

4. Croot Zevert W.T. M., Winnubst A.I.A, Theunissen G.S.A.M., Burggraat A.I. // J. Mater. Science, 1990. — V. 25. — P. 3449–3453.
5. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Jeong Yong Lee, Похолков Ю.П. и др. // Физико-химия ультрадисперсных наносистем, 2003. — С. 336–340.
6. Щедрин Б.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография, 1966. — Т. 11. — № 2. — С. 159–163.
7. Svergun D.I., Semenyak A.V., Feigen L.A. // Acta Cryst., 1988. — A 44. — P. 244–250.
8. Олемской А.И., Флат А.Я. // УФН. -1993. — Т. 163, №12. — С. 1-88.
9. Иванова А.С., Федотов М.А., Литвак Г.С., Мороз Э.М. // Неорг. материалы, 2000. — Т. 36. — № 4. — С. 440–446.
10. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Круглов А.А., Батист А.В. // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 2005. — № 3. — С. 85–90.
11. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 175 с.
12. Белоус А.Г., Пашков Е.В., Макаренко А.Н. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2003. — Т. 1. — С. 85–107.
13. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 244 с.

Ó Горбань О.А., Кулик Ю.О., Кононенко Е.Г., Константинова Т.Е., 2008

УДК: 669.017

**Козлов Г.В., Буря А.И.** (Днепропетровский государственный аграрный университет), **Чайка Л.В.** (ДонНТУ)

### ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗ-ПОЛИМЕР В ПРОЦЕССЕ ДИФфуЗИИ: ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

*Показано существенное влияние взаимодействий газ-полимер на процессы диффузии в полимерных мембранах и выяснен физический смысл этих взаимодействий. Предложенная фрактальная модель микрополостей свободного объема позволяет количественное описание такого влияния. Для полиэтилена появление взаимодействий газ-полимер при диаметрах молекул газа-пенетранта выше критического приводит к значительному снижению коэффициента диффузии.*

Ранее было показано, что линейные зависимости характеристик газопереноса для полимеров (коэффициентов диффузии  $D$  или газопроницаемости  $P$ ) как функция обратной величины диаметра молекулы газа-пенетранта  $d_M$  при некотором значении  $d_M$  обнаруживают резкое изменение наклона [1, 2]. Предполагается, что эта вариация наклона соответствует изменению механизма диффузии: переходу от структурного механизма к молекулярному и наоборот. При малых  $d_M$  молекула газа-пенетранта не взаимодействует со стенками микрополостей свободного объема, через которые реализуется процесс диффузии, и этот процесс протекает по структурному механизму, для которого контролирующей газоперенос размерностью  $D_n$  является фрактальная (хаусдорфова) размерность структуры  $d_f$ . При увеличении  $d_M$  до некоторого критического значения наблюдается взаимодействие молекулы газа-пенетранта со стенками микрополости свободного объема, реализуется молекулярный механизм газопереноса и в качестве  $D_n$  принимается размерность областей локализации избыточной энергии  $D_f$  [2]. Поскольку для реальных полимеров  $D_f > d_f$ , то это приводит к увеличению наклона линейных зависимостей  $D(1/d_M)$  в двойных логарифмических координатах (см. уравнение (1)). В свою очередь, переход от одного механизма диффузии к другому существенно влияет на величину  $D$ .

Поэтому целью настоящей работы является выяснение физического смысла взаимодействий газ-полимер и их влияния на величину коэффициента диффузии в рамках фрактальной модели процессов газопереноса [2].

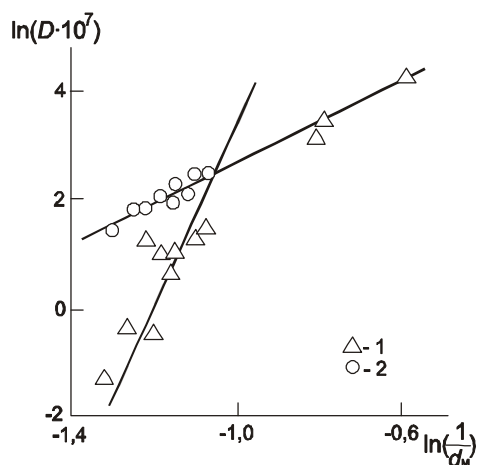
Использованы литературные значения экспериментально определенного коэффициента диффузии  $D$  для 12 газов пенетрантов в случае полиэтилена (ПЭ) со степенью кристалличности  $K=0,54$  [3]. Величины  $d_M$  приняты согласно данным этой же работы.

