

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ

Рассматривается вероятностный подход к моделированию проницаемости поверхностно-модифицированных полимерных пленок на примере полимерных пленок с нанокompозитами.

Ключевые слова: пленка, проницаемость, нанослой.

M.V. Gagarin¹, D.E. Baranov¹, V.A. Turchenkov¹

SIMULATION OF NANOCOMPOSITE PERMEABILITY

The probability approach for simulating the permeability of surface-modified polymer films is considered with the use of polymer films with nanocomposites, as an example.

Keywords: film, permeability, nanolayer.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Вопрос проницаемости мембран возник очень давно, но до сих пор является актуальным как в прикладном, так и в теоретическом плане. Применительно к проницаемости пленок в последнее время особенно широко обсуждаются методы поверхностной модификации полимеров, приводящие к существенному изменению их свойств. Набор этих методов достаточно разнообразен – от химических реакций (фторирование, сульфирование [1–2], другие реакции замещения водорода или даже групп атомов) и различных физических воздействий (тепловое поле, обработка излучением, в том числе в сочетании с предшествующим/последующим механическим воздействием) до создания на поверхности пленок гетероструктур различной степени регулярности. Интерес к такого рода структурам значительно возрос ввиду частого упоминания наноматериалов в связи с модификацией полимеров.

В данной статье будет развит вероятностный подход к оценке проницаемости полимерных пленок, поверхность которых обработана нанокompозитами. Под такими пленками будем понимать полимерные пленки с непроницаемыми наночастицами наполнителя, ориентированными преимущественно вдоль поверхности пленки.

В основе подхода лежит предположение, что механизм снижения проницаемости (повышения барьерных свойств) полимерных пленок с нанокompозитами обусловлен формированием в модифицированном слое полимера благодаря присутствию в нем наночастиц системы разветвленных ла-

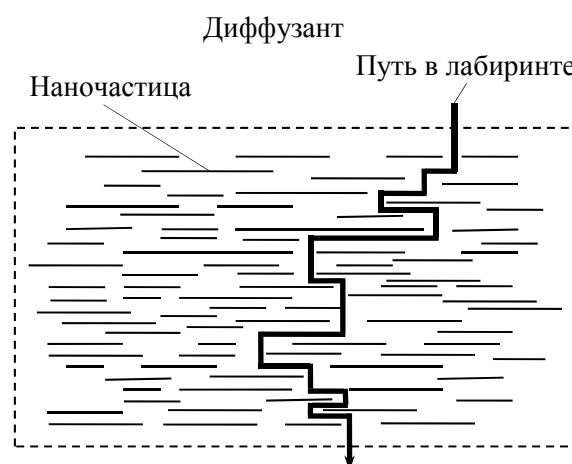


Рис. 1. Формирование системы лабиринтов в пленке, поверхностно модифицированной нанокompозитами

биринтов. Сами наночастицы выступают в роли непроницаемой границы коридоров лабиринта. Система лабиринтов (рис. 1) служит причиной извилистого и усложненного, а значит – более длинного пути прохождения молекул диффузанта через пленку, соответственно, снижается ее проницаемость.

Оценим проницаемость модифицированной пленки по сравнению с исходной, используя вероятностный подход. В этом случае необходимо рассматривать проникание сквозь пленку отдельной молекулы. Ее последовательное прохождение по лабиринту состоит из входа в лабиринт и собственно движения по лабиринту.

Модификация пленки нанокompозитом приводит к появлению непроницаемых для молекул преград, поэтому вероятность входа в лабиринт для произвольной молекулы диффузанта, контактирующей с пленкой, пропорциональна отношению площади, не занятой наночастицами ($S_{\text{своб}}$), ко всей площади поверхности пленки (S):

$$P_{\text{вх}} = \frac{S_{\text{своб}}}{S} = 1 - \alpha_n, \quad (1)$$

где α_n – доля поверхности пленки, покрытая сплошными нанопластинками, в ближайшем к поверхности нанослое.

