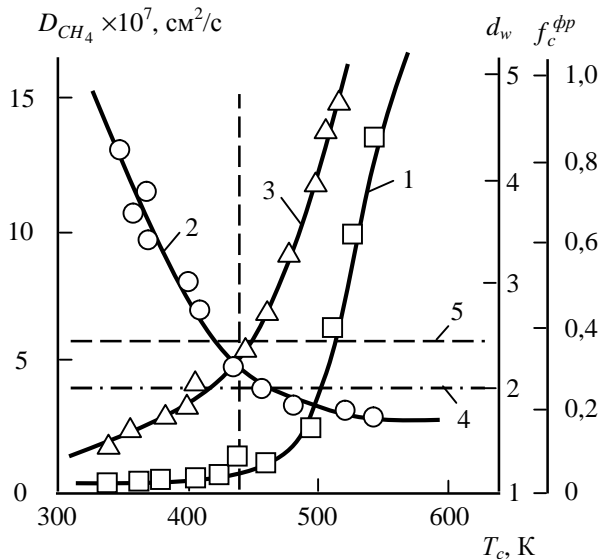


Рис. 1. Зависимости D_{CH_4} (1), d_w (2) и $f_c^{\phi p}$ (3) от T_c . 4 – размерность броуновского движения, 5 – порог перколяции по схеме перекрывающихся сфер.

Если обозначить объем микрополости в трехмерном представлении как V_h , относительный фрактальный свободный объем $f_c^{\phi p}$ можно рассчитать так [5]:

$$f_c^{\phi p} = f_c \frac{V_h^{\phi p}}{V_h}, \quad (7)$$

где относительную долю флуктуационного свободного объема f_c можно принять равной 0,060 для твердофазных полимеров [5].

Зависимость рассчитанной таким образом величины $f_c^{\phi p}$ от T_c показана на рис. 1 (кривая 3). Как и следовало ожидать, наблюдается увеличение $f_c^{\phi p}$ по мере роста T_c и при $T_c \approx 440$ К величина $f_c^{\phi p}$ достигает порога перколяции в предположении схемы перекрывающихся сфер (микрополостей), равного $0,34 \pm 0,01$ [4]. 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-диффузанта, определяет критерий $d_w < 1$ и резко повышает коэффициент диффузии D_{CH_4} .

Необходимо дать пояснения относительно абсолютных величин $f_c^{\phi p}$, которые при расчете по уравнению (9) могут превышать 1,0, что на первый взгляд представляется физическим абсурдом. На самом деле это означает локальный «всплеск» величины $f_c^{\phi p}$ в пределах флуктуаций усредненной величины f_c , когда $V_h^{\phi p} > 16,7V_h$. С учетом большого общего количества микрополостей ($\sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$) такой «всплеск» для ограниченного их числа оставляет величину f_c практически неизменной, но может сильно влиять на локальные свойства полимера на молекулярном уровне.

Таким образом, изложенные выше результаты предполагают, что 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 ($\mu > 1$, $H > 0,5$ и $d_w < 2$) [1]. Для супербаллистического процесса ($\mu > 2$, $H > 1$) согласно (4) получим $d_f < 2$. Из уравнения, связывающего d_f и коэффициент Пуассона ν

$$d_f = 2(1 + \nu) \quad (8)$$

определим, что в этом случае $\nu < 0$. Как известно, отрицательные значения ν типичны для пористых твердых тел. Следовательно, супербаллистический перенос может быть реализован только в пористых полимерных мембранах.

Список литературы

1. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики. Успехи физических наук, 2004, т. 174, № 8, с. 809-852.
2. Шогенов В.Х., Ахкубеков А.А., Ахкубеков Р.А. Метод дробного дифференцирования в теории броуновского движения. Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион, 2004, № 1, с. 46-50.
3. Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шанторович В.П., Ямпольский Ю.П. Изучение методом аннигиляции позитронов микроструктуры полимеров и ее связь с их диффузионными свойствами. Высокомолекулярные соединения А, 1987, т. 29, № 1, с. 192-197.
4. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.
5. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Липатов Ю.С. Структурный анализ флуктуационного свободного объема в аморфном состоянии полимеров. В кн.: Успехи в области физико-химии полимеров. М., Химия, 2004, с. 412-474.