В рамках фрактальной модели процессов газопереноса величина  $D$  определяется согласно уравнению [2]:

$$D = D_0' f_c (d_h / d_M)^{2(D_n - d_s)/d_s}, \quad (1)$$

где  $D_0'$  — универсальная константа, равная  $3,8 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $f_c$  — относительный свободный объем,  $d_h$  — диаметр микрополости этого объема,  $d_s$  — спектральная размерность структуры, принятая для линейного ПЭ равной 1,0 [4].

Как следует из уравнения (1), построение графика  $D(1/d_M)$  в двойных логарифмических координатах должно



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от обратной величины диаметра молекулы газа-пенетранта  $d_M$  для ПЭ в двойных логарифмических координатах. 1 — экспериментальные данные [3]; 2 — расчет по уравнению (1) с  $d_f=2,80$  и  $d_h=7,45$  Å

дать прямую линию с наклоном  $\Delta$ , равным показателю  $2(D_n - d_s)/d_s$ . Действительно, такая зависимость линейна, как показано на рис. 1, но распадается на два линейных участка: с малым наклоном ( $\Delta = 3,8$ ) для  $d_M < 2,92$  Å и с большим наклоном ( $\Delta = 15$ ) для  $d_M > 2,92$  Å. Как отмечалось выше, это изменение  $\Delta$  указывает на переход от структурного к молекулярному механизму диффузии при  $d_M = 2,92$  Å. Линейность этих участков позволяет определить величины  $D_n$  и  $d_h$  для них. В случае структурного механизма  $D_n = d_f = 2,8$  и  $d_h = 7,45$  Å, а в случае молекулярного механизма —  $D_n = D_f = 8,5$  и  $d_h = 4,41$  Å. Таким образом, в уравнении (1) используется эффективная величина  $d_h$  ( $d_h^{эф}$ ), разная для указанных выше механизмов диффузии.

Рассмотрим физический смысл изменения величины  $d_h^{эф}$ , которая, как отмечалось выше, определяется наличием или отсутствием взаимодействий молекулы газа-пенетранта со стенками микрополости свободного объема. Как указывалось ранее [5, 6], представление микрополости свободного объема в виде трехмерной сферы с гладкими стенками является неадекватным упрощением. В реальных полимерах стенки такой микрополости представляют собой поверхности сегментов макромолекул, колеблющихся вокруг своего положения равновесия (молекулярная подвижность). Для малых  $d_M$  (примерно меньше  $0,6d_h$ ) эти колебания не важны, поскольку диффузия протекает по кнудсеновскому механизму, и в качестве  $d_h^{эф}$  принимается наибольший диаметр микрополости, равный для ПЭ 7,45 Å. Для достаточно больших молекул газа-пенетранта (при  $d_h/d_M < 1,70$ ) эти молекулы вступают в контакт с колеблющимися стенками микрополости, что уменьшает эффективную величину  $d_h$  на удвоенную амплитуду

$l$  этих колебаний. В этом случае в рамках фрактального анализа величина  $l$  трактуется как единственный линейный масштаб, определяющий расстояние взаимопроникновения молекулы газа в стенку микрополости свободного объема. Такое представление позволяет использовать следующее уравнение [7]:

$$l = a \left( \frac{r_h}{a} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (2)$$

где  $a$  — нижний линейный масштаб фрактального поведения,  $r_h$  — радиус микрополости свободного объема,  $d$  — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае  $d=3$ ),  $d_n$  — фрактальная размерность поверхности микрополости.

В качестве  $a$  следует принять длину скелетной связи полимерной цепи  $l_0$ , поскольку при  $a < l_0$  полимерная цепь теряет свою индивидуальность [8] (для ПЭ  $l_0 = 1,54 \text{ \AA}$  [9]). Далее мы приняли  $d_n = 2,5$  в качестве оценки, учитывая неровную поверхность реального полимерного сегмента, которая более шероховата, чем гладкая плоскость, для которой  $d_n = 2,0$ . В этом случае расстояние взаимопроникновения  $l = \Delta d_h / 2$  для  $d_h = 4,41 \text{ \AA}$  равно для ПЭ  $\sim 1,74 \text{ \AA}$  или  $\Delta d_h = 3,48 \text{ \AA}$ . Затем, вычитая из величины  $d_h = 7,45 \text{ \AA}$  на участке с малым  $\Delta$  величину  $\Delta d_h$ , получим  $d_h^{\text{эф}} = 3,97 \text{ \AA}$ , что примерно соответствует эффективному диаметру микрополости  $d_h^{\text{эф}} = 4,41 \text{ \AA}$  на участке действия молекулярного механизма, т.е. при наличии взаимодействий газ-полимер.