Движение молекулы диффузанта по лабиринту включает в себя «диффундирование» молекулы от преодоленного нанослоя к нанослою, который предстоит преодолеть (применительно к рис. 1 – это «вертикальные перемещения»), и от точки выхода из предыдущего нанослоя до точки входа в последующий нанослой (применительно к рис. 1 – «горизонтальные перемещения»). Вследствие большого числа «горизонтальных» перемещений путь молекулы диффузанта – по сравнению с исходной пленкой – существенно возрастает. Обратную величину относительного удлинения пути молекул ($F_{\text{удл}}$) в модифицированной пленке (по сравнению с исходной) можно оценить по формуле:

$$F_{\text{удл}} = \frac{d_{\text{пл}}}{d_{\text{пл}} + M(l) \cdot (N - 1)}, \quad (2)$$

где $d_{\text{пл}}$ – толщина пленки; $M(l)$ – математическое ожидание расстояния (вдоль поверхности пленки) между проходами в лабиринте от предыдущего слоя к последующему, определяемое без учета выбора кратчайшего расстояния, так как для молекулы эти направления равновероятны; N – количество слоев нанопластин.

Для равномерного распределения нанопластин по длине имеем:

$$M(l) = L/2, \quad (3)$$

где L – средняя длина нанопластины (заметим, что при выборе кратчайшего расстояния результат в 2 раза меньше).

С учетом большого числа нанослоев ($N \gg 1$) получим упрощенную формулу:

$$F_{\text{удл}} = \frac{2W}{2W + L}, \quad (4)$$

где $W = \frac{d_{\text{пл}}}{N}$ – толщина нанослоя.

С учетом уменьшения вероятности проникания в пленку и удлинения пути молекул диффузанта, проницаемость модифицированной пленки равна:

$$P = P_0 \cdot P_{\text{вх}} \cdot F_{\text{удл}}, \quad (5)$$

где P_0 – проницаемость исходной пленки; P – проницаемость новой наносистемы (модифицированная нанокompозитами пленка).

Полученная формула полностью соответствует известному уравнению Нильсена для газопроницаемости:

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi S}{\tau}, \quad (6)$$

где $\frac{P_s}{P_p}$ – относительная проницаемость исходной пленки по отношению к модифицированной;

$\tau = 1 + \frac{L}{2W}$ – функция «извилистости» пути.

Формула Нильсена проста, использует понятные характеристики и позволяет быстро выполнить оценочные расчеты по изменению проницаемости. Однако она обладает существенными недостатками.

Для наночастиц отношение $L/2W$ может достигать нескольких тысяч [3], что в соответствии с формулой (6) должно приводить к соответствующему снижению проницаемости. Однако в экспериментах на нанокompозитах такого типа достигнуто не столь значительное снижение проницаемости (до одного порядка [4]).

Это может быть вызвано рядом причин:

- значение функции «извилистости» пути для реальной структуры нанокompозита гораздо ниже теоретического, рассчитанного для идеальной структуры (см. рис. 1), так как наночастицы могут располагаться хаотично в объеме пленки;

- хаотичное расположение наночастиц в поверхностном слое пленки увеличивает вероятность входа в лабиринт, по сравнению с теоретическими расчетами для строго горизонтального расположения;

- не учтена возможность увеличения интенсивности прохождения молекул через наносистему при больших градиентах концентраций до и после преграды из нанокompозита;

- хаотичное расположение наночастиц может приводить к появлению «туннелей» в системе лабиринтов, по которым диффузант попадает на другую сторону пленки (т. е. как в случае немодифицированной системы).

Кроме того, есть точка зрения [5], что удлинение пути молекул диффузанта не приводит к значительному уменьшению проницаемости и подобная структура может только замедлить диффузию, искусственно изменяя направление перемещения диффузанта в модифицированной пленке.