Отметим одну интересную особенность эффективной величины  $d_h$ . Диаметр микрополости свободного объема можно оценить несколькими способами. Так, фрактальная модель свободного объема дает следующее уравнение для определения объема микрополости свободного объема  $V_h$  [6]:

$$V_h = K^{-3} \varepsilon^{-6/d_f}, \quad (3)$$

где параметр  $\varepsilon$  определяется так [6]:

$$\varepsilon = \frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}}, \quad (4)$$

где  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления полимера (для ПЭ  $T_{\text{пл}} = 403 \text{ K}$  [10]),  $T$  — температура испытаний, равная  $293 \text{ K}$ .

Такой метод расчета дает  $V_h = 102 \text{ \AA}^3$  и, рассматривая микрополость свободного объема как трехмерную сферу, получим  $d_h = 5,80 \text{ \AA}$ . Второй метод использует данные позитронной спектроскопии согласно уравнению [2]:

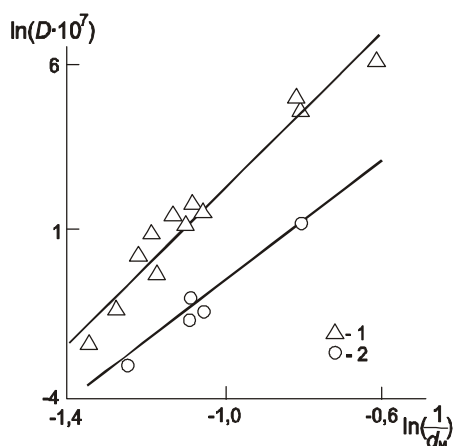
$$\tau_3 = 7,8V_h + 1,29, \quad (5)$$

где  $\tau_3$  — время жизни орто-позитрония в нс, а величина  $V_h$  в этом случае дается в  $\text{нм}^3$ .

Для ПЭ  $\tau_3 \approx 2,15 \text{ нс}$  [11],  $V_h = 110 \text{ \AA}^3$  и  $d_h = 5,94 \text{ \AA}$ . Указанная выше особенность  $d_h^{\text{эф}}$  заключается в том, что средняя величина этого параметра для двух участков зависимости  $D(1/d_M)$ , показанной на рис. 1, равна  $5,93 \text{ \AA}$ , т.е. соответствует величине  $d_h$ , определяемой расчетным или экспериментальным методом. Изменение определенной таким образом величины  $d_h$  в ту или иную

сторону, т.е.  $d_h^{\text{эф}} = d_h \pm \Delta d_h$ , определяется наличием (знак -) или отсутствием (знак +) взаимодействий газ-полимер.

Аналогичные результаты получены и для других полимеров. Для поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и поликарбоната (ПК) были построены



**Рис. 2.** Зависимости коэффициента диффузии  $D$  от обратной величины диаметра молекулы газа-пенетранта  $d_M$  в двойных логарифмических координатах для ПВТМС (1) и ПК (2)

ПВТМС и ПК, близки к оценке  $d_h^{\text{эф}}$  по графикам на рис. 2: 3,52 и 2,88 Å, соответственно.

Изменение механизма диффузии от структурного к молекулярному существенно снижает величину  $D$ . Чтобы продемонстрировать этот факт, мы рассчитали величину  $D$  по уравнению (1) при  $D_n = d_f = 2,80$  и  $d_h = 7,45$  Å для  $d_M > 2,92$  Å. Результаты расчета, приведенные на рис. 1, как и следовало ожидать, ложатся на продолжение линейного участка с малым  $\Delta$ . При этом рассчитанные величины  $D$  в 3–7 раз выше полученных экспериментально [3].

Таким образом, предложенная фрактальная трактовка позволяет выяснить физический смысл взаимодействий газ-полимер в процессе диффузии. Показано существенное влияние этих взаимодействий на процессы диффузии в полимерных мембранах. Предложенная фрактальная модель микрополостей свободного объема позволяет количественное описание такого влияния. Для полиэтилена появление взаимодействий газ-полимер при диаметрах молекул газа-пенетранта выше критического приводит к значительному снижению коэффициента диффузии.