Если при оценке барьерных свойств модифицированной пленки основываться на этих допущениях, то основной причиной снижения проницаемости будет уменьшение вероятности «входа» в модифицированную пленку, а также «выхода» из нее. Это вызвано тем, что поступление диффузанта в пленку и выход из пленки могут осуществляться не по всей поверхности, при этом за счет боковых ответвлений объем пленки для диффузии не закрыт, так как коридоры-

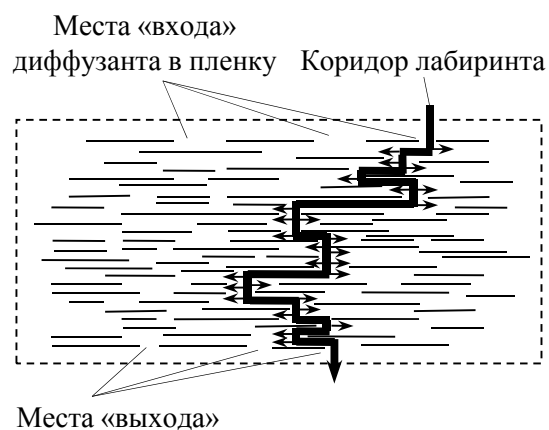


Рис. 2. Диффузионные потоки в системе коридоров лабиринта (↔ – диффузионные потоки в ответвления коридора лабиринта)

лабиринты связаны друг с другом (рис. 2).

Поэтому для оценки проницаемости модифицированной пленки с учетом хаотичного расположения частиц нанокompозита более применима формула:

$$P=P_0(1-\alpha_n)^2, \quad (7)$$

где α_n – доля поверхности пленки, покрытая сплошными нанопластинками, в ближайшем к поверхности нанослое, с учетом их хаотичного расположения.

Полученный комплекс формул служит для оценки барьерных свойств модифицированных пленок в сравнении с исходными, задавая границы их изменения для различных случаев ориентации частиц нанокompозита – от идеального до хаотичного.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров В.Г., Баранов В.А., Гагарин М.В., Евлампиева Л.А., Столяров В.П. Морфология поверхностного слоя полимеров, модифицированных газообразным фтором //ВМС. Сер. А. 2006. Т. 48. №11. С. 1–9.
2. Назаров В.Г., Баранов В.А., Гагарин М.В., Евлампиева Л.А., Столяров В.П. Моделирование процесса сульфирования и структуры поверхностного слоя полиэтилена //ВМС. Сер. А. 2009. Т. 51. №3. С. 478–488.
3. Чвалун С.Н., Новокшорова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №5. С. 52–57.
4. Бревнов П.Н. Нанокompозиционные материалы на основе полиэтилена и монтмориллонита: синтез, структура, свойства: Автореф. дис. канд. хим. наук: М.: ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова. 2008. 23 с.
5. Абдель-Бари Е.М. Полимерные пленки: Пер. с англ. /Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия. 2006. 352 с.

REFERENCES LIST

1. Nazarov V.G., Baranov V.A., Gagarin M.V., Evlampieva L.A., Stoljarov V.P. Morfologija poverhnostnogo sloja polimerov, modifitsirovannyh gazoobraznym ftorom [The morphology of the surface layer of the polymer-modified fluorine gas] //VMS. Ser. A. 2006. T. 48. №11. S. 1–9.
2. Nazarov V.G., Baranov V.A., Gagarin M.V., Evlampieva L.A., Stoljarov V.P. Modelirovanie processa sulfirovaniya i struktury poverhnostnogo sloja polijetilena [Sulfonation process modeling and structure of the surface layer of polyethylene] //VMS. Ser. A. 2009. T. 51. №3. S. 478–488.
3. Chvalun S.N., Novokshonova L.A., Korobko A.P., Brevnov P.N. Polimer-silikatnye nanokompozity: fiziko-himicheskie aspekty sinteza polimerizaciej *in situ* [Polymer-silicate nanocomposites: physicochemical aspects of the synthesis *in situ* polymerization] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T. LII. №5. S. 52–57.
4. Brevnov P.N. Nanokompozicionnye materialy na osnove polijetilena i montmorillonita: sintez, struktura, svoystva [Nanocomposite materials based on polyethylene and montmorillonite: Synthesis, Structure, Properties]: Avtoref. dis. kand. him. nauk: M.: IHF RAN im. N.N. Semenova. 2008. 23 s.
5. Abdel'-Bari E.M. Polimernye plenki [Polymer films]: Per. s angl. /Pod red. G.E. Zaikova. SPb.: Professija. 2006. 352 s.