### Литература

1. Козлов Г.В., Афаунов В.В., Машуков Н.И., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ газопроницаемости полиэтиленов // Докл. НАН Украины, 2000. — № 10. — С. 140–145.
2. Kozlov G.V., Zaikov G.E. The dependence of diffusive characteristics from the size of penetrant molecules and structure for polyethylenes. In book: Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites. Ed. Kozlov G., Zaikov G., Novikov V. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2003. — P. 107–112.
3. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. Корреляционный анализ параметров газопроницаемости полимеров // Высокмолек. соед. А, 1984. — Т. 26. — № 7. — С. 1498–1505.
4. Alexander S., Orbach R. Density of states on fractals: "fractons" // J. Phys. Lettr. (Paris), 1982. — V. 43. — № 17. — P. L625–L631.

5. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. Fractal characteristics of microvoids of fluctuation free volume in polyethylene // Russian Polymer News, 2001. — V. 6. — № 4. — P. 39–42.
6. Kozlov G.V., Zaikov G.E. The interrelation of fluctuation free volume and structure for polymer's amorphous state. In book: Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites. Ed. Kozlov G., Zaikov G., Novikov V. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2003. — P. 141–178.
7. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // Phys. Rev. A, 1984. — V. 29. — № 12. — P. 1609–1611.
8. Новиков В.У., Козлов Г.В. Фрактальный анализ макромолекул // Успехи химии, 2000. — Т. 69. — № 4. — С. 378–399.
9. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rod like polymers // Macromolecules, 1983. — V. 16. — № 9. — P. 1722–1728.
10. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластиков. — Л.: Химия, 1983. — 288 с.
11. Lin D., Wang S.J. Structural transitions of polyethylene studied by positron annihilation // J. Phys.: Condensed Matter, 1992. — V. 4. — № 16. — P. 3331–3336.
12. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. — М.: Химия, 1980. — 232 с.
13. Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шанторович В.П., Ямпольский Ю.П. Изучение методом фннигиляции позитронов микроструктуры полимеров и ее связь с их диффузионными свойствами // Высокомолек. соед. А, 1987. — Т. 29. — № 1. — С. 192–197.

О Козлов Г.В., Буря А.И., Чайка Л.В., 2008

УДК 621.794.42:546.56

Егорова Л. М. \*, Ларин В. И. \*\*, Хоботова Э. Б. \*, Даценко В. В. \*,  
Добрян М. А. \*\*, Краснопёрова А. П. \*\* (\*Харьковский национальный  
автомобильно-дорожный университет; \*\*Харьковский национальный университет  
им. В.Н. Каразина)

### ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ $Fe^{3+}$ В СЛОЕ $CuCl$ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

*Изучен процесс граничной диффузии гетерокатионов в поверхностный слой  $CuCl$  на меди. Показаны отличия свойств слоев  $CuCl$  в зависимости от внедрения ионов меди(II) и железа(III).*

Процесс размерного травления меди в хлоридсодержащих растворах сопровождается солевым и оксидным пассивированием поверхности металла. Преобладание определенных соединений зависит от состава травильного раствора. В работах [1–4] нами показано, что основными пассивирующими поверхность меди соединениями являются  $CuCl$ ,  $Cu_2O$  в кислых растворах,  $CuCl_2$  и  $CuCl$ ,  $Cu_2O$  и  $CuCl_2 \cdot 3 Cu(OH)_2$  — в медноаммиачных растворах. Во времени и при анодной поляризации возможны изменения структуры поверхностных соединений: их уплотнение или разрыхление. Помимо этого, при образовании пленки  $CuCl$  возможен захват присутствующих в растворе катионов ( $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ ), а так же их диффузия в твердофазный слой. Так, по свидетельству исследователей [5], в пленке  $Cu_2O$  всегда имеется некоторое количество ионов меди(II). Внедрившиеся катионы могут существенно изменить свойства поверхностных слоев, например, усилить полупроводниковые свойства  $CuCl$  — полупроводника  $n$ -типа [6, 7]. Атомы примесей с валентностью на единицу больше валентности атомов основного вещества являются донорами, а с меньшей валентностью — акцепторами электронов. Данное правило [8] справедливо для катионов полупроводников с ионным характером